

RIVM rapport 771402 027

**Onderzoek naar de uitloging van fenol en
cresolen middels de kolom- en cascadeproef**

M.H. Broekman, A.I.M. van de Beek en
E.G. van der Velde

April 2001

met dank aan :
A. Orbons (IWACO)

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer Directie Bodem in het kader van project 771402, onderzoeksplan 771402-96/01/00.

This investigation has been performed in order and for the account of the Directorate-General for environmental Protection, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment within the framework of project 771402.

ABSTRACT

Within the framework of the Terms of Reference Plan for normalization commission 39011 on “Leaching characteristics of building and waste materials”, the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) is developing a set of leaching tests for various organic compounds. Laboratory investigations were performed for leaching tests of phenol and methylphenols (cresols) to assess the practical feasibility of the experimental set-up, the level of emissions and the reproducibility of the experiments. Additional experiments were performed to investigate the losses of phenols during the test. Leaching tests for phenols, based on Dutch pre-NVN 7344 and 7350, were performed on four different soils. The materials contained high levels of contaminants to ensure detectable leached quantities. With reference to the performance, the methods could be applied for phenols as well. In three of the soils, a high emission could be observed, especially in the first fractions of the eluates. For one soil, no leaching was found at all. Apparently, the phenols were not available as a result of an unknown characteristic element in that specific soil. The levels of emission from the (highly contaminated) materials were high in the range from 30 to 60 % relative to the soil concentrations. Levels were higher than earlier was found for PCBs and EOX, probably as a result of the higher water solubility of the phenols. Standard deviations (n=2) were good for most leaching test (2 - 20 %).

INHOUD

SAMENVATTING	4
1. INLEIDING	6
1.1. Achtergrond	6
1.2. Opzet van het onderzoek	7
2. MATERIAAL EN METHODEN	8
2.1. Chemicaliën	8
2.2. Kolom- en filtratieonderdelen	8
2.3. Monster materialen	8
2.3.1 Spiking van referentie grondmonsters	10
2.4. Kolom- en cascadeproef	10
2.5. Analysemethode van fenolen in eluaten	11
2.6. Gehaltebepaling in vaste materialen	12
3. ONDERZOEK NAAR VERLIEZEN VAN FENOLEN	13
3.1. Uitvoering	13
3.1.1 Vervluchtiging en adsorptie aan de glaswand	13
3.1.2 Adsorptie aan kolom- en filtratie onderdelen	14
3.2. Resultaten	14
3.2.1 Vervluchtiging en adsorptie aan de glaswand	14
3.2.2 Adsorptie aan kolom- en filtratie onderdelen	15
4. MATERIALENONDERZOEK	17
4.1. Emissies bij kolom- en cascadeproef	17
4.2. Karakterisering van het uitlooggedrag	19
4.3. Massabalans fenolen in kolomproeven en mogelijke afbraak	21
5. DISCUSSIE EN CONCLUSIES	24
LITERATUUR	26
Bijlage 1. Verzendlijst	27
Bijlage 2. Lijst met afkortingen en synoniemen	28
Bijlage 3. Tabellen uitloogproeven	29

SAMENVATTING

In het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen' (TSP), is onderzoek uitgevoerd ten behoeve van de uitloogproeven voor fenol en cresolen (methylfenolen).

Uitloogproeven voor fenolen, gebaseerd op de ontwerpnormen 7344 en 7350 (kolom- en cascadeproeven voor PAK's, PCB's en EOX), zijn in tweevoud uitgevoerd op een viertal verschillende grondmonsters. Dit betrof in alle gevallen grondmonsters, omdat in de praktijk geen andere bouw- en afvalstoffen met fenolen-verontreiniging beschikbaar waren. Voor de onderzochte materialen is gekozen voor een hoog gehalte van de te onderzoeken contaminanten, omdat hierdoor gewaarborgd is, dat in de eluaten van de uitloogproeven voldoende hoge concentraties gemeten kunnen worden.

Het doel van de werkzaamheden was gelegen in het vaststellen van de praktische uitvoerbaarheid van de proef, het niveau van de emissies en de herhaalbaarheid van de proef. Hieraan voorafgaand is onderzoek gedaan naar mogelijke verliezen van fenolen tijdens de uitloogproeven.

Op basis van de uitkomsten van de experimenten zijn onderstaande conclusies getrokken.

Uitvoering van de proeven

In technisch opzicht blijken de ontwerpvoornormen praktisch uitvoerbaar. Het vooronderzoek naar het verliezen van fenolen aan onderdelen of gebruikte materialen van de proefopstellingen tijdens de uitvoering van de uitloogproeven, gaf aan dat er geen verliezen optreden, zodat de bovenstaande normen zonder verdere aanpassingen gevolgd zijn. Het verlies van de fenolen, dat tijdens het materialenonderzoek op basis van de massabalans is geconstateerd, geeft wel aanleiding tot een aanpassing van de methodiek, met name in de opvang en conservering (koeling) van de verschillende frakties.

Omvang van de emissies

De emissies van de fenolen, die bepaald zijn met de kolomproef, liggen voor de verschillende component-materiaal combinaties ten opzichte van de uitgangskoncentraties in de materialen in een gebied tussen 30 en 60%. Voor de cascadeproef liggen deze waarden gelijk of hoger tot 80-90%. De gevonden waarden zijn veel hoger dan die in voorafgaand RIVM onderzoek betreffende de stofgroepen PCB's en EOX zijn vastgesteld, waarbij emissies gevonden werden van resp. 0.01 en 3-13 % voor de kolomproeven en resp. 0.4-1.7 en 16-36 voor cascadeproeven. Tevens blijken de fenolen steeds snel, in de eerste fraktie(s) uit te logen in gronden waarin deze op basis van de (grond)eigenschappen redelijk beschikbaar zijn. Dit kan waarschijnlijk grotendeels verklaard worden uit de hogere wateroplosbaarheid van de fenolen.

De relatieve standaarddeviaties (RSD) van de in tweevoud uitgevoerde kolom- en cascadeproeven waren over het algemeen goed (2 - 20 %), met uitzondering van een gespiked grond waarbij de RSD's opliepen tot 50 %.

Uitloging van fenolen

Er zijn onvoldoende materialen onderzocht om een algemene uitspraak te kunnen doen over de uitloging van fenolen. Enerzijds was een gedeelte van het materiaal gespiked en anderzijds was het gedrag van de fenolen bij de uitloging verschillend. Bij drie van de vier uitloogproeven trad een zeer forse uitloging op en bij één materiaal in het geheel niet. De parameter, die hieraan ten grondslag ligt is op dit moment niet bekend; hierbij kan gedacht worden aan pH, speciatie, organisch stof gehalte, ouderdom van de verontreiniging enz. In ieder geval lijkt het niet bepaald te worden door de kolomproef.

Er zijn sterke aanwijzingen uit de opgestelde massabalansen dat de fenolen in de onderzochte materialen tijdens de uitloging verdwijnen. Gezien het feit dat de uitloging bij de meeste proeven al in de eerste fracties plaatsvindt, zou het effect op de totale emissie relatief beperkt kunnen blijven

Vraag die hierbij gesteld kan worden is of de kolomproef als gevolg daarvan de meest geschikte methode is om bouwstoffen die verontreinigd zijn met fenolen op 'herbruikbaarheid' in het kader van het bouwstoffenbesluit met uitloogproeven te onderzoeken.

Op basis van deze resultaten kan voor de kolom- en cascadeproef worden aangesloten bij de ontwerpvoornormen 7344 en 7350 voor PAK's, PCB's en EOX, met de beperking dat de eluaten gekoeld worden opgevangen of dat bij de hogere L/S waarden de eluaten in porties gekoeld opgeslagen en vervolgens weer samengevoegd worden. Daarnaast dient opgemerkt te worden dat het voorkomen van met fenolen verontreinigde materialen zeer beperkt is.

1. INLEIDING

1.1 Achtergrond

In het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van Bouw- en afvalstoffen' (TSP) voert het RIVM het project 'Uitloging van organische componenten' uit [1]. Het doel van het project is het ontwikkelen van een set van uitloogproeven voor organische componenten. Binnen de grote verscheidenheid aan organische componenten met betrekking tot polariteit en vluchtigheid is destijds de keuze gemaakt uitloogproeven voor de volgende groepen te ontwikkelen:

- PAK's
- PCB's, OCB's, EOX
- minerale olie
- vluchtige organische stoffen, waaronder BTEX
- fenolen

Het einddoel van het project 'Uitloging van organische componenten' is het beschikbaar krijgen van ontwerp NEN(NVN)-voorschriften voor standaard uitloogproeven op de bovengenoemde stofgroepen. Een belangrijke randvoorwaarde voor het onderzoek is dat de te ontwikkelen uitloogproeven bruikbaar moeten zijn om in de praktijk materialen te toetsen aan de (nog op te stellen) normen van het Bouwstoffenbesluit. Het is dan ook noodzakelijk dat de uitloogproeven op routinematige basis uitvoerbaar zijn in commerciële productie laboratoria.

Om tot deze voorschriften te komen wordt het volgende traject afgelegd:

- 1) ontwikkeling van een geschikte analysemethode voor eluaten,
- 2) ontwikkeling van uitloogproeven te weten de kolomproef, cascadeproef en diffusieproef,
- 3) materialenonderzoek en
- 4) beperkt rondzendonderzoek.

Het vanaf 1990 lopende project heeft voor de PAK's, PCB's en EOX inmiddels geresulteerd in de ontwerpvoornormen 7344 en 7350 voor de uitvoering van kolom- en cascadeproeven voor de stofgroepen PAK's, PCB's en EOX [2-5]. Deze normen beschrijven de uitvoering van de kolomproef en de cascadeproef voor korrelvormige materialen. De resultaten van het onderzoek naar de uitvoering van diffusieproeven zijn ook middels RIVM rapportages gepubliceerd [6, 7].

