

Projectnr: 715.1316

Biodegradatie van organische microverontreinigingen met schimmeltechnologie

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 98.001

Juni 1998

VERGELIJKING EXTRACTIEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN
BESTRIJDINGSMIDDELEN, POLYCHLOORBIPHENYLEN EN POLYGECHLOREERDE
DIBENZO-P-DIOXINEN, DIBENZOFURANEN IN GROND

T. Zuidema en W.A. Traag

Afdeling: Natuurlijke inhoudstoffen, Residuen en Contaminanten (NRC)

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 0317-475400

Telefax 0317-417717

Copyright 1998, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwproducten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

auteur(s)

programmaleiders

in- en externe communicatie (2x)

bibliotheek RIKILT-DLO (4x)

bibliotheek SC-DLO (1x)

leesplanken (2x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Wetenschap en Technologie

DHV (20x)

Beun de Ronde

Dionex

rikilt-dlo



proefstation voor de *champignon*cultuur



Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat



sc-dlo



BIOLOGISCHE GRONDREINIGING

Gemeenschappelijk Orgaan Baggerspecie
Zuid Holland



ABSTRACT

Vergelijking van extractiemethoden voor de bepaling van bestrijdingsmiddelen, polychloorbiphenylen en polygechloreerde dibenzo-p-dioxinen, dibenzofuranen in grond

Comparison of extraction methods for the determination of pesticides, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans and chlorinated biphenyls in soil.

Report 98.001

June 1998

T. Zuidema and W.A. Traag

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

6 tables, 7 references, 9 annex, 17 pages

In aid of the preparation of laboratory research for the application of fungus for contaminated soil initial research is carried out.

Prior to laboratory research in which the biodegradation of chlorinated compounds is studied, the contamination of the samples is determined, three types of soil contaminated with respectively HCH, DDT and dioxins were analysed. The latter sample is also analysed for chlorinated biphenyls.

To study the possibility of automation of the extraction three automatic extraction systems were investigated.

The samples have been analysed with a manual extraction method (NEN 5734) and with three alternatives :

- Supercritical Fluid Extraction (SFE)
- Accelerated Solvent Extraction (ASE)
- Microwave Sample Preparation System (MSPS)

The average contamination in the samples is used for the preparation of a mixed sample in which the biodegradation of chlorinated compounds will be studied by the Mushroom Experimental Station, the Catholic University of Nijmegen and RIKILT-DLO.

Keywords: Pesticides, organic contaminants, biodegradation, soil, gaschromatography-mass spectrometry

VOORWOORD

Het NOBIS-project "Biodegradatie van microverontreinigingen met behulp van schimmeltechnologie" wordt uitgevoerd door een consortium waarin deelnemen:

- AKZO NOBEL Chemicals, locatie Hengelo
- AKZO NOBEL Organon Teknika
- BION Overijssel BV
- DHV Milieu en Infrastructuur BV
- Proefstation voor de Champignoncultuur/Katholieke Universiteit Nijmegen
- RIZA
- DLO-Staringcentrum.

DHV is penvoerder van het consortium dat wordt gesponsord door:

- Gemeente Hengelo
- Gemeenschappelijk Orgaan Baggerspecie Zuid-Holland
- RIKILT-DLO
- Rijkswaterstaat directie Noord-Holland.

Het voorliggende deelonderzoek is uitgevoerd door het Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouw producten (RIKILT). Het onderzoek maakt deel uit van spoor II-fase 1b: initieel onderzoek naar de verontreiniging van grond ter voorbereiding op het laboratorium onderzoek naar de afbraak van gechloreerde organische verbindingen. In onderstaand schema is de plaats van het deelonderzoek in het totale project gegeven:

Biodegradatie van microverontreinigingen met schimmeltechnologie			
Spoor I		Spoor II	
Olie en PAK		PCB's, HCH, DDT en dioxinen	
Fase 1. Pilotonderzoek en toetsing		Fase 1. Oriëntatie en selectie schimmels	
1a	Pilotonderzoek: <ul style="list-style-type: none"> - Tunnelproeven - Halproeven - Landfarmproeven 	1a	Literatuuronderzoek Bepaling van analysemethoden
1b	Toetsing aan andere biologische technieken	1b	Laboratoriumonderzoek: <ul style="list-style-type: none"> - Biologisch - Chemisch analytisch
Fase 2. Praktijkproeven: <ul style="list-style-type: none"> - Tunnelproeven - Halproeven - Landfarmproeven 		Fase 2. Pilotonderzoek: <ul style="list-style-type: none"> - Tunnelproeven - Halproeven - Landfarmproeven 	
		Fase 3. Praktijkproeven	
Fase 3. Evaluatie			
3a Opschalings- en uitvoeringsaspecten			
3b Eindrapportage			

Het deelonderzoek is uitgevoerd aan de hand van een literatuurstudie .

COLOFON

Project : Biodegradatie van microverontreinigingen met behulp van
schimmeltechnologie

Status : Definitief

Versie : 1

Projectnummer NOBIS : 960108

Registratienummer : ML-TE19970373

DHV-Dossier : K0676-71-007

Omvang rapport : 17 pagina's

Auteurs : T. Zuidema, W.A. Traag

Projectleider : ing. L.A. van der Kooij

Projectmanager : ir. R.T.H. Schuurs

Datum : 19 juni 1997

Accordering : W.A. Traag

INHOUD	<u>blz</u>
ABSTRACT	1
VOORWOORD	2
SAMENVATTING	7
1 INLEIDING	9
2 METHODEN	10
2.1 Bereiding van de monsters	10
2.2 NEN 5734	10
2.3 Supercritical Fluid Extraction (SFE)	10
2.4 Accelerated Solvent Extraction (ASE)	10
2.5 Microwave Sample Preparation System (MSPS)	11
2.6 Soxlett-extractie	11
2.7 Opzuivering	11
2.8 Meting	11
3 RESULTATEN	12
4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	16
LITERATUUR	17
BIJLAGE 1: Bereiding monsters	
BIJLAGE 2: Inwegen monsters voor SFE	
BIJLAGE 3: Gemeten ionen per component (bestrijdingsmiddelen)	
BIJLAGE 4: Resultaten HCH monster	
BIJLAGE 5: Resultaten DDT monsters	
BIJLAGE 6: Resultaten blanco monsters	
BIJLAGE 7: Resultaten QA1 monsters	
BIJLAGE 8: Resultaten QA2 monsters	
BIJLAGE 9: Resultaten DIOX monsters	

SAMENVATTING

Ter voorbereiding van het laboratorium onderzoek naar de toepassing van (wit-rot) schimmels bij bodemverontreiniging is initieel onderzoek uitgevoerd .

Alvorens in een laboratoriumexperiment de biodegradatie van gechloreerde organische verbindingen kan worden bestudeerd is de verontreiniging van de te onderzoeken grondsoorten vastgesteld. Hiertoe zijn drie grondsoorten verontreinigd met respectievelijk HCH, DDT en dioxinen onderzocht. Vanwege het ontbreken van met PCB's verontreinigde grond is de met dioxinen verontreinigde grond eveneens onderzocht op de aanwezigheid van PCB's.

Tevens is nagegaan of de op de markt zijnde automatische extractiesystemen geschikt zijn voor het uit te voeren onderzoek. Deze automatische extractie systemen zijn gebruikt conform gegevens ontleend aan de literatuur of conform advies van de fabrikant.

Daar de beschikbare tijd voor het uitvoeren van de experimenten beperkt was is er geen uitgebreide optimalisatie uitgevoerd.

De monsters zijn onderzocht met een gangbare NEN norm (NEN 5734) en met drie mogelijke alternatieven te weten:

- Supercritical Fluid Extraction (SFE)
- Accelerated Solvent Extraction (ASE)
- Microwave Sample Preparation System (MSPS)

De gemiddelde gehalten aan verontreiniging in de aangeleverde monsters zijn gebruikt voor het maken van een mengmonster waarmee de laboratorium experimenten door het Proefstation voor de Champignoncultuur in samenwerking met de Katholieke Universiteit van Nijmegen en RIKILT-DLO zullen worden uitgevoerd.