De ontwikkeling van uitloogproeven voor de stofgroepen minerale olie en BTEX bleek met de huidige kennis en techniek op basis van zowel literatuur - als experimenteel onderzoek niet haalbaar [8, 9].

Binnen het kader van het project 'Uitloging van organische componenten' zijn de fenolen de laatste in het rijtje stofgroepen die door het RIVM zal worden onderzocht, omdat voor deze stofgroep in eerste instantie geen geschikte analysemethode beschikbaar was. Tegelijkertijd met dit rapport, zal een RIVM rapport verschijnen waarin een nieuwe analysemethode voor de bepaling van fenol en cresolen in waterige monsters beschreven wordt [10].

1.2 Opzet van het onderzoek

Kolom- en cascadeproef volgens ontwerpvoornormen 7344 en 7350

Het doel van dit onderzoek is om de ontwerpvoornormen 7344 en 7350, kolom- resp. cascadeproeven voor PAK's, PCB's en EOX, op geschiktheid te toetsen voor het bepalen van het uitlooggedrag van de fenolen. Fenolen onderscheiden zich van veel andere organische componenten, doordat ze goed oplosbaar zijn in water en niet vluchtig, ondanks het feit dat de stoffen op basis van de Henry constante wel als vluchtig getypeerd worden. Op grond van deze stofkenmerken is de verwachting dat de normen zonder ingrijpende wijzigingen geschikt zullen zijn voor het bepalen van het uitlooggedrag van de fenolen.

Teneinde een beoordeling van de geschiktheid te kunnen geven, zal op basis van praktisch onderzoek aan de hand van massabalansen gekeken worden naar het optreden van verlies van fenolen ten gevolge van:

1. adsorptie aan gebruikte materialen en/of onderdelen tijdens de kolom- en cascadeproef;
2. vervluchtiging tijdens de behandeling van het monster en/of de eluaten;
3. ontleding onder invloed van microbiologische activiteit, licht of andere processen.

Materiaalonderzoek

Kolom- en cascadeproeven zullen worden uitgevoerd op een aantal met fenolen verontreinigde praktijkmonsters. Dit betreft in alle gevallen grondmonsters, omdat in de praktijk geen andere bouw- of afvalstoffen met fenolen-verontreiniging beschikbaar was. Alle grondmonsters zijn op natuurlijke wijze met relatief hoge gehalten fenolen verontreinigd, danwel gespiked, om hiermee te kunnen waarborgen dat in dit ontwikkelingsonderzoek voldoende hoge gehalten in de eluaten gemeten kunnen worden.

Een viertal grondmonsters is onderzocht door middel van de kolom- en cascadeproef. Het doel van dit onderzoek is gelegen in het vaststellen van:

1. de praktische uitvoerbaarheid van de uitloogproeven. Aan dit criterium zal voldaan worden indien op basis van het onderzoek naar de aspecten in het hierboven genoemde deel geen grote wijzigingen noodzakelijk zijn.
2. de omvang van de emissies uit de onderzochte materialen.
3. de herhaalbaarheid van de proeven.

2. MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Chemicaliën

Ter voorkoming van verontreinigingen welke bij de analyses een negatieve invloed zouden kunnen uitoefenen op de kwaliteit van de analyse en de interpretatie van de onderzoeksgegevens, zijn chemicaliën van analytisch zuivere kwaliteit gebruikt.

Voor de bereiding van standaardoplossingen is uitgegaan van commercieel verkrijgbare standaardstoffen van nagenoeg 100% zuiverheid. Deze stoffen zijn als extra kwaliteitsborging met infraroodspectrometrie gecontroleerd op identiteit en zuiverheid.

2.2 Kolom- en filtratieonderdelen

Voor het onderzoek naar het adsorptiegedrag van fenolen zijn de hiernavolgende onderdelen onderzocht.

glazen vacüumfiltratieapparaat

- a) 0.45 µm geregenereerd cellulose membraanfilter, 100 mm (S&S RC-55)
- b) glasvezel voorfilter, 80 mm, (S&S GF-92)
- c) glazen frit, 100 mm (S&S)

Kolomproefopstelling

- d) glaswolfILTER, 50 mm, superfijn (Rhenova)
- e) KEL-F* ringen, 43 mm en 48 mm, (Peter Groenendijk b.v.)
- f) 1.0 m tefzel*-effluentslangetje, 0.8 mm inwendige diameter (Pharmacia Biotech Benelux)
- g) glaswand van de opvangfles (na 1 en 10 dagen contacttijd)

* Tefzel en KEL-F zijn teflon-achtige materialen

2.3 Monster materialen

Voor het materialenonderzoek zijn in totaal acht praktijkmaterialen beschikbaar gekomen. In het algemeen betreffen het monsters die op grond van meegeleverde analyserapporten hoge concentraties van de individuele fenolen bevatten. Deze materialen zijn door het RIVM opnieuw onderzocht op de samenstelling van fenolen teneinde te kunnen beoordelen welke materialen voldoende geschikt zijn uit te logen middels de kolom- en cascadeproef. Vanwege het ontbreken van een NEN-norm voor de bepaling van fenolen in bouw- en afvalstoffen is in hoofdstuk 2.6 beschreven op welke wijze de gehaltesbepaling is uitgevoerd. In tabel 2.1 is een overzicht gegeven van de onderzochte materialen en het gevonden gehalte van de fenolen.

Tabel 2.1 Concentratie van fenolen in praktijkmaterialen (in mg/kg d.s.).

nr.	materiaal	fenol	o-cresol	m-cresol	p-cresol
1	grond (Amersfoort)	< 0.06	< 0.04	< 0.01	< 0.03
2	grond (Engeland)	3.2	4.2	5.1	2.9
3	zandgrond	0.55	0.81	0.82	0.69
4	kleigrond	< 0.06	< 0.04	< 0.01	< 0.03
5	grond SP105 (NMI)	< 0.06	< 0.04	< 0.01	< 0.03
6	grond S0051 (NMI)	< 0.06	< 0.04	< 0.01	< 0.03
7	zandig materiaal A	38.2	< 0.04	< 0.01	< 0.03
8	zandig materiaal B	5.48	1.61	0.45	0.58

Door het ontbreken van praktijkgrondmonsters met een hoge ‘natuurlijke’ verontreiniging was het noodzakelijk grondmaterialen te spiken. Hiertoe is een grondmonster, mbt. een veelvoorkomend achtergrond-, lutum - en humusgehalte, genomen uit de omgeving tussen Amersfoort en Leusden. Dit monster is in tabel 2.1 aangeduid als materiaal 1. In paragraaf 2.3.1. is beschreven op welke twee manieren dit materiaal met een bekende hoeveelheid fenolen gespiked is. Ook de voorbehandeling van het materiaal en de behandeling tussen het moment van spiken en de start van de uitloogproeven is verschillend geweest.

Vanuit een locatie in Engeland is via bemiddeling van het ingenieursbureau IWACO een partij verontreinigde zandgrond beschikbaar gekomen waarin op basis van het RIVM samenstellingsonderzoek voldoende hoge concentraties van de vier fenolen zijn aangetoond. Dit materiaal is geschikt bevonden voor het doel van het onderzoek. De resultaten staan onder materiaal 2 in tabel 2.1 weergegeven.

Van een tweetal verontreinigde grondmaterialen afkomstig van het NMI (grond SP105 en S0051), te weten materiaal 5 en 6 uit tabel 2.1, bleek het gehalte fenolen na een bewaartijd van drie jaren te zijn afgenomen naar achtergrond niveau, zodat deze materialen ongeschikt waren voor het vervolgonderzoek.

Verder waren nog twee zandige materialen (code A en B) beschikbaar (materialen 7 en 8 uit de tabel 2.1). Op basis van het RIVM-samenstellingsonderzoek bleken de gevonden concentraties van de fenolen in overeenstemming met de bij de materialen meegeleverde analyserapporten. Voor de uitvoering van de uitloogproeven is een keuze gemaakt voor zandig materiaal B, vanwege de aanwezigheid van voldoende hoge concentraties van alle vier de te onderzoeken fenolen.

Uit het overzicht zijn drie materialen, te weten nummer 1, 2 en 8 geselecteerd voor de uitvoering van het materialenonderzoek.

2.3.1 Spiking van referentie grondmonsters

Het referentie grondmonster uit Amersfoort (nr. 1 uit tabel 2.1) is op twee verschillende manieren gespiked met fenolen, om hiermee bestaande aanwijzingen te toetsen dat de fenolen onder invloed van microbiologische activiteit kunnen afbreken.

- Het eerste gedeelte is na de gebruikelijke voorbehandeling zoals zeven (over 4 mm maaswijdte), homogeniseren en verdelen per uit te logen deelmonster van 1 kg geaddeerd met een standaardmengsel van fenolen in 24 ml aceton tot een concentratie van circa 200 mg/kg (d.s.) per component. Na de additie zijn na 2 dagen van rijpen, waarbij circa 1 kg materiaal in tweevoud in bruine glazen potten bij kamertemperatuur wordt bewaard, de uitloogproeven gestart.
- Het tweede gedeelte van het materiaal is vóór het moment van spiken bij LVM gedurende 0.5 uur met radioactieve gamma-straling behandeld. Op deze wijze wordt de microbiologische activiteit in de grond volledig vernietigd, maar blijft fysisch / chemische samenstelling nagenoeg ongemoeid.
De toevoeging van de fenolen is vervolgens met een standaardoplossing van de componenten in water aan het materiaal uitgevoerd tot een concentratie van circa 50 mg/kg (d.s.) per component. In dit tweede geval is water gebruikt als oplosmiddel voor de spike-standaardoplossing opdat het te onderzoeken materiaal zo min mogelijk veranderd wordt door gebruik van organisch oplosmiddel. Het materiaal is gedurende een periode van drie dagen gerijpt, waarna de uitloogproeven zijn gestart.

2.4 **Kolom- en cascadeproef**

De kolomproeven en de cascadeproeven zijn uitgevoerd conform de ontwerpvoornormen 7344 respectievelijk 7350.

Voor beide proeven is kenmerkend dat de uitloging wordt gerealiseerd door het in beweging brengen van het uitloogmedium. Bij de kolomproef gebeurt dat door met salpeterzuur aangezuurd schoon water (pH=4) met een debiet van 20 ml/uur van onder naar boven door circa 1 kilogram korrelvormige materiaal te pompen. Van bovenaf wordt het eluaat vervolgens in zes fracties opgevangen, gefiltreerd en geanalyseerd. De cumulatieve emissie wordt bepaald tot een L/S (liquid/solid) verhouding van 10. Dit impliceert dat de kolomproef onder de gegeven loopsnelheid van een 0.5 L/S per dag een doorlooptijd van circa 3 weken heeft.

Bij de cascadeproef wordt het korrelvormige materiaal vijfmaal met een vast volume met salpeterzuur aangezuurd schoon water (pH=4) overeenkomend met een L/S verhouding van 20 gedurende 23 uren geschud. Na elke schudstap wordt het eluaat gefiltreerd en geanalyseerd. De cascadeproef heeft dus een doorlooptijd van 5 mandagen. De cumulatieve emissie wordt met deze proef tot een L/S verhouding van 100 bepaald.

Met deze normen wordt de cumulatieve emissie (in µg/kg (droge stof)) van de te onderzoeken stoffen bepaald als functie van de L/S verhouding (in l/kg (droge stof)), welke een maat is

voor de tijdsafhankelijkheid van de uitloging. Dit is van belang om de emissie naar praktijksituaties over een periode van 10 tot 50 jaren te kunnen extrapoleren.

2.5 Analysemethode van fenolen in eluaten

De bepaling van de gehalten van fenol, ortho-, meta- en paracresol in de waterige oplossingen en eluaten is verricht volgens de nieuwe RIVM-analysemethode [10].

De extractie en on-column derivatisering van fenolen in watermonsters wordt als volgt uitgevoerd. 100 ml gefiltreerd (0.45 µm) watermonster wordt, na toevoeging van één of meerdere interne standaardstoffen en 0.6 gram natriumchloride, aangezuurd to pH <2 met HNO₃. Een styreendivinybenzeen polymeer (SDB-1) SPE-kolommetje wordt geconditioneerd door 2 ml milliQ-water ca. 1 minuut in te laten trekken en vervolgens 2 * 2 ml methanol, 2 ml milliQ-water en 2 ml aangezuurd milliQ-water (pH<2) over de kolom te brengen. Het watermonster wordt geëxtraheerd over het SPE-kolommetje met een flow van ca. 10 ml/min (onderdruk ca 75 mbar). De kolom wordt na de extractie met ca. 2 * 2 ml aangezuurde (pH = 2) schone wateroplossing gewassen en daarna gedroogd door nog ca. 1 minuut vacüüm te zuigen en 5 minuten stikstof door het kolommetje te leiden. (Eventueel kan het SPE kolommetje vooraf gedurende 10 minuten bij 7500*g gecentrifugeerd worden). Bovenop het adsorbens van het kolommetje wordt *eerst* 150 mg NaOH poeder en vervolgens 75 mg tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat als fase transfer katalysator gebracht. Vervolgens worden de geadsorbeerde fenolen *druppelsgewijs* met ca. 10 ml hexaan waarin het derivatiseringsreagens, acetylchloride, is opgelost (5 % V/V) gederiviseerd en geëluëerd. Het extract wordt opgevangen in een gecalibreerde 15 ml indampbuis, waarna op een waterbad wordt ingedampt tot een eindvolume van ca. 2.0 ml. Aan het eindextract wordt 100 µl injectiestandaard oplossing (3,5-dimethylfenylacetaat 800 µg/ml in hexaan) toegevoegd.

De fenylacetaten worden geanalyseerd met behulp van GC-FID, voorzien van een cold on-column injectietechniek en dataverwerkingstation HP-CHEM. De chromatografie is uitgevoerd met een Ultra-1 kolom (50 m * 0.32 mm; df = 0.52 µm), gekoppeld aan een retention gap van 1 meter met een inwendige diameter van 0.53 mm.

2.0 µl extract wordt on-column na toevoeging van een injectie standaard geanalyseerd met GC-FID; FID temperatuur van 250° C. De data-acquisitie en -verwerking is uitgevoerd met het analysepakket HP-CHEM en het lineaire regressie softwarepakket Calwer [7].

De fenylacetaten worden gekwantificeerd ten opzichte van externe werkstandaardoplossingen van fenylacetaten in hexaan op verschillende concentratieniveaus (procedure ijklijn). De kwantificering is gebaseerd op de interne standaardmethode.

De gehalten van de fenolen in de wateroplossingen, welke zijn gebruikt voor het onderzoek naar de massabalans, zijn bepaald op basis van de analyse van een wateroplossing met een bekende concentratie fenolen van hetzelfde niveau. Op deze wijze wordt automatisch gecorrigeerd voor eventueel verlies van de analyten in enig stadium van de analyseprocedure.

Bij de validatie zijn de volgende prestatiekenmerken gevonden. De terugvinding van de vier fenolen varieert van 79% voor o-cresol tot 91% voor p-cresol. Er bestaat geen concentratie afhankelijkheid van de fenolen over de concentratierange van 25 µg/l tot 25 mg/l en de methode is lineair in dit werkgebied. De cresolen geven bij de toepassing op drie verschillende matrices geen doorslag op een niveau van 25 mg/l en de doorslag is tot op een niveau van 25 mg/l gering (voor fenol is dit 12 % absoluut). De lange termijn reproduceerbaarheid van de methode ligt voor fenol, de cresolen en dimethylfenolen rond de 80 % met een standaard deviatie van 2 tot 6 %. Dit geldt zowel voor leidingwater, als bij toepassing van verschillende matrices. De aantoonbaarheidgrens ligt op 0.3 µg/l voor m-cresol tot 1.8 µg/l voor fenol bij analyse mbv. GC-FID.

De fenolen blijken tot 3 dagen houdbaar bij 20 °C zonder conservering; koeling tot 4 °C verlengt de houdbaarheid tot 7 dagen. Monsters welke geconserveerd zijn door de pH vooraf op pH12 of pH2 te brengen, blijken over een periode tot minstens 51 dagen goed houdbaar te zijn. In sommige gevallen blijkt de aanwezigheid van matrix in de eluaten de houdbaarheid te verbeteren.

Voor de analyse van fenolen in waterige eluaten van uitloogproeven is het dus van belang om deze zo snel mogelijk te koelen en vervolgens op te werken om afname van de fenolen te voorkomen.

Een volledige beschrijving van de werkwijze van het analysevoorschrift wordt in RIVM rapport 771402 026 weergegeven [10].

2.6 Gehaltebepaling in vaste materialen

Vanwege het ontbreken van een analysevoorschrift voor de bepaling van fenolen in bodem- en overige vaste stof materialen heeft het laboratorium een eigen methode toegepast. Deze is niet volledig gevalideerd maar wel voorzien van voldoende kwaliteitsborging om betrouwbare kwantitatieve uitspraken over de samenstelling te kunnen doen.

Circa 10 gram (op basis van droge stof) monster wordt in een 100 ml centrifugebuis tweemaal geëxtraheerd met 50 ml aceton op een schudmachine gedurende 30 minuten per extractiestap. Na de extractie wordt de suspensie gedurende 10 minuten bij circa 2500 toeren per minuut gecentrifugeerd. De bovenstaande extracten worden over watervrij natriumsulfaat afgescheiden en verzameld in een Kuderna Danish indamptoestel. Hieraan wordt 1.00 ml van een interne standaardmengsel van 3,4-dimethylfenol, 3,5-dimethylfenol en 2,5-dimethylfenol in aceton toegevoegd. Het extract wordt op een waterbad bij 100°C ingedampt tot circa 4 ml. Vervolgens wordt dit extract in circa 100 ml milliQ-water (pH = 11,5) opgelost waarna wordt vervolgd met de analysemethode voor de gehaltebepaling van fenolen in eluaten. Als controlemonster wordt circa 10 gram OECD grond met een toevoeging van een bekende concentratie fenolen in aceton op gelijke wijze opgewerkt.

3. ONDERZOEK NAAR VERLIEZEN VAN FENOLEN

De uitvoering van de kolom - en cascadeproef en de daaropvolgende behandeling van de eluaten bevat een aantal kritische stappen die aanleiding kunnen geven tot verlies van de fenolen. De verliezen kunnen worden veroorzaakt door adsorptie van de te onderzoeken stoffen aan gebruikte materialen van de meetopstelling, afbraak onder invloed van microbiologische activiteit, licht of ten gevolge van andere fysisch chemische processen en vervluchtiging van de fenolen naar de gasfase.

In dit experimentele onderzoek worden eventuele verliezen bepaald aan de hand van schone waterige oplossingen met een bekend gehalte van de te onderzoeken fenolen. De experimenten zijn zodanig uitgevoerd dat de te variëren parameters zoveel mogelijk overeenkomen met de omstandigheden tijdens de kritische stappen van de kolom- en cascadeproeven en de behandeling van de eluaten.