1 INLEIDING

Ten gevolge van onder andere industriële processen en agrarische activiteiten kan de bodem en het grondwater op talrijke plaatsen verontreinigd zijn met giftige stoffen. Vanwege deze verontreiniging zijn deze bodems niet zonder meer te gebruiken. Het saneren van deze bodems door b.v. biologische processen is een onzekere en vaak kostbare aangelegenheid. In het kader van het Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In situ Sanering (NOBIS) wordt gekeken of het toepassen van schimmeltechnologie een oplossing kan bieden. Hierbij wordt een tweesporen beleid gevolgd. Het eerste spoor betreft de opschaling van de schimmeltechnologie voor de afbraak van polycyclische aromatische koolwaterstoffen en minerale oliën in grond. Het tweede spoor, waarbij RIKILT-DLO verantwoordelijk is voor de analytiek en de interpretatie van de verkregen resultaten, is gericht op verbreding van de eerder ontwikkelde technologie voor de afbraak van HCH, PCB's, DDT en dioxinen. In de eerste fase van dit tweede spoor dienen een aantal componenten kwalitatief en kwantitatief bepaald te worden. Het betreft DDT (inclusief intermediären), HCH (inclusief intermediären), PCB's en dioxinen. Deze organische microverontreinigingen zijn m.u.v. dioxinen te bepalen met bestaande NEN-normen. Deze methodieken zijn in het algemeen zowel tijdrovend als beperkt in capaciteit. Voor de analyse van residuen van (vluchtige) organische microverontreinigingen is gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS) algemeen aanvaard als de meest geëigende "methode". Van groot belang bij de te ontwikkelen methoden is de detectiegrens, de juistheid en de nauwkeurigheid van het berekende gehalte per te onderzoeken component(en). Immers uit het onderzoek moet blijken of er een significante afbraak van de te onderzoeken component(en) plaatsvindt. Om het kwantitatieve aspect zo goed mogelijk uit te voeren dient er gebruik gemaakt te worden van de zogenaamde isotoop verdunningsmethode. Hierbij wordt aan het te onderzoeken monster een exact bekende hoeveelheid van een gelabelde verbinding toegevoegd. Aangenomen wordt dat deze gelabelde verbinding zich fysisch/chemisch identiek gedraagt aan de te onderzoeken verbinding waardoor er, per monster, aan de hand van de respons van de gelabelde verbinding éénvoudig gecorrigeerd kan worden voor eventuele verliezen van het te bepalen analyt. Het onderzoek is uitgevoerd met de in onderstaande tabel genoemde verontreinigde gronden en baggerspecie:

Tabel 1: Te onderzoeken gronden en analyten

MATRIX	ANALYT
Baggerspecie uit Zuid-Holland en grond uit Boxtel	DDT
Grond/baggerspecie langs Noordzeekanaal	Dioxinen (tevens PCB's)
Grond in de omgeving van Hengelo	HCH

Het onderzoek is, zoals in de literatuurstudie beschreven, als volgt aangepakt.

Door het Proefstation voor de Champignoncultuur zijn een aantal gronden en/of baggerspecies verzameld met verontreinigingen zoals vermeld in tabel 1.

Deze monsters zijn opgewerkt met de standaard Nederlandse Norm (NEN 5734), "Supercritical Fluid Extraction (SFE), Accelerated Solvent Extraction (ASE) en met het Microwave Sample Preparation System (MSPS). De globale werking van de automatische opwerkingsmethoden

is beschreven in RIKILT-DLO rapport 97.25. Alle monsters zijn met de hierboven genoemde opwerkingsmethode in vijfvoud geëxtraheerd. De met dioxinen verontreinigde monsters zijn ook met behulp van Soxhlet extractie opgewerkt. Ter controle van de analysegang zijn gespikete monsters meegenomen. Hierbij is uitgegaan van grond uit een onverdacht gebied (Hemmen). Vervolgens zijn de extracten met GC-MS gemeten waarna de gehalten berekend zijn. Op deze wijze is niet alleen informatie verkregen welke extractie methode te prefereren is maar ook is informatie verkregen over de gehalten. De gemeten gehalten zijn gebruikt voor het maken van een mengmonster waarmee de laboratorium experimenten naar de afhaal van de analyses, door het Proefstation voor de Champignoncultuur in samenwerking met de Katholieke Universiteit van Nijmegen en RIKILT-DLO zullen worden uitgevoerd.

2 METHODEN

2.1 Bereiding van de monsters

Aan verontreinigde grond is volgens bijlage 1 een mengsel van interne standaarden toegevoegd. Blanco grond uit het Hemmense bos is gespiked met HCH, DDT en PCB (code QA1) op een niveau van 1 mg/kg en gespiked met dioxinen (code QA2) op een niveau van 19.77 ng TEQ/kg. Helaas was er geen met PCB's verontreinigde grond aanwezig. Aangenomen werd dat de grond/baggerspecie afkomstig uit het Noordzeekanaal naast dioxinen ook PCB's zou bevatten. Deze grond is derhalve ook geanalyseerd met het oogmerk het PCB gehalte vast te stellen.

2.2 NEN 5734

Na extractie met een aceton/petroleumethermengsel zijn de verkregen extracten uitgeschud met water waaraan natriumsulfiet is toegevoegd, dit om aceton en eventueel elementair zwavel te verwijderen.

2.3 Supercritical Fluid Extraction (SFE)

De monsters zijn in extractiecellen overgebracht. Na toevoeging van dichloormethaan als modifier zijn de monsters gedurende 5 minuten statisch geëxtraheerd met superkritische CO₂ bij een temperatuur van 90°C en een druk van 5500 psi. Hierdoor zijn de monsters verzadigd met dichloormethaan en CO₂. Na de statische extractie volgt gedurende 20 minuten de dynamische extractie. Hierbij wordt bij een constante druk superkritische CO₂ door de extractiecel geleid, waardoor de componenten worden meegenomen. Via een restrictor, die op 70°C is gehouden, worden de geëxtraheerde componenten opgevangen in dichloormethaan. Van het controlemonster QA1, de DIOX-monsters en één DDT-monster kon niet de volledige 10 gram in bewerking worden genomen (zie bijlage 2 voor inwegen) door het beperkte volume van de buizen en het lage soortelijk gewicht van deze monsters.

2.4 Accelerated Solvent Extraction (ASE)

De monsters zijn in extractiecellen overgebracht. Hierna zijn de monsters tweemaal met dichloormethaan geëxtraheerd bij een temperatuur van 125°C en een druk van 2000 psi gedurende

17 minuten. Hierbij werd dichloormethaan in de cel gepompt tot de gewenste druk en temperatuur bereikt was. Na 17 minuten werd de dichloormethaan uit de cel geperst en opgevangen in vials. De eindextracten zijn gefiltreerd over een vouwfilter.

2.5 Microwave Sample Preparation System (MSPS)

De monsters zijn in kunststof drukvaten gebracht, waarna 30 ml dichloormethaan werd toegevoegd. De extractie werd uitgevoerd bij een temperatuur van 130°C, een druk van 150 psi en 100% vermogen gedurende 30 minuten. De eindextracten zijn gefiltreerd over natriumsulfaat.

2.6 Soxhlet-extractie

De monsters zijn na mengen met 20 gram zand gedurende 16 uur geëxtraheerd met 200 ml toluen.

2.7 Opzuivering

De monsters waarin dioxinen bepaald moesten worden, hadden een verdere clean-up nodig. De resterende monsters zijn na extractie en eventueel indampen tot een eindvolume van 10 ml, direct gemeten met behulp van GC-MS. Op de extracten voor de dioxinen analyse is een clean-up toegepast met behulp van gelpermeatiechromatografie en koolstofchromatografie volgens interne RIKILT voorschriften A0562 en A0563.

2.8 Meting

Voor de meting is gebruik gemaakt van hoge resolutie gaschromatografie-massaspectrometrie waarbij gemeten is in de zogenaamde "selected ion recording-mode". Als ionisatietechniek is "electron impact" toegepast, waarbij positieve ionen zijn gemeten. In bijlage 3 zijn de gemeten ionen per component weergegeven, met uitzondering van de dioxinen. De dioxinen zijn gemeten volgens intern RIKILT voorschrift A0565.