3.1 Uitvoering

De waterige oplossingen, waarmee het praktisch onderzoek is uitgevoerd, zijn gemaakt door 1.00 ml van een standaardoplossing van fenolen in aceton (200 µg/ml) bij een pH waarde van 11.5 aan 500 ml schoon water toe te voegen, waardoor de uitgangskoncentratie in het water op een niveau van 400 µg/l ligt. Verder is aan deze 500 ml water steeds 3 gram natriumchloride toegevoegd waarna het geheel met verdunde HNO₃-oplossing op een pH-waarde van 3 is gebracht.

Van alle waterige oplossingen is na afloop van de tests steeds 100 ml water in behandeling genomen en geanalyseerd volgens de beschreven analysemethode (zie hoofdstuk 2.5). Resultaten worden uitgedrukt als terugvindingspercentages ten opzichte van de ingezette hoeveelheden.

3.1.1 Vervluchtiging en adsorptie aan de glaswand

Voor de kwantificering van de vervluchtiging zijn acht 500 ml waterige oplossingen elk in een 500 ml glazen stoperlenmeyer gebracht in een gethermostateerde laboratoriumruimte bij een temperatuur van 20⁰ C. Vier oplossingen zijn bewaard gedurende 1 dag en de overige vier wateroplossingen gedurende 10 dagen, terwijl van elk setje van vier oplossingen er steeds twee wateroplossingen bewaard zijn in een erlenmeyer voorzien van een ingeslepen glazen stop (dit zijn de referentie wateroplossingen) en de overige twee in een erlenmeyer afgedekt met een aluminiumfolie voorzien van een gat ter grootte van een 0.5 cm².

Tevens is de adsorptie aan de glaswand onderzocht door de lege glazen erlenmeyers waarin de oplossingen zijn bewaard te spoelen met circa 50 ml aceton. Het acetoneextract is met behulp van Kuderna Danish indamptostellen voorgeconcentreerd tot circa 1.0 ml, waarna

vervolgens 100 ml schoon water met pH waarde 11.5 is toegevoegd en de monsters analoog aan de overige watermonsters geanalyseerd zijn.

Ter controle van de hierboven beschreven werkwijze is 50 ml van een acetonoplossing met een bekende concentratie aan fenolen op identieke wijze opgewerkt en geanalyseerd.

3.1.2 Adsorptie aan kolom- en filtratie onderdelen

Verschillende materialen, welke bij de uitvoering van de proeven in contact komen met het eluaat, zijn onderzocht op verliezen van fenolen ten gevolge van adsorptie. De onderzochte onderdelen zijn:

- a) effluent slangetje van tefzel
- b) glaswol filter
- c) KEL-F ringen
- d) glazen frit
- e) geregenereerd cellulose membraanfilter RC-55
- f) glasvezel voorfilter GF-92

In het onderzoek zijn per te onderzoeken onderdeel in tweevoud 500 ml waterige oplossingen met een bekende gehalte aan fenolen en één 500 ml waterige oplossing zonder fenolen (blanco) gemaakt. Het effluent slangetje is getest door de wateroplossingen met een gemiddelde flow van circa 20 ml / uur er doorheen te leiden volgens het principe van de communicerende vaten. Het glaswolfilter en de KEL-F ringen zijn elk in een glazen stopperlenmeyer, aangevuld met de wateroplossingen, gedurende 23 uren geschud. De glazen frit en het membraan - en glasvezelfilter zijn in een vacuümfiltratieapparaat geplaatst waarmee de wateroplossingen vervolgens onder lichte onderdruk zijn gefiltreerd.

Met uitzondering van het glasvezelfilter zijn alle onderdelen onderzocht op de aanwezigheid en/of afgifte van fenolen. Hiertoe zijn de onderdelen, nadat deze zijn gespoeld met schoon water, gespoeld of geëxtraheerd met circa 50 ml aceton. De acetonextracten zijn vervolgens op dezelfde wijze behandeld en geanalyseerd op het gehalte fenolen als die van de onderzochte glaswand in paragraaf 3.1.1. Om praktisch redenen kon het glasvezelfilter niet met aceton worden uitgeschud omdat het filter hierdoor uit elkaar zou vallen.

3.2 **Resultaten**

3.2.1 Vervluchting en adsorptie aan de glaswand

In tabel 3.1 staan de resultaten van het experiment naar de vervluchting van fenolen waarbij de wateroplossingen met bekende gehalten fenolen gedurende 1 en 10 dagen in open verbinding met de laboratoriumomgeving hebben gestaan. De getallen betreffen de gemiddelde terugvindingspercentages van de duplo's met de daarbij behorende relatieve

standaarddeviaties (RSD). Tevens zijn de geadsorbeerde fenolen op de glaswand van de stoperlenmeyer opgegeven als gemiddelde waarden (geen relatieve standaarddeviaties gezien de lage gehalten).

Tabel 3.1 Terugvindingspercentages (in % ± RSD) na 1 en 10 dagen bewaren bij 20 ° C (n=2).

component	terugvinding				adsorptie	
	1 dag referentie	1 dag open	10 dagen referentie	10 dagen open	glaswand	glaswand
fenol	109 ± 1.2	108 ± 0.7	97 ± 1.7	97 ± 4.0	3	4
o-cresol	123 ± 1.7	122 ± 0.9	111 ± 0.3	114 ± 0.2	3	5
m-cresol	103 ± 0.8	103 ± 0.0	114 ± 0.2	100 ± 0.3	0	0
p-cresol	102 ± 0.2	103 ± 0.3	99 ± 0.8	94 ± 0.1	0	0

Op basis van de terugvindingspercentages kan geconcludeerd worden dat er geen verlies van fenolen is opgetreden ten gevolge van vervluchtiging. Ook treedt er geen of nauwelijks adsorptie van de fenolen aan de glaswand op. Op basis hiervan kan tevens worden geconcludeerd dat er - in schoon water - geen ontleding van de analyten heeft plaatsgevonden.

3.2.2 Adsorptie aan kolom - en filtratie onderdelen

Een overzicht van het onderzoek naar het adsorptiegedrag van fenolen aan de diverse kolom - en filtratie onderdelen is in tabel 3.2 en 3.3 weergegeven. Hierin zijn zowel de gemiddelde terugvindingspercentages van de waterige oplossingen met de daarbij behorende relatieve standaarddeviaties opgegeven alsook de gemiddelde adsorptie aan deze onderdelen gedurende de proef.

Tabel 3.2 Terugvinding en adsorptie(in % ± RSD) na vacuümfiltatie (n=2).

component	terugvinding	adsorptie	
	filtraat	glazen frit	RC-55-filter
fenol	106 ± 0.0	3.8	2.1
o-cresol	118 ± 2.0	0.0	3.1
m-cresol	100 ± 0.6	8.3	0.0
p-cresol	102 ± 0.2	0.0	0.0

Tabel 3.3 Terugvindings - en adsorptie percentages (in % \pm RSD) na contacttijd met betreffende kolomonderdelen (n=2)

component	terugvinding			adsorptie		
	slangetje	KEL-F ringen	glaswol	slangetje	KEL-F ringen	glaswol
fenol	109 \pm 0.7	109 \pm 1.0	106 \pm 1.1	0.0	0.8	0.0
o-cresol	122 \pm 0.3	121 \pm 0.6	117 \pm 2.0	0.6	0.0	0.0
m-cresol	103 \pm 0.6	102 \pm 0.6	99 \pm 1.4	0.0	0.0	0.0
p-cresol	103 \pm 0.7	102 \pm 0.2	98 \pm 1.6	0.0	0.0	0.0

De resultaten in tabel 3.2 en 3.3 tonen éénduidig aan dat er geen sprake is van verlies van fenolen ten gevolge van adsorptie aan de kolom - en filtratieonderdelen. De terugvinding is 100 % en de gevonden adsorptie nagenoeg 0 %.

Er is geen verklaring voor de hoge waarden van de terugvinding voor o-cresol. Het is niet aannemelijk dat dit veroorzaakt wordt door contaminatie, aangezien alle gehalten gecorrigeerd zijn voor blanco waarden.

Conclusie

De conclusie uit dit onderzoek naar mogelijke verliezen van fenolen in schone oplossingen aan onderdelen van de uitloogopstellingen danwel door vervluchtiging, is dat er geen verliezen geconstateerd zijn. Invloeden van matrixeffekten zijn hierbij niet onderzocht. Het materialenonderzoek is dan ook gestart zonder verdere aanpassingen van de ontwerpvoornormen 7344 en 7350.

4. MATERIALENONDERZOEK

Voor de uitvoering van het materialenonderzoek zijn in totaal acht korrelvormige materialen vooraf onderzocht op geschiktheid. Belangrijke toetsingscriteria waren de gehalten van de fenolen en de diversiteit in fysisch / chemische samenstelling. Het is vanzelfsprekend dat voor methodiekontwikkeling de uitgangsmaterialen voldoende hoge concentraties van de componenten dienen te bevatten om de kans op meetbare concentraties in de eluaten te vergroten. Gelet op de doelstelling de uitloogproeven zowel voor afval- als bouwstoffen te ontwikkelen is het criterium van de diversiteit in fysisch / chemische samenstelling bij de selectie mede van belang. De materialen welke uiteindelijk onderzocht zijn, staan vermeld in tabel 4.1.

In de hierna volgende paragraaf worden per uitgeloozd materiaal de cumulatieve emissies opgegeven in mg/kg of µg/kg op basis van droge stof. Deze zijn afgeleid uit de gemeten concentraties van de fenolen in de eluaten en de L/S verhouding. De gevonden emissies zijn tevens ten opzichte van de samenstelling in procenten uitgedrukt, waardoor een vergelijking kan worden gemaakt met de emissies van de PAK's, PCB's en EOX uit eerder door het RIVM verricht onderzoek in het kader van dit project. In de eluaten zijn tevens de pH en de geleidbaarheid gemeten. Aangezien de pH, zoals eerder in dit rapport is aangegeven, een belangrijke invloed heeft op de oplosbaarheid en de houdbaarheid van de fenolen, kunnen de gevonden uitloogkarakteristieken mogelijk hiermee in verband worden gebracht.

Tabel 4.1 Grond materiaalonderzoek (concentraties fenolen in mg/kg d.s.).

nr.	materiaal	fenol	o-cresol	m-cresol	p-cresol
1	ref. grond (Amersfoort)	< 0.06	< 0.04	< 0.01	< 0.03
1a	ref. grond (gespiked)	200	200	200	200
1b	ref. grond bestraald (gespiked)	50	50	50	50
2	grond (Engeland)	3.2	4.2	5.1	2.9
8	zandig materiaal B	5.48	1.61	0.45	0.58

4.1 Emissies bij kolom- en cascadeproef

In de tabellen 4.2 tot en met 4.5 staan per materiaal en per uitloogproef de cumulatieve emissies van de fenolen (bovengrens) uitgedrukt in termen van mg/kg of µg/kg (d.s.) met de daarbij behorende relatieve standaarddeviatie alsmede in termen van percentages berekend uit de verhouding van de emissies ten opzichte van de samenstelling van het uitgangsmateriaal. In bijlage 3 zijn voor de verschillende materialen de gehalten van fenol en cresolen in de eluaten van de verschillende fracties van zowel kolom- als cascadeproeven weergegeven (N.B. bij de eerste gespiked grond is steeds, indien beschikbaar, 1 liter eluaat in behandeling genomen).

Tabel 4.2 *Cumulatieve emissies uit gespiked grond 1a (200 mg/kg d.s.).*
(spiking is uitgevoerd middels toevoeging van fenolen met standaardoplossing in aceton)

component	kolomproef		cascadeproef	
	cumulatieve emissie (*) (mg/kg) ± RSD	% tov uitgangsmateriaal (%)	cumulatieve emissie (mg/kg) ± RSD	% tov uitgangsmateriaal (%)
fenol	> 19 ± 6%	>> 10	56 ± 15 %	> 28
o-cresol	> 62 ± 18%	>> 31	99 ± 12 %	50
m-cresol	> 64 ± 16%	>> 32	128 ± 0.3 %	64
p-cresol	> 50 ± 18%	>> 25	113 ± 3 %	56

*) De gehalten zijn slechts een benadering, omdat doorslag is opgetreden bij de analyse.

De pH van de kolomproef lag tussen 3.8 en 4.4; van de cascadeproef tussen 4.2 en 4.3.

Tabel 4.3 *Cumulatieve emissies uit gespiked grond 1b na bestraling (50 mg/kg d.s.)*
(spiking is uitgevoerd middels toevoeging van fenolen met standaardoplossing in water)

component	kolomproef		cascadeproef	
	cumulatieve emissie (mg/kg) ± RSD	% tov uitgangsmateriaal (%)	cumulatieve emissie (mg/kg) ± RSD	% tov uitgangsmateriaal (%)
fenol	> 12 ± 49 %	> 25	12 ± 26 %	24
o-cresol	24 ± 28 %	48	30 ± 30 %	60
m-cresol	30 ± 38 %	60	31 ± 20 %	61
p-cresol	20 ± 49 %	41	1 ± 4 %	3

De pH van de kolomproef lag tussen 3.7 en 5.6; van de cascadeproef tussen 5.8 en 7.2.

Tabel 4.4 *Cumulatieve emissies uit grond (Engeland)*

component	kolomproef		cascadeproef	
	cumulatieve emissie (ug/kg) *	% tov uitgangsmateriaal (%)	cumulatieve emissie (ug/kg) *	% tov uitgangsmateriaal (%)
fenol	= 62	= 1.9	= 620	= 19
o-cresol	= 41	= 1.0	= 410	= 9.8
m-cresol	= 10	= 0.2	= 100	= 20
p-cresol	= 27	= 0.9	= 270	= 9.3

* De concentraties in alle eluaten lagen op het niveau van de bepalingsgrenzen.

De pH van de kolomproef lag tussen 7.7 en 8.3; de pH van de cascadeproef tussen 7.5 en 8.0.

Tabel 4.5 *Cumulatieve emissies van fenolen uit zandig materiaal B*

component	kolomproef		cascadeproef	
	cumulatieve emissie	% tov	cumulatieve emissie	% tov
	(mg/kg) ± RSD	uitgangsmateriaal (%)	(mg/kg) ± RSD	uitgangsmateriaal (%)
fenol	3.34 ± 2 %	61	4.80 ± 7 %	88
o-cresol	0.42 ± 5 %	26	1.50 ± 17 %	93
m-cresol	0.24 ± 4 %	54	1.29 ± 5 %	286
p-cresol	0.20 ± 12 %	34	0.66 ± 9 %	114

De pH van de kolomproef lag tussen 7.2 en 9.8; van de cascadeproef tussen 6.3 en 7.9.

4.2 Karakterisering van het uitloggedrag

Gespiked grond 1a (200 mg/kg d.s.)

De eerste uitloogproef die werd uitgevoerd bestond uit grond op hoog niveau gespiked met fenolen (200 mg/kg). De emissie van dit materiaal en de hoeveelheid eluaat die in behandeling genomen werd (namelijk 1 liter) was dermate hoog, dat ondanks de inzet van een tweede SPE-kolommetje, om eventueel doorgeslagen componenten op te kunnen vangen, hoeveelheden van tientallen mg/l in de eluaten gemeten werden (zie hiervoor ook bijlage 3). De gehalten, zoals opgegeven voor de cumulatieve emissie zijn daardoor slechts een benadering van de werkelijke emissies.

Voor de cascadeproef zijn de getallen realistischer, omdat de L/S-verhouding veel hoger is en daarmee de gehalten in de eluaten lager; hierbij is alleen voor fenol sprake van een behoorlijke doorslag. Dit betekent dat de cumulatieve emissie tov. van het uitgangsmateriaal voor de cresolen 50 tot 64% bedraagt.

Bij deze proef kan niet uitgesloten worden dat de emissie dermate hoge waarden heeft bereikt, omdat dit een met aceton gespiked materiaal betreft, waardoor de componenten ondanks een verouderingstijd, beter beschikbaar blijven dan bij een 'natuurlijk' verontreinigd materiaal het geval zou zijn.

Gespiked grond 1b (50 mg/kg d.s.)

De cumulatieve emissie van de (met in water opgeloste fenolen) gespiked grond op een niveau van 50 mg/kg, levert cumulatieve emissies op van 12 tot 30 mg/kg; hierbij kan hooguit voor fenol een geringe doorslag bij de analyse, en dus onderschatting van de emissies zijn opgetreden. Uit doorslag experimenten is gebleken dat bij concentraties op een niveau van 25 mg/l voor de cresolen geen doorslag optreedt en dat dit voor fenol ca. 12 % bedraagt [10]. Opvallend bij de kolomproef is het grote verschil tussen de duplo's (RSD's van 28 tot 49 %); kolomproef B heeft globaal de helft van de cumulatieve emissie voor alle componenten in vergelijking met proef A (bijlage 3).

De componenten blijken voornamelijk uit te logen in de eerste drie frakties tot een cumulatieve L/S van 1, terwijl in de laatste frakties vrijwel niets meer vrijkomt. In totaal bedraagt de cumulatieve emissie tov. van het uitgangsmateriaal voor fenol > 25 % en voor de cresolen tot 60 %.

Bij de cascadeproef, met ook matige duplo's (4 - 30 %), vindt de uitloging volledig in de eerste fraktie plaats (L/S is 20). Opvallend is de geringe uitloging van p-cresol, met een cumulatieve emissie tov. het uitgangsmateriaal van slechts 3 %, terwijl deze in de kolomproef wel een overeenkomstige gedrag met de andere componenten vertoont. Ook uit afbraakproeven blijkt p-cresol geen ander gedrag te vertonen dan de andere componenten en tevens staat deze fraktie slechts relatief kort bij kamertemperatuur. In totaal bedraagt de cumulatieve emissie tov. van het uitgangsmateriaal voor de overige componenten 24 tot 61 %, vergelijkbaar met de kolomproef.

Ook bij dit materiaal blijft de vraag of deze hoge en snelle uitloging wordt veroorzaakt doordat dit een gespiked materiaal betreft of dat dit typerend is voor fenolen.

Grond Engeland

De uitloogproeven op de verontreinigde grond uit Engeland leverde zowel in de kolom- als de cascadeproef geen meetbare gehalten in de eluaten op. Kennelijk zijn de fenolen in dit materiaal op de een of andere wijze niet beschikbaar voor uitloging.

Zandig materiaal B

De kolomproef uitgevoerd op zandig materiaal B vertoont zeer goede duplo's (RSD's tussen 2 en 12 %). De uitloging van dit materiaal vindt, nog extremer dan bij gespiked materiaal 1b, vrijwel volledig in de eerste twee frakties plaats (cumulatieve L/S 0.6). Dit gedrag lijkt dus typerend voor fenolen, indien deze goed beschikbaar zijn in materialen met een laag organisch stof gehalte, omdat anders zoals blijkt uit grond Engeland in het geheel geen uitloging plaatsvindt. In totaal bedraagt de cumulatieve emissie tov. van het uitgangsmateriaal voor de fenolen 26 tot 61 %; dit komt redelijk goed overeen met de percentages zoals gevonden in gespiked grond 1b.