Voor de kwantificering is gebruik gemaakt van de isotoopverdunningsmethode. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een stabiel gelabelde isotoop van de te onderzoeken component, welke als interne standaard bij de gehele analysegang wordt gebruikt. De isotoop wordt aan het te onderzoeken monster toegevoegd alvorens de opwerking wordt gestart. Aangenomen wordt, dat de isotoop zich chemisch en fysisch identiek gedraagt aan de niet gelabelde verbinding. Gedurende de gehele analysegang zal de verhouding van de ongelabelde verbinding en de gelabelde verbinding zich dan ook niet wijzigen. Uit de verhouding van de intensiteiten van de massaspectrometrische pieken van de gelabelde verbinding en de ongelabelde verbinding kan het gehalte van de ongelabelde verbinding in het monster berekend worden.

Voor dit onderzoek zijn voor alle te meten componenten gelabelde verbindingen toegevoegd. De gehalten zijn berekend ten opzichte van de bijbehorende gelabelde verbinding, waarbij direct gecorrigeerd wordt voor eventuele verliezen tijdens de opwerking zowel extractie als clean-up.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De tabellen met resultaten van de HCH, DDT, Blanco, QA1, QA2 en DIOX monsters zijn weergegeven in resp. bijlage 4, 5, 6, 7, 8 en 9. Hierbij is kritisch naar de ruwe data gekeken en zijn de uitbijters en andere onregelmatigheden er uitgehaald.

Een samenvatting van de resultaten voor de verschillende monsters wordt in onderstaande tabellen (2 t/m 6) weergegeven. Opgemerkt moet worden dat geautomatiseerde methoden niet geoptimaliseerd waren voor de analyse van de te bepalen componenten. De gebruikte apparatuur was slechts een beperkte tijd tot onze beschikking waardoor er geen optimalisatie uitgevoerd kon worden.

Tabel 2: Resultaten HCH monster in mg/kg grond

	NEN		SFE		MSPS		ASE	
	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%
alpha-HCH	4.98	24.6	6.22	34.1	4.57	31.8	7.03	12.0
beta-HCH	56.13	15.4	51.30	10.8	44.67	11.5	53.19	5.4
gamma-HCH	0.11	22.9	0.11	26.2	0.15	51.3	0.17	26.2
delta-HCH	0.27	20.6	0.25	9.9	0.25	26.5	0.29	12.3

Tabel 3: Resultaten DDT monster in mg/kg grond

	NEN		SFE		MSPS		ASE	
	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%
o,p-DDE	0.01	5.1	0.01	23.4	0.01	8.5	0.01	6.0
p,p-DDE	0.78	5.2	0.56	6.9	0.57	7.6	0.60	4.5
o,p-TDE	0.20	13.2	0.22	5.0	0.21	5.9	0.22	7.8
o,p-DDT	3.05	15.1	2.31	12.7	2.91	6.6	2.57	9.0
p,p-DDT	1.75	24.1	0.33	24.0	0.67	43.7	0.25	43.8

Tabel 4: Resultaten DIOX monster in ng TEQ/kg grond

	NEN		SFE		MSPS		ASE		Soxlett	
	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%
Dioxinen	37.89	4.8	40.05	12.0	46.83	14.8	39.04	8.0	48.93	8.2
Plan.CB's	0.21	4.6	0.30	8.8	0.24	3.3	0.23	6.5	0.28	4.5

Tabel 5: Resultaten QA1 monster in mg/kg grond

	NEN		SFE		MSPS		ASE	
	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%
alpha-HCH	1.14	7.3	1.61	18.0	1.34	5.0	1.40	8.5
beta-HCH	1.62	10.6	2.35	37.7	1.40	2.7	1.56	12.1
gamma-HCH	0.93	2.2	1.07	11.5	0.93	1.7	0.93	7.2
delta-HCH	1.72	5.0	1.86	10.2	1.59	4.8	1.60	26.3
PCB-28	1.00	1.7	1.24	12.7	1.07	3.0	0.92	20.6
PCB-52	0.69	1.8	0.80	9.6	0.70	1.0	0.68	1.4
PCB-101	0.74	0.3	0.85	9.7	0.74	0.3	0.75	8.9
PCB-118	0.84	3.7	0.94	10.2	0.82	2.5	0.77	4.8
PCB-138	0.77	2.4	0.90	10.3	0.76	1.3	0.83	30.4
PCB-153	0.71	1.4	0.86	11.6	0.73	2.7	0.84	29.7
PCB-180	0.81	0.3	0.93	10.1	0.79	1.1	0.83	16.9
o,p-DDE	0.80	4.1	1.04	13.7	0.87	3.6	0.99	25.3
p,p-DDE	0.87	1.4	1.09	10.9	0.92	2.1	0.90	2.9
o,p-TDE	1.32	5.8	1.83	10.3	1.57	3.0	1.36	2.9
o,p-DDT	1.47	6.3	1.61	12.0	1.36	5.0	1.07	4.4
p,p-DDT	0.15	6.7	0.00	-	0.00	-	0.00	-

Tabel 6: Resultaten QA2 monster in ng TEQ/kg grond

	NEN		SFE		MSPS		ASE		Soxlett	
	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%	Gem	VC%
Dioxinen	19.42	19.9	19.74	12.5	22.46	9.8	24.09	7.0	19.40	9.0

Uit tabel 2 t/m 4 blijkt dat de resultaten verkregen met de vier methoden redelijk overeenstemmen met uitzondering van p,p-DDT (thermische ontleding zie ook hierna).

In tabel 5 is het resultaat van een kwaliteitscontrole monster (QA1) gegeven. Dit monster bestaande uit blanco bosgrond is gespiked op een niveau van 1,0 mg/kg voor alle te bepalen bestrijdingsmiddelen. Over het algemeen zijn de resultaten redelijk goed. Voor beta- en delta-HCH is de terugvinding te hoog. Dit kan veroorzaakt worden doordat de berekening voor deze componenten

uitgevoerd is ten opzichte van gelabeld gamma-HCH. Indien gelabeld beta- en delta-HCH beschikbaar is kan het gehalte nauwkeuriger berekend worden. Ook wijken de gehalten van DDT af (zie ook hierna).

In tabel 6 is het resultaat van kwaliteitscontrole monster (QA2) gegeven. Dit monster bestaande uit blanco grond is gespiked met dioxinen op een niveau van 19.8 ng TEQ/kg grond. De resultaten zijn voor de dioxinen goed.

Helaas is uit het onderzoek gebleken dat de grond/baggerspecie afkomstig uit het Noordzeekanaal geen of nauwelijks PCB's bevat. Wel is gebleken dat de grond uit de omgeving van Hengelo PCB's bevat. Daar er aan deze grond geen gelabeld PCB was toegevoegd kan de hoeveelheid niet berekend worden. Aangenomen wordt dat de hoeveelheid PCB's in dit monster voldoende hoog is om in het mengmonster op zowel tijdstip 0 als na twee maanden het gehalte te kunnen bepalen.

In paragraaf 2.8 is beschreven dat, om de gehalten aan de gechloreerde verbindingen te kunnen berekenen, er aan alle monsters gelabelde verbindingen zijn toegevoegd. Dit is gedaan voor alle te bepalen componenten. Een uitzondering hierop is DDT. Voor extractie is aan de monsters ¹³C-p,p-DDT en ¹³C-p,p-DDE toegevoegd. Na meting is gebleken dat van de gelabelde DDT zeer weinig tot niets terug werd gevonden. Dit kan het gevolg van thermische degradatie tijdens de opwerking of tijdens de analyse zijn. Het meest waarschijnlijk is tijdens de extractie, aangezien er bij extractie volgens NEN 5734 duidelijk meer DDT teruggevonden wordt dan bij de andere extractietechnieken, waarbij bij hogere temperatuur en druk gewerkt wordt. De gevonden gehalten voor o,p-DDT en p,p-DDT zijn berekend ten opzichte van ¹³C-p,p-DDE.

Aan de hand van de gehalten zoals vermeld in tabel 2 t/m 4 is een voorstel geformuleerd voor het maken van een mengmonster voor verder onderzoek.