Bij de cascadeproef vindt de uitloging voornamelijk in de eerste twee frakties plaats, echter in de laatste fraktie lijkt met name in proef A een hernieuwde vorm van uitloging op te treden. In totaal loogt in de cascadeproef tov. het uitgangsmateriaal 88 tot 286 % uit, duidelijk meer dan in de kolomproef. De percentages boven 100 % kunnen veroorzaakt zijn doordat met bovengrenzen gerekend wordt voor eluaten welke onder de bepalingsgrens van de methode liggen. Verder kan ook de inhomogeniteit in het uitgangsmateriaal een rol spelen; zoals ook uit paragraaf 4.3 zal blijken wordt bij de heranalyse van het kolommateriaal een hoger gehalte bepaald.

Concluderend kan gesteld worden dat fenolen in principe snel en tot hoog niveau lijken uit te logen in gronden, waarin deze redelijk beschikbaar zijn. Echter, er kunnen zoals uit grond Engeland blijkt, grondeigenschappen zijn die deze beschikbaarheid verhinderen. De cumulatieve emissies voor de kolomproef liggen op een niveau van 30 tot 60 % ten opzichte

van het uitgangsmateriaal. Voor de cascadeproef kan dit oplopen tot 80-90 %; overschatting van deze getallen door bovengrens-berekening van de cumulatieve emissies kan optreden. Een vergelijking van het uitlooggedrag met andere bestudeerde stofgroepen zoals PAK's, PCB's en EOX maakt duidelijk dat de fenolen uitzonderlijk goed kunnen uitlogen.

4.3 Massabalans fenolen in kolomproeven en mogelijke afbraak

Om te onderzoeken wat er in de kolomproeven is gebeurd met de overige 40 tot 70 % van de aanwezige fenolen, die niet teruggevonden worden in de uitloging, is het restmateriaal van de kolommen na uitloging, wederom onderzocht op het gehalte fenolen in de grond.

Uit een vergelijking van de samenstelling van het materiaal vóór en na de kolomproef en de berekende cumulatieve emissies is een massabalans bepaald. In tabel 4.6 en 4.7 staan de resultaten van dit onderzoek weergegeven voor gespiked grond 1b en voor zandig materiaal B. Bij dit onderzoek moet opgemerkt worden dat het uitgeloogde materiaal niet direct op samenstelling is geanalyseerd doch eerst circa 2 maanden in de koelcel is bewaard.

Uit deze analyse in tabel 4.6 blijkt dat voor gespiked grond 1b voor de cresolen 25 tot 71 % verdwenen is uit de massabalans, voor fenol ligt dit percentage hoger, maar dit kan verklaard worden uit de mogelijk opgetreden doorslag in de analyse van de eluaten. Dit betekent dat circa 30 tot 70% langs andere weg dan uitloging is verdwenen. Het lijkt bijna uitgesloten dat dit heeft plaatsgevonden door microbiologische afbraak, omdat deze grond vooraf met gamma-straling bestraald was om alle microbiologische activiteit te vernietigen.

Tabel 4.6 *Massabalans gespiked grond 1b (50 mg/kg d.s.)*

	samenstelling		uitloging (kolomproef)		massabalans
	voor uitloging (in mg/kg d.s.)	na uitloging (in mg/kg d.s.)	cumul.emissie (in mg/kg d.s.)	(in %)	verdwenen (in %)
<u>Proef A</u>					
fenol	50.7	0.15	16.6	33	67
o-cresol	46.1	0.11	28.5	62	38
m-cresol	53.4	2.53	37.7	71	25
p-cresol	47.1	0.15	27.4	58	42
<u>Proef B</u>					
fenol	50.7	0.20	8.0	16	84
o-cresol	46.1	0.16	19.1	41	58
m-cresol	53.4	2.66	21.9	41	54
p-cresol	47.1	0.23	13.3	28	71

Tabel 4.7 *Massabalans zandig materiaal B.*

	samenstelling		uitloging (kolomproef)		massabalans
	voor uitloging	na uitloging	cumul.emissie		verdwenen
	(in mg/kg d.s.)	(in mg/kg d.s.)	(in mg/kg d.s.)	(in %)	(in %)
<u>Proef A</u>					
fenol	5.48	0.54	3.29	60	30
o-cresol	1.61	0.35	0.44	27	51
m-cresol	0.45	1.96	0.25	55	-391
p-cresol	0.58	0.12	0.18	31	49
<u>Proef B</u>					
fenol	5.48	0.64	3.39	62	26
o-cresol	1.61	0.40	0.41	25	50
m-cresol	0.45	2.90	0.23	52	-597
p-cresol	0.58	0.14	0.21	37	39

Ook voor het zandig materiaal B (tabel 4.7) kan geconstateerd worden dat een aanzienlijk deel van de uitgangshoeveelheden via een ander proces zijn verdwenen. Het gaat om relatieve percentages van circa 26 tot 51%. Uit deze tabel blijkt ook dat er bij de vaststelling van het gehalte van m-cresol in het uitgangsmateriaal waarschijnlijk een te laag gehalte gevonden is.

Grond Engeland is na de kolomproef eveneens opnieuw op samenstelling geanalyseerd. Hieruit is gebleken dat de concentraties van de fenolen in orde van grootte niet zijn veranderd, zodat kan worden vastgesteld dat de stoffen naar alle waarschijnlijkheid niet beschikbaar waren voor uitloging dan wel verdere afbraak, ontleding of anderszins.

De geconstateerde mogelijke ontleding of afbraak komt wel overeen met de gesignaleerde snelle afname van fenolen in water en eluaten, zoals geconstateerd bij de methodeontwikkeling [10].

De houdbaarheid bij kamertemperatuur is maximaal drie dagen, zodat de L/S-fracties met een cumulatieve L/S waarde van 0.1, 0.5, 1 en 2 met opvangtijden van respectievelijk 4 uur, 19 uur, 1 dag en 2 dagen binnen de houdbaarheidstermijn zijn opgewerkt. De L/S-fractie met een cumulatieve L/S waarde van 5 is in zes dagen opgevangen bij kamertemperatuur. Hierbij is de gemiddelde opvangduur steeds drie dagen, maar de fenolen kunnen bij een mogelijke microbiologische activiteit sneller afgebroken worden dan in genoemde houdbaarheidstesten. De L/S-fractie met een cumulatieve L/S waarde van 10 is in twee delen van elk vijf dagen opgevangen bij kamertemperatuur. Gelijk na de vijf daagse opvang is de perkolaat gekoeld bij 4 °C. Dit betekent dat indien er uitloging plaatsgevonden heeft na de fractie met een

cumulatieve L/S van 2, deze (deels) afgebroken kan zijn en dat de cumulatieve emissiewaarden onderschat kunnen worden. Gezien het feit dat uitloging al in de eerste drie fracties plaatsvindt lijkt dit niet waarschijnlijk.

Risico van afbraak kan verkleind worden door de fracties na de cumulatieve L/S van 2, in porties gekoeld op te slaan en samen te voegen.

5. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Onderzoek is uitgevoerd naar de kolom- en cascade proef voor de uitloging van fenolen uit verschillende grond-materialen volgens de ontwerpvoornormen 7344 en 7350.

Praktische uitvoerbaarheid

In technisch opzicht blijken de ontwerpvoornormen praktisch uitvoerbaar. Het vooronderzoek naar het verliezen van fenolen aan onderdelen of gebruikte materialen van de proefopstellingen tijdens de uitvoering van de uitloogproeven, gaf aan dat er geen verliezen optreden, zodat de bovenstaande normen zonder verdere aanpassingen gevolgd zijn. Het verlies van de fenolen, dat tijdens het materialenonderzoek op basis van de massabalans is geconstateerd, geeft wel aanleiding tot een aanpassing van de methodiek, met name in de opvang en conservering (koeling) van de verschillende frakties.

Omvang van de emissies

De emissies van de fenolen, die bepaald zijn met de kolomproef, liggen voor de verschillende component-materiaal combinaties ten opzichte van de uitgangskoncentraties in de materialen in een gebied tussen 30 en 60%. Voor de cascadeproef liggen deze waarden gelijk of hoger tot 80-90%; overschatting van deze getallen door bovengrens-berekening van de cumulatieve emissies kan optreden.

De gevonden waarden wijken in hoge mate af van die in voorafgaand RIVM onderzoek betreffende de stofgroepen PCB's en EOX zijn berekend, waarbij emissies gevonden werden van resp. 0.01 en 3-13 % voor de kolomproeven en resp. 0.4-1.7 en 16-36 voor cascadeproeven. Tevens blijken de fenolen steeds snel, in de eerste fraktie(s) uit te logen in gronden waarin deze op basis van de (grond)eigenschappen redelijk beschikbaar zijn. Dit kan waarschijnlijk grotendeels verklaard worden uit de hogere wateroplosbaarheid van de fenolen.

Van één materiaal, te weten de zandgrond uit Engeland, bleek ondanks de aanwezige verontreiniging van fenolen geen van de individuele componenten voor uitloging beschikbaar, terwijl deze ook niet tijdens de uitloogproef afgebroken waren. Kennelijk waren in deze grond, mogelijk als gevolg van specifieke eigenschappen, de fenolen niet beschikbaar voor uitloging.

De relatieve standaarddeviaties (RSD) van de in tweevoud uitgevoerde kolom - en cascadeproeven waren over het algemeen goed (2 - 20 %), met uitzondering van gespiked grond 1b waarbij de RSD's opliepen tot 50 %.