Het voorstel is als volgt:

- 1 deel grond verontreinigd met HCH
- 1 deel grond verontreinigd met DDT
- 3 delen grond verontreinigd met dioxinen

Dit mengmonster dient vervolgens 1 op 1 gemengd te worden met de te gebruiken substraten. Hierbij is als uitgangspunt genomen dat het dioxinen bevattende monster in verband met de detectiegrens maximaal 3 à 4 maal mag worden verdund om een eventuele afbraak goed te kunnen bepalen.

Bij het toepassen van de geautomatiseerde opwerkingssystemen is gekeken naar een aantal factoren welke een rol spelen bij eventuele inzetbaarheid. Naast de feitelijke resultaten, hoe verhouden de gemeten gehalte zich ten opzichte van de gehalte verkregen met de NEN norm, zijn dit onder meer de volgende:

- a) Gebruikersvriendelijkheid
- b) Tijdsbesparing
- c) Besparing organische oplosmiddelen
- d) Robuustheid

Hieronder worden bovengenoemde onderwerpen kort besproken.

a) Gebruikersvriendelijkheid

De instelling van de parameters van de drie geteste systemen zoals temperatuur, druk, tijd enz. is vrij gemakkelijk uit te voeren. De gegevens worden ingevoerd via een computer of via een toetsenbord op het apparaat.

Methoden kunnen worden opgeslagen en wanneer nodig geactiveerd worden. Voor wat betreft de voorbereiding van de monsters is er een grote overeenkomst tussen SFE en ASE. Bij beide systemen wordt een bepaalde hoeveelheid bijv. 10 gram in een buis afgewogen. Deze buis wordt direct in het systeem geplaatst en de extractie kan plaatsvinden. De geëxtraheerde componenten worden bij SFE in een organisch oplosmiddel gebracht en bij ASE komen de componenten mee met het extractiemiddel. Bij MSPS wordt het monster in een extractiefles gebracht te samen met het extractiemiddel. Nadat de extractie uitgevoerd is dient het extract overgeschonken te worden. Deze laatste stap is tijdrovend en niet kwantitatief, er blijft namelijk altijd wat extract in het monster achter.

b) Tijdsbesparing

Alle drie de systemen leveren een aanzienlijke tijdsbesparing op. Bij zowel SFE als ASE is dit een factor vier ten opzichte van de NEN norm. Bij de MSPS is dit duidelijk minder.

c) Besparing organische oplosmiddelen

Bij het gebruik van de NEN norm is 220 ml organisch oplosmiddel voor de extractie nodig. Bij SFE wordt het monster geëxtraheerd met enkele honderden ml's superkritische CO₂ waaraan eventueel enkele milliliters van een organisch oplosmiddel is toegevoegd. Het extract wordt uiteindelijk opgevangen in bijv. 10 ml organisch oplosmiddel. Bij de ASE is ongeveer 30 ml oplosmiddel nodig. Van belang bij de ASE is dat het volume van de extractiebuis niet te groot is ten opzichte van het volume van het monster.

d) Robuustheid

De robuustheid van alle drie de systemen is redelijk goed. Het minst robuust is de MSPS. Bij de MSPS worden de te extraheren monsters in extractiepotten gedaan welke zich bevinden op een carrousel. Eén van de potten wordt gebruikt om het systeem te controleren. In deze "monitoringpot" wordt een sensor voor de druk en de temperatuur gebracht. Aan de hand van de ingestelde parameters en de uitlezing van de monitoringpot wordt het systeem gestuurd. Het is derhalve essentieel dat er geen verschil is in samenstelling tussen de monsters welke ingezet worden. Zou bijvoorbeeld het watergehalte in één van de monsters afwijken ten opzichte van het monster in de monitoringpot dan zal de parameter druk en temperatuur in deze pot afwijken van de ingestelde waarden. Bij overschrijding van de maximaal toegestane druk zal het veiligheidsventiel opengaan en verdwijnt het extractiemiddel. Tijdens de uitgevoerde experimenten is dit meerdere malen gebeurd.

Bij het gebruik van SFE wordt de hoeveelheid superkritisch CO₂ door een variabele restrictor (naaldventiel) geregeld. Bij het geteste systeem moest de restrictor met de hand afgeregeld worden. Dit afregelen is moeizaam en in hoeverre de instelling bij verschillende matrices gelijk blijft is moeilijk te zeggen. Bij een volledig automatisch systeem wordt e.e.a. elektronisch geregeld en zijn problemen niet te verwachten. De robuustheid van ASE is vergelijkbaar met de SFE.

4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

- Voor het laboratorium onderzoek naar de biodegradatie van gechloreerde organische verbindingen met behulp van schimmeltechnologie dienen de onderzochte grondmonsters als volgt gemengd te worden:
 - 1 deel grond verontreinigd met HCH
 - 1 deel grond verontreinigd met DDT
 - 3 delen grond verontreinigd met dioxinen.
- De gehalten aan bestrijdingsmiddelen en dioxinen in de onderzochte monsters zijn voldoende hoog om, na mengen in de voorgestelde verhouding, afbraak vast te kunnen stellen.
- De met HCH verontreinigde grond bevat voldoende polychloorbifenylen om, na mengen in de voorgesteld verhouding, afbraak vast te kunnen stellen.
- De nauwkeurigheid van de bepaling is voor de meeste componenten m.u.v. beta-HCH, delta- HCH en p,p-DDT voldoende hoog.
- Het gebruik van geautomatiseerde opwerkingsapparatuur is tijdbesparend, chemicaliën besparend en resultaten zijn analist onafhankelijk.
Toepassing van SFE en ASE is voor dit soort onderzoek gelijkwaardig.
MSPS is bij opwerking van verschillende matrices minder geschikt.
- Voor de kwantitatieve bepaling van beta- en delta-HCH zouden gelabelde verbindingen aangeschaft moeten worden.
- Voor de kwantitatieve bepaling van DDT dient de opwerking en de gebruikte meetapparatuur geoptimaliseerd te worden zodat geen (thermische) degradatie op kan treden.

LITERATUUR

Geraadpleegde literatuur

- RIKILT-DLO rapport 97.25: W.A. Traag, T. Zuidema; Literatuurstudie naar methoden voor de bepaling van bestrijdingsmiddelen en polychloorbifenylen en polygechloreerde dibenzo-p-dioxinen, dibenzofuranen in grond
- BODEM: Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond. NEN 5730
- BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in grond. NEN 5734
- L.G.M.Th Tuinstra, A.H. Roos, A.M. Matser, W.A. Traag, J.A. van Rhijn; Fresenius J. Anal Chem, 1991, vol 339, p.384-386
- C. Molins et al ; Chromatografia, 1996, vol 43, p.527-532
- B.E. Richter et al; American Laboratory, 1995,
- Dionex technical note 206

VERVOLG BIJLAGE 1

BLANCO GROND GESPIKED MET DDT, HCH EN PCB'S (QA1)

- Weeg 20 maal 10 gram monster af
- Voeg 20 μl ^{13}C -p,p-DDT (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ iso-octaan) toe
- Voeg 20 μl ^{13}C -p,p-DDE (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ iso-octaan) toe
- Voeg 20 μl ^{13}C -Lindaan (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 50 μl ^{13}C -PCB-28 (42.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 50 μl ^{13}C -PCB-52 (40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 50 μl ^{13}C -PCB-101 (39.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 50 μl ^{13}C -PCB-138 (40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 50 μl ^{13}C -PCB-180 (37.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nonaan) toe
- Voeg 1.0 ml DDT1 (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ iso-octaan) toe
- Voeg 1.0 ml HCH1 (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ iso-octaan) toe
- Voeg 1.0 ml PCB1 (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ iso-octaan) toe

BLANCO GROND GESPIKED MET DIOXINEN EN PLANAIRE CB'S (QA2)

- Weeg 25 maal 10 gram monster af
- Voeg 686 μl ^{13}C -dioxinen (Y2; 0.1 $\text{pg}/\mu\text{l}$ toluen) toe
- Voeg 34.3 μl ^{12}C -dioxinen (X1; 2.0 $\text{pg}/\mu\text{l}$ toluen) toe

BIJLAGE 2

Inwegen monsters voor SFE

QA1-1	9.20 gram
QA1-2	7.18 gram
QA1-3	8.75 gram
QA1-4	8.91 gram
QA1-5	8.81 gram
DIOX-1	7.32 gram
DIOX-2	6.24 gram
DIOX-3	6.17 gram
DIOX-4	7.11 gram
DIOX-5	6.49 gram
DDT-5	9.30 gram

BIJLAGE 3

Gemeten ionen per component

Component	Ion 1	Ion 2
alpha-HCH	218.912	216.915
beta-HCH	218.912	216.915
gamma-HCH	218.912	216.915
delta-HCH	218.912	216.915
13C-Lindaan	224.932	222.935
PCB-28	255.961	257.958
13C-PCB-28	268.002	269.999
PCB-52	291.919	289.922
13C-PCB-52	303.960	301.963
PCB-101	325.880	327.878
13C-PCB-101	337.921	339.918
PCB-118	325.880	327.878
PCB-138	359.842	361.839
13C-PCB-138	371.882	373.879
PCB-153	359.842	361.839
PCB-180	393.803	395.800
13C-PCB-180	405.843	407.840
o,p-DDT	235.008	237.005
p,p-DDT	235.008	237.005
13C-p,p-DDT	248.052	250.049
o,p-DDE	246.000	247.998
p,p-DDE	246.000	247.998
13C-p,p-DDE	260.047	262.044
o,p-TDE	235.008	237.005

BIJLAGE 4

Resultaten HCH monster in mg/kg grond

	NEN-1	NEN-2	NEN-3	NEN-4	NEN-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	3.61	6.89	4.33	5.19	4.87	4.98	1.23	24.62%
beta-HCH	42.55	66.59	57.44	58.26	55.80	56.13	8.66	15.44%
gamma-HCH	0.08	0.14	0.14	0.10	0.10	0.11	0.03	22.92%
delta-HCH	0.20	0.32	0.23	0.33	0.25	0.27	0.06	20.60%

	SFE-1	SFE-2	SFE-3	SFE-4	SFE-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	7.93	*	6.90	*	3.84	6.22	2.12	34.12%
beta-HCH	55.37	*	53.51	*	45.01	51.30	5.52	10.76%
gamma-HCH	0.13	*	0.12	*	0.08	0.11	0.03	26.21%
delta-HCH	0.27	*	0.25	*	0.22	0.25	0.02	9.90%

	MSPS-1	MSPS-2	MSPS-3	MSPS-4	MSPS-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	3.96	*	4.28	6.68	3.37	4.57	1.45	31.79%
beta-HCH	42.40	*	40.01	51.90	44.39	44.67	5.14	11.50%
gamma-HCH	0.11	*	0.12	0.27	0.11	0.15	0.08	51.25%
delta-HCH	0.22	*	0.18	0.29	0.33	0.25	0.07	26.52%

	ASE-1	ASE-2	ASE-3	ASE-4	ASE-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	6.71	*	6.40	*	7.99	7.03	0.84	11.97%
beta-HCH	51.19	*	51.87	*	56.50	53.19	2.89	5.43%
gamma-HCH	0.21	*	0.12	*	0.19	0.17	0.04	26.20%
delta-HCH	0.28	*	0.26	*	0.33	0.29	0.04	12.25%

* Uitbijter

BIJLAGE 5

Resultaten DDT monster in mg/kg grond

	NEN-1	NEN-2	NEN-3	NEN-4	NEN-5	GEM	STD	VC%
o,p-DDE	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	5.13%
p,p-DDE	0.79	0.73	0.79	0.77	0.84	0.78	0.04	5.23%
o,p-TDE	0.21	0.22	0.23	0.20	0.16	0.20	0.03	13.24%
o,p-DDT	2.93	3.21	3.71	2.96	2.45	3.05	0.46	15.05%
p,p-DDT	1.56	1.39	1.78	1.55	2.46	1.75	0.42	24.11%

	SFE-1	SFE-2	SFE-3	SFE-4	SFE-5	GEM	STD	VC%
o,p-DDE	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	23.38%
p,p-DDE	0.57	0.58	0.50	0.55	0.60	0.56	0.04	6.90%
o,p-TDE	0.22	0.22	0.20	0.22	0.23	0.22	0.01	5.02%
o,p-DDT	2.35	2.28	1.84	2.61	2.49	2.31	0.29	12.70%
p,p-DDT	0.45	0.37	0.24	0.32	0.29	0.33	0.08	24.01%

	MSPS-1	MSPS-2	MSPS-3	MSPS-4	MSPS-5	GEM	STD	VC%
o,p-DDE	0.01	0.01	*	0.01	0.01	0.01	0.00	8.50%
p,p-DDE	0.54	0.63	*	0.58	0.53	0.57	0.04	7.61%
o,p-TDE	0.20	0.23	*	0.21	0.21	0.21	0.01	5.92%
o,p-DDT	2.71	3.17	*	2.89	2.85	2.91	0.19	6.64%
p,p-DDT	0.63	1.06	*	0.64	0.35	0.67	0.29	43.68%

	ASE-1	ASE-2	ASE-3	ASE-4	ASE-5	GEM	STD	VC%
o,p-DDE	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	5.97%
p,p-DDE	0.61	0.62	0.61	0.58	0.56	0.60	0.03	4.45%
o,p-TDE	0.23	0.21	0.23	0.22	0.19	0.22	0.02	7.75%
o,p-DDT	2.80	2.50	2.59	2.75	2.22	2.57	0.23	8.97%
p,p-DDT	0.37	0.34	0.19	0.22	0.11	0.25	0.11	43.84%

* Uitbijter

BIJLAGE 6

1) Resultaten Blanco monster in mg/kg grond

	BLNEN	BL.SFE	BL.MSPS	BLASE
alpha-HCH	0.00	0.00	0.00	0.00
beta-HCH	0.01	0.02	0.00	0.00
gamma-HCH	0.00	0.00	0.00	0.00
delta-HCH	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-28	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-52	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-101	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-118	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-138	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-153	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB-180	0.00	0.00	0.00	0.00
o,p-DDE	0.00	0.00	0.00	0.00
p,p-DDE	0.01	0.01	0.01	0.01
o,p-TDE	0.00	0.00	0.00	0.00
o,p-DDT	0.02	0.02	0.03	0.03
p,p-DDT	0.00	0.00	0.00	0.00

2) Resultaten Blanco monster in ng/kg grond

	NEN	SFE	ASE	MSPS	SOXL
2,3,7,8-TCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,3,7,8-TCDD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99
1,2,3,7,8-PeCDF	1.47	1.57	0.00	0.00	2.14
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	2.20	1.20	2.03	2.07
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	0.00	0.00	0.00	4.99
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.08	0.00	2.80	3.03	4.02
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	0.00	2.44	0.00	0.00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	2.22	2.56	2.77	3.52
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	0.00	2.17	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12.51	0.00	15.15	19.22	**
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	18.97	20.68	26.52	35.47	42.32
OCDF	0.00	0.00	23.24	0.00	**
OCDD	138.93	151.10	136.32	232.59	**
TEQ TOTAAL	1.27	1.76	2.17	2.38	5.80

** Geen interne standaard teruggevonden

	NEN	SFE	ASE	MSPS	SOXL
3,4_3,4_PCB	4.03	15.94	5.05	26.85	0.00
3,4_3,4,5-PCB	2.00	2.23	2.46	0.00	3.45
3,4,5_3,4,5-PCB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TEQ TOTAAL	0.20	0.23	0.25	0.01	0.34

BIJLAGE 7

Resultaten QA1 in mg/kg grond

	NEN-2	NEN-3	NEN-4	NEN-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	1.03	1.19	1.13	1.22	1.14	0.08	7.34%
beta-HCH	1.86	1.60	1.58	1.45	1.62	0.17	10.55%
gamma-HCH	0.97	0.93	0.92	0.92	0.93	0.02	2.24%
delta-HCH	1.83	1.71	1.70	1.63	1.72	0.09	4.95%
PCB-28	0.98	1.00	0.99	1.02	1.00	0.02	1.68%
PCB-52	0.70	0.70	0.68	0.68	0.69	0.01	1.78%
PCB-101	0.75	0.74	0.74	0.74	0.74	0.00	0.31%
PCB-118	0.89	0.84	0.82	0.82	0.84	0.03	3.70%
PCB-138	0.76	0.79	0.76	0.75	0.77	0.02	2.40%
PCB-153	0.70	0.72	0.70	0.71	0.71	0.01	1.38%
PCB-180	0.81	0.81	0.80	0.81	0.81	0.00	0.29%
o,p-DDE	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	0.01	1.09%
p,p-DDE	0.87	0.85	0.87	0.86	0.87	0.01	1.39%
o,p-TDE	1.34	1.34	1.39	1.21	1.32	0.08	5.84%
o,p-DDT	1.55	1.52	1.47	1.34	1.47	0.09	6.31%
p,p-DDT	*	0.16	0.15	0.14	0.15	0.01	6.67%