Uitloging van fenolen

Er zijn onvoldoende materialen onderzocht om een algemene uitspraak te kunnen doen over de uitloging van fenolen. Enerzijds was een gedeelte van het materiaal gespiked en anderzijds was het gedrag van de fenolen bij de uitloging verschillend. Bij drie van de vier uitloogproeven trad een zeer forse uitloging op en bij één materiaal in het geheel niet. De parameter, die hieraan ten grondslag ligt is op dit moment niet bekend; hierbij kan gedacht

worden aan pH, speciatie, organisch stof gehalte, ouderdom van de verontreiniging enz. In ieder geval lijkt het niet bepaald te worden door de kolomproef.

Vraag die hierbij gesteld kan worden is of de kolomproef als gevolg daarvan de meest geschikte methode is om bouwstoffen die verontreinigd zijn met fenolen op 'herbruikbaarheid' in het kader van het bouwstoffenbesluit met uitloogproeven te onderzoeken.

Afbraak

Er zijn sterke aanwijzingen dat de fenolen in de onderzochte materialen tijdens de uitloging verdwijnen. Dit blijkt uit de opgestelde massabalansen van de fenolen in de materialen die met de kolomproef zijn uitgelogd. Op welke wijze de fenolen afbreken of ontleden is niet eenduidig uit het onderzoek te verklaren, mede omdat het voor één materiaal in het geheel niet optreedt. Microbiologische afbraak lijkt hierbij niet voor de hand te liggen, omdat ook in met gamma-straling behandelde grond eenzelfde afname geconstateerd wordt.

Dit zou impliceren dat de uitloogproeven, in het bijzonder de kolomproeven, niet geschikt zouden zijn voor een juiste karakterisering van het uitlooggedrag van fenolen.

Gezien het feit dat de uitloging bij de meeste proeven al in de eerste fracties plaatsvindt, lijkt het niet waarschijnlijk dat er veel afbraak in de eluaten heeft plaatsgevonden. Risico van afbraak kan verkleind worden door de fracties na de cumulatieve L/S van 2, in porties gekoeld op te slaan en samen te voegen.

Op basis van deze resultaten kan voor de kolom- en cascadeproef worden aangesloten bij de ontwerpvoornormen 7344 en 7350 voor PAK's, PCB's en EOX, met de beperking dat de eluaten gekoeld worden opgevangen of dat bij de hogere L/S waarden de eluaten in porties gekoeld opgeslagen en vervolgens weer samengevoegd worden. Daarnaast dient opgemerkt te worden dat het voorkomen van met fenolen verontreinigde materialen zeer beperkt is.

LITERATUUR

1. Taakstellend plan ter ondersteuning van normcommissie 390 11
“Uitloogkarakterisering van bouwmaterialen en afvalstoffen”, Deel 1-Algemeen en Deel 2-Projectenprogramma.
Novem (1990).
2. Rood G.A. en Broekman M.H. Verschil tussen centrifugeren en filtreren van de eluaten van uitloogproeven voor Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), Organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en Polychloorbifenylen (PCB).
RIVM rapportnr. 771402 017, Bilthoven: RIVM, 1995.
3. Rood, G.A., P.G.M. de Wilde en Broekman, M.H. Validatie van kolomproef en analyse van polychloorbifenylen (PCB) en extraheerbare organohalogenen (EOX).
RIVM rapportnr. 771402 014, Bilthoven: RIVM, 1995.
4. NVN 7344 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef.
5. NVN 7350 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de cascadeproef.
6. E.G. van der Velde, A.J. Orbons, M.H. Broekman. Ontwikkeling van een diffusieproef voor PAK. RIVM rapport nr. 771402 024, Bilthoven: RIVM, 2001.
7. E.G. van der Velde, A.J. Orbons, M.H. Broekman Ontwikkeling van diffusieproeven voor PCB, OCB en EOX. RIVM rapport nr. 771402 025, Bilthoven: RIVM, 2001.
8. A.J. Orbons, G.A. Rood, E.G. van der Velde; Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie. Evaluatierapport.
RIVM rapport nr. 771402 020, Bilthoven: RIVM, 1996.
9. G.A. Rood, A.J. Orbons, Literatuuronderzoek naar uitloogproeven voor vluchtige organische stoffen.
RIVM rapport nr.771402 009, Bilthoven: RIVM, 1994.
10. E.G. van der Velde, M.H. Broekman, A.I.M. van de Beek, G.S. Groenemeijer en G. Zomer Ontwikkeling van een analysemethode voor fenol en cresolen in water middels SPE en on-column derivatisering.
RIVM rapport nr. 771402 026, Bilthoven: RIVM, 2000.

Bijlage 1 VERZENDLIJST

- 1-6 Directie Bodem, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Drs. J.A. Suurland
- 7 Directeur-Generaal Milieubeheer
- 8 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.ir. B.C.J. Zoeteman
- 9 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Mr. G.J.R. Wolters
- 10 Mr. A.B. Holtkamp, Directie Bodem
- 11 Mr.drs. L.J.J. Gravesteijn, Directie Bodem
- 12 Drs. A.J.C.W.M. de Kort, Directie Afvalstoffen
- 13 Ir. R.T. Eikelboom, Directie Bodem
- 14-27 Normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
- 28 Depot van Nederlandse Publicaties en Nederlandse bibliografie
- 29 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 30 Dr. ir. G. de Mik
- 31 Dr. Th. G. Aalbers
- 32 Drs. G.A. Rood
- 33 Ir. H. van de Wiel
- 34 Dr. P. van Zoonen
- 35 Drs. A.J. Orbons
- 36-43 Auteurs en medewerkers
- 44 SBD / Voorlichting en Public Relations
- 45 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 46 Bibliotheek RIVM
- 47-63 Bureau Rapportenbeheer
- 63-65 Reserve-exemplaren

Bijlage 2 LIJST MET AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN

BTEX	Benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen
CEN	Europese commissie voor normalisatie
Demi-water	Gedemineraliseerd water
DGM	Directoraat-Generaal Milieuhygiëne
DMF	Dimethylfenol
DOC	Dissolved organic carbon
Eluaat	Uitloogvloeistof, uitloogextract
EOX	Niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvormingen, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.
GC	Gaschromatografie
GC-MS	Gaschromatografie-Massaspectrometrie
KEL-F	Polychloortrifloorethyleen (PCTFE)
LLE	Vloeistof-vloeistof extractie (Liquid-Liquid extraction)
NEN	Nederlandse norm
MilliQ-water	Schoon water gezuiverd van organische microverontreinigingen
OCB	Organochloorbestrijdingsmiddelen
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
o-NVN	Ontwerp Nederlandse voornorm
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenylen; voor het onderscheid tussen de 209 PCB wordt de zogenaamde IUPAC-nummering gehanteerd.
pH	Zuurgraad
Recovery	Terugvindingspercentage
SDB	Styreendivinybenzeen polymeer
SPE	Solid phase extraction
TBAWS	Tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat
TSP	Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
VPR	Voorlopige praktijk richtlijnen

Bijlage 3. Tabellen uitloogproeven

Tabel B4.2 *Gehalten in eluaten van kolomproeven en berekende cumulatieve emissies uit gespiked grond 1a (200 mg/kg d.s.)*
(spiking grond middels toevoeging van fenolen in aceton; 1 liter eluaat in bewerking genomen)

kolomproef A						kolomproef B						gemidd. cum.em. (mg/kg)	RSTD (%)	% tov. samenst.
fractie perkol.	L/S (in l/kg)	fenol (conc. in ug/l)			cum.em. (mg/kg)	L/S (in l/kg)	fenol (conc. in ug/l)			cum.em. (mg/kg)				
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	0.11	26805	56314	83119	9.14	0.120	25082	37065	62148	7.46	8.30	14		
2	0.399	7442	9284	16726	6.67	0.404	7946	8824	16771	6.78	6.72	1		
3	0.505	3183	3808	6991	3.53	0.458	3523	4536	8059	3.69	3.61	3		
4	0.986	226	221	447	0.44	0.957	188	168	357	0.34	0.39	18		
5	2.984	1.03	0.79	1.81	0.01	2.851	1.51	1.05	2.56	0.01	0.01	21		
6	5.02	0.00	1.09	1.09	0.01	5.226	0.55	0.74	1.30	0.01	0.01	15		
					19.80					18.28	19.04	6	9.5	
		o-cresol						o-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	0.11	97894	47743	145637	16.02	0.120	90461	44795	135256	16.23	16.13	1		
2	0.399	26447	27711	54157	21.61	0.404	28452	5781	34233	13.83	17.72	31		
3	0.505	22206	21264	43470	21.95	0.458	25361	26663	52024	23.83	22.89	6		
4	0.986	4520	5707	10227	10.08	0.957	4.15	0.00	4.15	0.00	5.04	141		
5	2.984	1.94	1.14	3.08	0.01	2.851	1.79	1.58	3.36	0.01	0.01	3		
6	5.02	1.50	1.57	3.06	0.02	5.226	1.54	0.82	2.35	0.01	0.01	16		
					69.69					53.91	61.80	18	30.9	
		m-cresol						m-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	0.11	94083	49083	143165	15.75	0.120	93227	59945	153173	18.38	17.06	11		
2	0.399	25835	27123	52958	21.13	0.404	29449	6154	35603	14.38	17.76	27		
3	0.505	21103	20019	41123	20.77	0.458	25195	27115	52310	23.96	22.36	10		
4	0.986	3809	10033	13841	13.65	0.957			0	0.00	6.82	141		
5	2.984	1.56	0.65	2.21	0.01	2.851	1.56	1.03	2.60	0.01	0.01	8		
6	5.02	1.28	1.74	3.02	0.02	5.226	1.36	0.00	1.36	0.01	0.01	51		
					71.31					56.74	64.03	16	32.0	
		p-cresol						p-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	0.11	79542	39491	119032	13.09	0.120	71755	45126	116881	14.03	13.56	5		
2	0.399	22169	22747	44916	17.92	0.404	22940	4761	27701	11.19	14.56	33		
3	0.505	18118	17465	35582	17.97	0.458	19830	21362	41192	18.87	18.42	3		
4	0.986	3304	4657	7961	7.85	0.957					7.85			
5	2.984	1.52	0.97	2.49	0.01	2.851	1.40	1.27	2.67	0.01	0.01	2		
6	5.02	1.26	1.58	2.83	0.01	5.226	1.38	0.78	2.16	0.01	0.01	16		
					56.86					44.10	50.48	18	25.2	