	SFE-1	SFE-2	SFE-3	SFE-4	SFE-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	1.30	2.09	1.50	1.58	1.57	1.61	0.29	18.04%
beta-HCH	1.62	3.57	1.69	3.03	1.86	2.35	0.89	37.68%
gamma-HCH	0.97	1.28	1.06	0.98	1.05	1.07	0.12	11.47%
delta-HCH	1.64	2.12	1.83	1.73	1.95	1.86	0.19	10.18%
PCB-28	1.06	1.49	1.20	1.18	1.25	1.24	0.16	12.72%
PCB-52	0.75	0.94	0.79	0.75	0.78	0.80	0.08	9.61%
PCB-101	0.80	1.00	0.82	0.81	0.83	0.85	0.08	9.69%
PCB-118	0.86	1.10	0.92	0.88	0.94	0.94	0.10	10.20%
PCB-138	0.82	-1.06	0.90	0.84	0.90	0.90	0.09	10.27%
PCB-153	0.79	1.02	0.85	0.77	0.85	0.86	0.10	11.60%
PCB-180	0.86	1.09	0.90	0.88	0.90	0.93	0.09	10.13%
o,p-DDE	0.95	1.30	1.01	0.96	1.01	1.04	0.14	13.67%
p,p-DDE	0.97	1.29	1.07	1.03	1.08	1.09	0.12	10.88%
o,p-TDE	1.62	2.13	1.83	1.75	1.81	1.83	0.19	10.27%
o,p-DDT	1.42	1.93	1.61	1.52	1.56	1.61	0.19	12.01%
p,p-DDT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

* Uitbijter

VERVOLG BIJLAGE 7

	MSPS-1	MSPS-2	MSPS-3	MSPS-4	MSPS-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	1.33	1.37	1.22	1.36	1.40	1.34	0.07	4.97%
beta-HCH	1.41	1.42	1.36	1.36	1.44	1.40	0.04	2.65%
gamma-HCH	0.93	0.94	0.92	0.91	0.95	0.93	0.02	1.73%
delta-HCH	1.63	1.59	1.47	1.57	1.67	1.59	0.08	4.77%
PCB-28	1.08	1.08	1.06	1.12	1.03	1.07	0.03	2.98%
PCB-52	0.70	0.70	0.71	0.69	0.70	0.70	0.01	1.01%
PCB-101	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.00	0.31%
PCB-118	0.81	0.84	0.80	0.81	0.85	0.82	0.02	2.47%
PCB-138	0.76	0.76	0.75	0.75	0.78	0.76	0.01	1.29%
PCB-153	0.75	0.70	0.72	0.73	0.75	0.73	0.02	2.74%
PCB-180	0.80	0.78	0.78	0.79	0.79	0.79	0.01	1.11%
o,p-DDE	0.92	0.85	0.86	0.87	0.85	0.87	0.03	3.61%
p,p-DDE	0.94	0.91	0.93	0.92	0.89	0.92	0.02	2.08%
o,p-TDE	1.64	1.55	1.60	1.53	1.54	1.57	0.05	2.96%
o,p-DDT	1.41	1.40	1.40	1.25	1.33	1.36	0.07	5.03%
p,p-DDT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

	ASE-1	ASE-2	ASE-3	ASE-4	ASE-5	GEM	STD	VC%
alpha-HCH	1.46	1.49	1.43	1.45	1.20	1.40	0.12	8.47%
beta-HCH	1.49	1.46	1.46	1.50	1.90	1.56	0.19	12.05%
gamma-HCH	0.97	0.94	0.95	0.97	0.81	0.93	0.07	7.18%
delta-HCH	1.80	1.70	1.82	1.85	0.86	1.60	0.42	26.26%
PCB-28	1.02	0.98	1.01	1.02	0.59	0.92	0.19	20.55%
PCB-52	0.69	0.69	0.67	0.69	0.68	0.68	0.01	1.41%
PCB-101	0.73	0.72	0.71	0.73	0.87	0.75	0.07	8.94%
PCB-118	0.79	0.74	0.74	0.78	0.83	0.77	0.04	4.78%
PCB-138	0.74	0.77	0.74	0.77	1.13	0.83	0.17	20.39%
PCB-153	0.72	0.72	0.73	0.74	1.28	0.84	0.25	29.72%
PCB-180	0.77	0.76	0.77	0.78	1.09	0.83	0.14	16.92%
o,p-DDE	0.88	0.87	0.84	0.91	1.43	0.99	0.25	25.25%
p,p-DDE	0.90	0.91	0.87	0.93	*	0.90	0.03	2.93%
o,p-TDE	1.41	1.32	1.36	1.34	*	1.36	0.04	2.85%
o,p-DDT	1.12	1.09	1.06	1.01	*	1.07	0.05	4.38%
p,p-DDT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

* Uitbijter

BIJLAGE 8

Resultaten QA2 in ng/kg grond

	NEN1	NEN2	NEN3	NEN4	NEN5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	9.20	8.36	8.57	***	9.07	8.80	0.40	4.6%
2,3,7,8-TCDD	6.40	7.24	6.14	6.09	6.64	6.50	0.47	7.2%
1,2,3,7,8-PeCDF	8.34	7.43	7.05	8.27	7.56	7.73	0.56	7.2%
2,3,4,7,8-PeCDF	5.40	8.23	5.43	8.72	9.25	7.41	1.85	25.0%
1,2,3,7,8-PeCDD	***	9.91	***	8.90	9.37	9.39	0.51	5.4%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9.09	8.62	9.00	***	9.32	9.01	0.29	3.2%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.70	7.81	8.20	7.61	9.85	8.43	0.89	10.6%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.18	8.40	7.02	7.71	8.56	7.77	0.70	9.0%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.00	7.43	7.21	6.89	8.46	7.60	0.63	8.3%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.45	8.15	8.74	8.14	8.77	8.45	0.31	3.6%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	***	7.69	8.36	7.55	8.76	8.09	0.57	7.1%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	19.62	21.05	20.32	19.35	18.50	19.77	0.97	4.9%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7.54	7.51	8.34	***	9.68	8.27	1.02	12.3%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	31.06	27.48	25.62	28.81	29.69	28.53	2.09	7.3%
OCDF	27.87	26.82	***	***	22.92	25.87	2.61	10.1%
OCDD	166.52	144.77	109.28	211.51	114.55	149.33	41.82	28.0%
TEQ TOTAAL	15.36	23.06	15.57	19.79	23.32	19.42	3.87	19.9%

	SFE1	SFE2	SFE3	SFE4	SFE5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	9.54	5.80	8.51	***	8.39	8.06	1.59	19.8%
2,3,7,8-TCDD	6.16	4.42	5.50	6.26	6.35	5.74	0.81	14.1%
1,2,3,7,8-PeCDF	7.05	4.73	6.15	7.47	6.86	6.45	1.07	16.6%
2,3,4,7,8-PeCDF	9.00	7.36	9.49	5.54	8.93	8.07	1.62	20.1%
1,2,3,7,8-PeCDD	***	5.11	9.63	10.80	9.99	8.88	2.56	28.8%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.28	6.83	8.35	9.10	8.11	8.13	0.82	10.1%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.45	6.03	8.30	9.66	8.66	8.22	1.33	16.2%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.12	7.53	8.10	8.44	8.05	7.85	0.52	6.6%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	*	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.35	5.15	6.53	7.98	8.75	7.15	1.39	19.4%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.93	12.70	9.31	9.18	7.92	9.61	1.81	18.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9.58	6.58	7.37	7.77	9.30	8.12	1.28	15.8%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	16.07	**	23.17	18.34	***	19.20	3.63	18.9%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9.05	8.29	***	***	*	8.67	0.54	6.2%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	26.12	**	***	39.52	42.74	36.13	8.82	24.4%
OCDF	***	*	***	*	*			
OCDD	***	*	***	*	*			
TEQ TOTAAL	17.67	16.67	21.25	20.60	22.50	19.74	2.47	12.5%

* Interferentie

** Uitbijter

*** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

VERVOLG BIJLAGE 8

	ASE1	ASE2	ASE3	ASE4	ASE5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	10.68	10.55	**	10.02	10.34	10.40	0.29	2.8%
2,3,7,8-TCDD	6.44	6.60	**	7.13	6.78	6.74	0.29	4.4%
1,2,3,7,8-PeCDF	6.85	6.98	**	7.26	6.46	6.89	0.33	4.8%
2,3,4,7,8-PeCDF	10.16	10.39	**	10.11	10.12	10.20	0.13	1.3%
1,2,3,7,8-PeCDD	9.52	10.20	**	11.60	12.67	11.00	1.41	12.8%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9.10	9.92	**	9.65	9.02	9.42	0.43	4.6%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.72	9.20	**	9.14	9.39	9.11	0.28	3.1%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.73	8.41	**	8.75	9.38	8.57	0.69	8.0%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	**	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.61	***	**	7.81	8.11	7.84	0.26	3.3%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.84	9.11	**	8.63	9.45	9.01	0.35	3.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	***	***	**	7.99	9.34	8.66	0.95	11.0%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	19.56	21.39	**	21.50	21.17	20.91	0.91	4.3%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8.51	7.20	**	8.77	9.26	8.44	0.88	10.5%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	31.97	27.89	**	31.69	26.71	29.57	2.66	9.0%
OCDF	38.68	***	**	27.04	33.89	33.20	5.85	17.6%
OCDD	195.68	***	**	131.31	155.61	160.87	32.51	20.2%
TEQ TOTAAL	22.72	22.53	**	25.32	25.76	24.09	1.70	7.0%

	MSPS1	MSPS2	MSPS3	MSPS4	MSPS5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	9.63	10.14	***	10.38	***	10.05	0.38	3.8%
2,3,7,8-TCDD	6.24	6.94	7.75	7.48	6.85	7.05	0.59	8.4%
1,2,3,7,8-PeCDF	7.06	6.84	7.52	6.89	7.90	7.24	0.46	6.3%
2,3,4,7,8-PeCDF	10.44	10.22	12.01	8.91	9.22	10.16	1.22	12.0%
1,2,3,7,8-PeCDD	9.89	***	***	10.69	11.62	10.73	0.87	8.1%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9.80	10.23	9.74	9.73	9.20	9.74	0.37	3.8%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	9.34	10.35	9.62	10.01	9.49	9.76	0.41	4.2%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	8.38	10.01	8.51	11.52	9.94	9.67	1.29	13.3%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.73	8.22	8.64	8.33	8.10	8.40	0.27	3.2%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	9.63	9.76	9.45	9.38	8.37	9.32	0.55	5.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	***	9.63	10.18	8.76	8.46	9.26	0.79	8.5%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	20.74	22.77	22.87	27.27	*	23.41	2.75	11.8%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8.29	8.61	7.61	9.89	*	8.60	0.96	11.1%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	34.15	31.21	33.51	26.82	30.37	31.21	2.91	9.3%
OCDF	38.90	28.98	*	26.08	28.02	30.49	5.73	18.8%
OCDD	169.00	137.45	*	136.04	137.70	145.05	15.98	11.0%
TEQ TOTAAL	23.15	20.02	20.39	25.24	23.49	22.46	2.21	9.8%

- * Interferentie
- ** Monster mislukt
- *** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

VERVOLG BIJLAGE 8

	SOXL1	SOXL2	SOXL3	SOXL4	SOXL5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	9.75	10.48	9.87	9.96	9.67	9.95	0.32	3.2%
2,3,7,8-TCDD	6.38	7.01	7.15	6.07	6.37	6.60	0.47	7.1%
1,2,3,7,8-PeCDF	5.53	8.44	6.46	5.89	8.54	6.97	1.42	20.4%
2,3,4,7,8-PeCDF	8.13	10.00	11.06	9.75	10.46	9.88	1.10	11.1%
1,2,3,7,8-PeCDD	2.97	***	3.67	4.68	4.88	4.05	0.89	22.1%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.54	9.56	8.76	9.84	8.96	9.13	0.55	6.0%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.75	***	9.70	9.52	9.31	9.32	0.41	4.4%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.87	7.59	7.26	8.75	8.57	8.01	0.64	8.0%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.50	***	7.72	7.42	7.27	7.48	0.19	2.5%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.86	10.80	9.02	9.39	8.07	9.23	1.00	10.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9.77	***	7.94	***	***	8.86	1.29	14.6%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	20.63	28.70	21.66	***	20.54	22.88	3.91	17.1%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	***	***	10.03	*	12.51	11.27	1.75	15.5%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	29.12	47.08	47.42	***	47.39	42.75	9.09	21.3%
OCDF	*	*	***	*	*			
OCDD	*	*	*	*	*			
TEQ TOTAAL	18.81	17.04	21.66	19.06	20.45	19.40	1.75	9.0%

* Interferentie

** Monster mislukt

*** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

BIJLAGE 9

Resultaten DIOX monster in ng/kg grond

	NEN1	NEN2	NEN3	NEN4	NEN5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	1.86	*	2.24	1.60	1.92	1.91	0.26	13.9%
2,3,7,8-TCDD	0.39	*	0.46	0.47	0.57	0.47	0.07	15.7%
1,2,3,7,8-PeCDF	***	1.89	1.52	1.31	1.82	1.63	0.27	16.4%
2,3,4,7,8-PeCDF	3.88	3.34	4.04	4.23	4.24	3.95	0.37	9.3%
1,2,3,7,8-PeCDD	2.72	***	2.81	2.67	2.65	2.71	0.07	2.6%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.10	6.61	7.31	7.02	6.91	6.99	0.26	3.7%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6.24	6.59	6.18	6.18	6.08	6.25	0.20	3.1%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	12.68	11.35	12.27	12.57	12.28	12.23	0.52	4.3%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.07	4.79	4.94	4.40	4.62	4.56	0.34	7.5%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	28.75	30.92	31.74	29.54	32.34	30.66	1.50	4.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.65	9.36	10.26	8.76	9.07	9.22	0.64	7.0%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	89.34	84.27	87.25	81.61	80.67	84.63	3.67	4.3%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	11.38	11.34	11.81	12.08	11.30	11.58	0.35	3.0%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1272.49	1427.31	1428.33	1208.59	1263.22	1319.99	101.42	7.7%
OCDF	490.79	573.63	547.04	534.40	506.72	530.52	32.75	6.2%
OCDD	1.2E+04	1.4E+04	1.4E+04	1.2E+04	1.2E+04	12638.54	996.97	7.9%
TEQ TOTAAL	36.64	38.36	40.86	36.31	37.70	37.89	1.81	4.8%

	SFE1	SFE2	SFE3	SFE4	SFE5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	1.95	3.04	2.78	2.41	2.45	2.53	0.41	16.3%
2,3,7,8-TCDD	1.25	1.75	1.76	***	***	1.59	0.29	18.5%
1,2,3,7,8-PeCDF	2.30	3.81	3.16	2.31	2.40	2.80	0.67	24.0%
2,3,4,7,8-PeCDF	5.17	6.81	6.09	4.85	4.56	5.50	0.93	17.0%
1,2,3,7,8-PeCDD	***	4.12	4.35	3.19	3.28	3.74	0.58	15.6%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.31	11.97	8.79	7.82	8.24	8.83	1.84	20.8%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6.77	10.26	7.86	7.31	7.32	7.90	1.37	17.4%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	13.85	17.87	15.22	14.20	14.21	15.07	1.65	10.9%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.42	5.53	5.72	4.95	4.73	5.07	0.54	10.7%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	30.82	38.63	35.86	31.45	30.99	33.55	3.52	10.5%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9.17	11.85	11.85	10.06	9.49	10.48	1.29	12.3%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	94.84	104.11	103.69	97.46	98.66	99.75	4.04	4.0%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10.88	14.97	13.40	11.50	11.96	12.54	1.64	13.1%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1224.63	1243.04	1392.29	1148.54	1214.94	1244.69	89.89	7.2%
OCDF	566.53	611.82	615.33	560.47	531.98	577.23	35.68	6.2%
OCDD	1.1E+04	1.3E+04	1.5E+04	1.1E+04	1.2E+04	12228.83	1485.53	12.1%
TEQ TOTAAL	36.04	44.33	46.21	36.52	37.16	40.05	4.82	12.0%