*Tabel B4.2b Gehalten in eluaten van cascadeproeven en berekende cumulatieve emissies uit gespiked grond 1a (200 mg/kg d.s.)
(spiking grond middels toevoeging van fenolen in aceton; 1 liter eluaat in bewerking genomen)*

cascadeproef A						cascadeproef B						gemidd. cum.em. (mg/kg)	RSTD (%)	% tov. samenst.
fraktie perkol.	L/S (in l/kg)	fenol (conc. in ug/l)			cum.em. (mg/kg)	L/S (in l/kg)	fenol (conc. in ug/l)			cum.em. (mg/kg)				
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	20.0	791	1980	2771	55.42	20.0	1077	1057	2133	42.67	49.05	18		
2	20.0	201	118	319	6.37	20.0	218	120	338	6.76	6.57	4		
3	20.0	3.8	1.7	5.4	0.11	20.0	14.7	4.6	19.4	0.39	0.25	79		
4	20.0	0.45	2.09	2.54	0.05	20.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	141		
5	20.0	0.00	0.80	0.80	0.02	20.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	141		
					61.97					49.81	55.89	15	27.9	
		o-cresol						o-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	20.0	1972	1915	3887	77.75	20.0	4261	442	4703	94.06	85.90	13		
2	20.0	570	3.18	573	11.47	20.0	594	6	600	11.99	11.73	3		
3	20.0	50.1	0.86	50.9	1.02	20.0	78.9	0.6	79.5	1.59	1.30	31		
4	20.0	1.24	1.86	3.10	0.06	20.0	3.34	0.95	4.29	0.09	0.07	23		
5	20.0	1.18	1.02	2.20	0.04	20.0	1.20	1.57	2.77	0.06	0.05	16		
					90.34					107.78	99.06	12	49.5	
		m-cresol						m-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	20.0	3815	1983	5798	115.95	20.0	5185	495	5680	113.60	114.77	1		
2	20.0	592	4	595	11.90	20.0	636	6	642	12.85	12.38	5		
3	20.0	17.9	0.0	17.9	0.36	20.0	64.1	0.0	64.1	1.28	0.82	80		
4	20.0	1.24	1.27	2.51	0.05	20.0	2.11	0.00	2.11	0.04	0.05	12		
5	20.0	1.07	0.72	1.79	0.04	20.0	1.03	0.00	1.03	0.02	0.03	38		
					128.30					127.79	128.05	0	64.0	
		p-cresol						p-cresol						
		1e SPE	2e SPE	totaal		1e SPE	2e SPE	totaal						
1	20.0	3692	1514	5207	104.13	20.0	4531	372	4902	98.05	101.09	4		
2	20.0	532	2.59	535	10.69	20.0	567	5	572	11.44	11.07	5		
3	20.0	14.8	0.60	15.4	0.31	20.0	55.4	0.0	55.4	1.11	0.71	80		
4	20.0	0.65	0.00	0.65	0.01	20.0	1.26	0.00	1.26	0.03	0.02	45		
5	20.0	0.80	0.67	1.47	0.03	20.0	0.72	0.00	0.72	0.01	0.02	49		
					115.18					110.64	112.91	3	56.5	

Tabel B4.3 Gehalten in eluaten van kolom- en cascadeproeven en berekende cumulatieve emissies uit gespiked grond 1b na bestraling (50 mg/kg d.s.)

(spiking is uitgevoerd middels toevoeging van fenolen met standaardoplossing in water)

frakties perkolat	volume (in ml)	L/S (in l/kg)	fenol	o-cresol (in ug/l)	m-cresol	p-cresol
<i>kolomproef (gespiked grond 1b)</i>						
k g A-1	136.3	0.13	18031.5	11117.0	29638.3	23182.7
k g A-2	475.3	0.46	24083.5	22278.4	38463.5	28662.7
k g A-3	456	0.44	7430.5	23481.5	25734.8	18617.2
k g A-4	1130.8	1.08	5.7	6119.0	4558.2	2844.3
k g A-5	2919	2.80	6.2	4.1	28.8	18.8
k g A-6	5111	4.90	6.2	4.1	11.3	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			16.6	28.5	37.7	27.4
k g B-1	119.5	0.11	5771.5	8027.7	3802.8	4842.7
k g B-2	405.4	0.39	12616.2	18889.9	23978.1	10983.8
k g B-3	524.7	0.50	3827.0	8885.6	14158.9	9438.0
k g B-4	1189.6	1.14	438.3	5539.3	4300.5	3193.3
k g B-5	2886	2.77	6.2	4.1	14.2	8.1
k g B-6	5158	4.95	6.2	4.1	5.9	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			8.0	19.1	21.9	13.3
		gemid.cum.emissie (in mg/kg)	12.3	23.8	29.8	20.3
		RSD (in %)	49.2	28.0	37.6	49.1
		% tov. samenstelling	24.7	47.6	59.6	40.6
<i>cascadeproef (gespiked grond 1b)</i>						
c g A-1	800	20.00	684.9	1160.0	1263.2	58.5
c g A-2	800	20.00	6.2	4.1	17.1	2.7
c g A-3	800	20.00	6.2	4.1	12.2	2.7
c g A-4	800	20.00	6.2	4.1	11.3	2.7
c g A-5	800	20.00	9.4	10.6	10.2	5.2
cumulatieve emissie (in mg/kg)			14.3	23.7	26.3	1.4
c g B-1	800	20.00	467.2	1809.0	1724.3	56.9
c g B-2	800	20.00	6.2	4.1	8.8	2.7
c g B-3	800	20.00	6.2	4.1	1.0	2.7
c g B-4	800	20.00	6.2	4.1	10.0	2.7
c g B-5	800	20.00	6.2	4.1	7.8	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			9.8	36.5	35.0	1.4
		gemid.cum.emissie (in mg/kg)	12.0	30.1	30.7	1.4
		RSD (in %)	25.9	30.2	20.2	4.2
		% tov. samenstelling	24.1	60.2	61.3	2.8

Inweeg: kolomproef A 1251,3 g nat (1043,0 g droog; 83,35% ds); kolomproef B 1250,6 g nat (1042,4 g droog; 83,35% ds)

Tabel B4.5 Gehalten in eluaten van kolom- en cascadeproeven en berekende cumulatieve emissies uit zandig materiaal B

frakties perkolat	volume (in ml)	L/S (in l/kg)	fenol	o-cresol (in ug/l)	m-cresol	p-cresol
<i>kolomproef</i>						
k g A-1	126.3	0.12	10436.6	681.3	583.1	462.5
k g A-2	455.3	0.44	4068.2	573.9	168.0	219.2
k g A-3	511.5	0.50	300.3	127.9	45.2	2.7
k g A-4	1160.5	1.13	6.2	4.1	13.8	2.7
k g A-5	3004	2.92	6.2	4.1	10.3	2.7
k g A-6	5040	4.90	6.2	4.1	7.0	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			3285.8	437.8	248.3	179.3
k g B-1	124.6	0.12	10432.0	876.5	553.0	459.5
k g B-2	416.1	0.40	5111.4	656.0	181.6	324.9
k g B-3	484.7	0.47	6.2	4.1	20.7	2.7
k g B-4	1189.1	1.16	6.2	4.1	10.3	2.7
k g B-5	3029	2.95	6.2	4.1	10.4	2.7
k g B-6	5071	4.93	6.2	4.1	8.3	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			3392.3	410.7	233.8	212.9
gemid.cum.emissie (in mg/kg)			3339.0	424.3	241.0	196.1
RSD (in %)			2.3	4.5	4.3	12.1
% tov. samenstelling			60.9	26.4	53.6	33.8
<i>cascadeproef</i>						
c g A-1	800	20.00	156.8	29.2	16.8	12.6
c g A-2	800	20.00	34.6	8.7	11.5	4.8
c g A-3	800	20.00	6.2	14.3	9.6	2.7
c g A-4	800	20.00	6.2	4.1	7.9	2.7
c g A-5	800	20.00	24.8	27.9	21.0	12.4
cumulatieve emissie (in mg/kg)			4572.0	1684.0	1336.0	704.0
c g B-1	800	20.00	177.0	31.3	14.2	13.7
c g B-2	800	20.00	55.8	14.0	21.0	10.4
c g B-3	800	20.00	6.2	4.1	9.8	1.5
c g B-4	800	20.00	6.2	4.1	6.5	2.7
c g B-5	800	20.00	6.2	12.6	10.3	2.7
cumulatieve emissie (in mg/kg)			5028.0	1322.0	1236.0	620.0
gemid.cum.emissie (in mg/kg)			4800.0	1503.0	1286.0	662.0
RSD (in %)			6.7	17.0	5.5	9.0
% tov. samenstelling			87.6	93.4	285.8	114.1

Inweeg zandig materiaal: kolomproef A 1031.3 g nat (1029.0 g droog; 99.78 % ds); kolomproef B 1030.3 g nat (1028.0 g droog; 99.78 % ds)