* Interferentie

*** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

VERVOLG BIJLAGE 9

	MSPS1	MSPS2	MSPS5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	2.17	2.37	2.51	2.35	0.17	7.2%
2,3,7,8-TCDD	0.65	0.62	0.80	0.69	0.10	14.1%
1,2,3,7,8-PeCDF	2.39	2.73	2.37	2.50	0.20	8.1%
2,3,4,7,8-PeCDF	5.38	5.03	5.58	5.33	0.28	5.2%
1,2,3,7,8-PeCDD	3.29	3.32	3.48	3.36	0.10	3.0%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.67	8.90	8.56	8.71	0.17	2.0%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7.56	7.47	7.40	7.48	0.08	1.1%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	14.37	15.36	14.65	14.79	0.51	3.4%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.52	5.05	4.49	4.69	0.32	6.7%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	29.30	41.82	31.73	34.28	6.64	19.4%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.98	10.33	9.53	9.61	0.68	7.0%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	79.79	97.57	80.77	86.04	9.99	11.6%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	11.25	14.64	11.84	12.58	1.81	14.4%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1176.10	2114.58	1417.58	1569.42	487.32	31.1%
OCDF	569.38	500.65	638.68	569.57	69.02	12.1%
OCDD	1.4E+04	1.7E+04	1.8E+04	16224.49	2166.89	13.4%
TEQ TOTAAL	39.74	53.61	47.14	46.83	6.94	14.8%

	ASE1	ASE2	ASE3	ASE4	ASE5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	1.75	2.04	2.03	***	2.20	2.01	0.19	9.3%
2,3,7,8-TCDD	0.61	1.05	1.09	0.88	0.97	0.92	0.19	20.8%
1,2,3,7,8-PeCDF	2.16	2.42	2.64	2.83	2.63	2.54	0.26	10.1%
2,3,4,7,8-PeCDF	4.40	3.98	4.67	6.30	5.10	4.89	0.89	18.1%
1,2,3,7,8-PeCDD	***	3.12	3.75	3.94	3.47	3.57	0.36	10.0%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.37	7.34	8.22	9.94	8.07	8.19	1.06	12.9%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6.43	6.44	6.99	8.93	6.84	7.13	1.04	14.5%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	12.04	12.25	13.81	17.28	13.84	13.85	2.10	15.1%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.98	3.97	4.15	4.77	3.96	4.17	0.35	8.4%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	26.19	29.95	29.42	32.71	28.70	29.39	2.35	8.0%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.94	8.38	8.97	9.99	8.96	8.85	0.77	8.7%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	74.60	74.45	78.70	90.31	83.81	80.37	6.74	8.4%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10.18	10.14	11.01	12.42	11.20	10.99	0.93	8.5%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1134.21	1171.75	1279.57	1268.80	1205.91	1212.05	62.25	5.1%
OCDF	537.05	569.72	679.50	602.79	565.95	591.00	54.69	9.3%
OCDD	1.2E+04	1.3E+04	1.5E+04	1.3E+04	1.3E+04	13179.26	956.63	7.3%
TEQ TOTAAL	34.30	38.14	41.87	41.82	39.09	39.04	3.12	8.0%

* Interferentie

*** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

VERVOLG BIJLAGE 9

	SOXL1	SOXL2	SOXL3	SOXL4	SOXL5	GEM	STD	VC%
2,3,7,8-TCDF	2.50	3.30	2.89	***	3.65	3.09	0.50	16.2%
2,3,7,8-TCDD	1.21	1.39	1.37	1.31	1.20	1.30	0.09	6.8%
1,2,3,7,8-PeCDF	3.25	4.32	3.33	3.80	3.73	3.68	0.43	11.6%
2,3,4,7,8-PeCDF	5.94	7.98	6.57	8.36	7.14	7.20	0.99	13.8%
1,2,3,7,8-PeCDD	4.33	5.12	4.43	5.04	***	4.73	0.41	8.6%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	10.16	14.81	10.89	13.14	11.38	12.08	1.88	15.6%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.80	12.92	9.76	10.78	10.26	10.50	1.53	14.6%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.64	23.81	18.39	19.59	18.89	19.46	2.66	13.7%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.21	6.58	5.45	5.80	5.71	5.75	0.52	9.0%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	33.96	37.66	34.33	36.39	35.34	35.53	1.52	4.3%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	10.24	11.97	11.07	12.09	11.63	11.40	0.76	6.7%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	92.53	99.58	94.21	96.91	93.76	95.40	2.83	3.0%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.33	14.65	13.66	14.74	13.03	13.68	1.04	7.6%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1388.55	1576.69	1268.61	1441.69	1458.84	1426.88	112.03	7.9%
OCDF	726.01	751.60	565.48	706.27	809.97	711.87	90.64	12.7%
OCDD	1.7E+04	1.7E+04	1.2E+04	1.7E+04	1.8E+04	16168.14	2128.99	13.2%
TEQ TOTAAL	47.54	53.97	43.13	50.94	49.08	48.93	4.03	8.2%

	NEN1	NEN2	NEN3	NEN4	NEN5	GEM	STD	VC%
3,4_3,4_PCB	28.58	27.39	34.63	29.30	29.35	29.85	2.79	9.3%
3,4_3,4,5-PCB	1.76	1.73	1.92	1.81	1.88	1.82	0.08	4.5%
3,4,5_3,4,5-PCB	1.21	1.17	1.20	1.27	1.28	1.23	0.05	3.9%
TEQ TOTAAL	0.20	0.20	0.22	0.21	0.22	0.21	0.01	4.6%

	SFE1	SFE2	SFE3	SFE4	SFE5	GEM	STD	VC%
3,4_3,4_PCB	40.65	49.46	49.57	42.82	43.82	45.26	4.05	8.9%
3,4_3,4,5-PCB	2.25	2.87	2.58	2.62	2.47	2.56	0.23	9.0%
3,4,5_3,4,5-PCB	1.41	1.78	1.87	1.70	1.63	1.68	0.18	10.6%
TEQ TOTAAL	0.26	0.33	0.30	0.30	0.28	0.30	0.03	8.8%

	MSPS1	MSPS2	MSPS5	GEM	STD	VC%
3,4_3,4_PCB	30.77	35.11	33.28	33.05	2.18	6.6%
3,4_3,4,5-PCB	2.02	2.13	2.11	2.09	0.06	3.0%
3,4,5_3,4,5-PCB	1.27	1.37	1.38	1.34	0.06	4.7%
TEQ TOTAAL	0.23	0.24	0.24	0.24	0.01	3.3%

*** Isotoopratio voldoet niet aan de eisen

VERVOLG BIJLAGE 9

	ASE1	ASE2	ASE3	ASE4	ASE5	GEM	STD	VC%
3,4_3,4_PCB	28.77	30.48	33.58	33.93	34.30	32.21	2.45	7.6%
3,4_3,4,5-PCB	1.84	1.94	2.03	2.17	1.96	1.99	0.12	6.2%
3,4,5_3,4,5-PCB	1.20	1.11	1.35	1.57	1.33	1.31	0.17	13.2%
TEQ TOTAAL	0.21	0.22	0.23	0.25	0.23	0.23	0.01	6.5%

	SOXL1	SOXL2	SOXL3	SOXL4	SOXL5	GEM	STD	VC%
3,4_3,4_PCB	41.57	39.03	38.25	37.29	40.16	39.26	1.66	4.2%
3,4_3,4,5-PCB	2.26	2.52	2.36	2.34	2.51	2.40	0.11	4.7%
3,4,5_3,4,5-PCB	1.64	1.96	1.67	1.78	1.84	1.78	0.13	7.4%
TEQ TOTAAL	0.26	0.29	0.27	0.27	0.29	0.28	0.01	4.5%