

**Sorptiegedrag van organische
verontreinigingen
aan Rijn gesuspendeerd materiaal
en aan Rotterdams havenslib**

W.J.M. Hegeman & C.H. van der Weijden

**Eindrapport organische experimenten:
In opdracht van de Dienst Getijdewateren
onder contract nr.: DGW-996**

November 1992

**Afdeling Geochemie
Faculteit Aardwetenschappen
Rijksuniversiteit Utrecht
Budapestlaan 4
3584 CD Utrecht**

**SORPTIE GEDRAG VAN ORGANISCHE VERONTREINIGINGEN
AAN RIJN GESUSPENDEERD MATERIAAL EN AAN
ROTTERDAMS HAVENSLIB**

INHOUD

1.	Samenvatting	4
2.	Literatuurverslag	9
3.	Bepaling van partiticoëfficiënten (K_p) tussen vaste fase en vloeistof van Benzo(a)pyrene met behulp van de cosolvent methode	41
4.	Volatilization of chlorobenzene from water containing various humic acid concentrations	59
5.	Influence of ionic strength on the sorption of chlorobenzene and benzo(a)pyrene onto suspended matter from the Rhine and resuspended harbour sludge	89
6.	Comparison of theoretical and experimental hydrophobic dependent parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS)	104

VOORWOORD

Dit is het eindrapport "Organische verontreinigingen" van het project DGW:996 welke uitgevoerd is door:

Rijksuniversiteit te Utrecht

Vakgroep Geochemie

Budapestlaan 4

3584 CD Utrecht

Het project werd volledig gefinancierd door:

Dienst Getijdewateren (DGW) van Rijkswaterstaat

Postbus 20907

2500 EX Den Haag

Exemplaren zijn verkrijgbaar bij Drs E.G.H. Evers

In de periode van 1-1-1989 tot 1-12-1992 werd door verschillende personen aan het deel "Organische verontreinigingen" gewerkt. Het project werd o.a. uitgevoerd door Drs W.J.M. Hegeman onder supervisie van Prof. Dr C.H. van der Weijden. Het deelrapport Metalen staat genoemd onder * .

In samenwerking met voornamelijk Drs E.H.G. Evers en Ing F. Smedes werd met DGW samengewerkt in een "cosolvent groep".

De begeleiding vond plaats door een "denktank" die bestaat(bestond) uit de volgende personen:

Dr. W. Bruggeman (RIZA) tot 1990

Drs K. Beurskens (RIZA) vanaf 1990

Dr. K. Booij (NIOZ)

Drs H. Nijsen (Gemeentewerken Rotterdam)

Dr. R.W.P.M. Laane (DGW) tot 1991

Drs E.G.H. Evers (DGW) vanaf 1990

Ing F. Smedes (DGW)

Dankwoord:

Hierbij dank ik de volgende personen voor hun bijdrage aan dit onderzoek.

Toine Jansen (experimenten met organische verbindingen), Mark van Alphen, Dr Guus Loch, Guus Peters en Dineke van de Meent, de audio-visuele dienst van de Faculteit Aardwetenschappen en anderen die niet met name genoemd zijn.

* Eerder verscheen in het kader van dit project het eindrapport METALEN: Sorptiegedrag van zware metalen aan Rijn gesuspendeerd materiaal en aan Rotterdams havenslib. W.J.M. Hegeman & C.H. van der Weijden. Oktober 1990. Afdeling Geochemie, Rijksuniversiteit Utrecht, Budapestlaan 4, 3584 CD Utrecht.

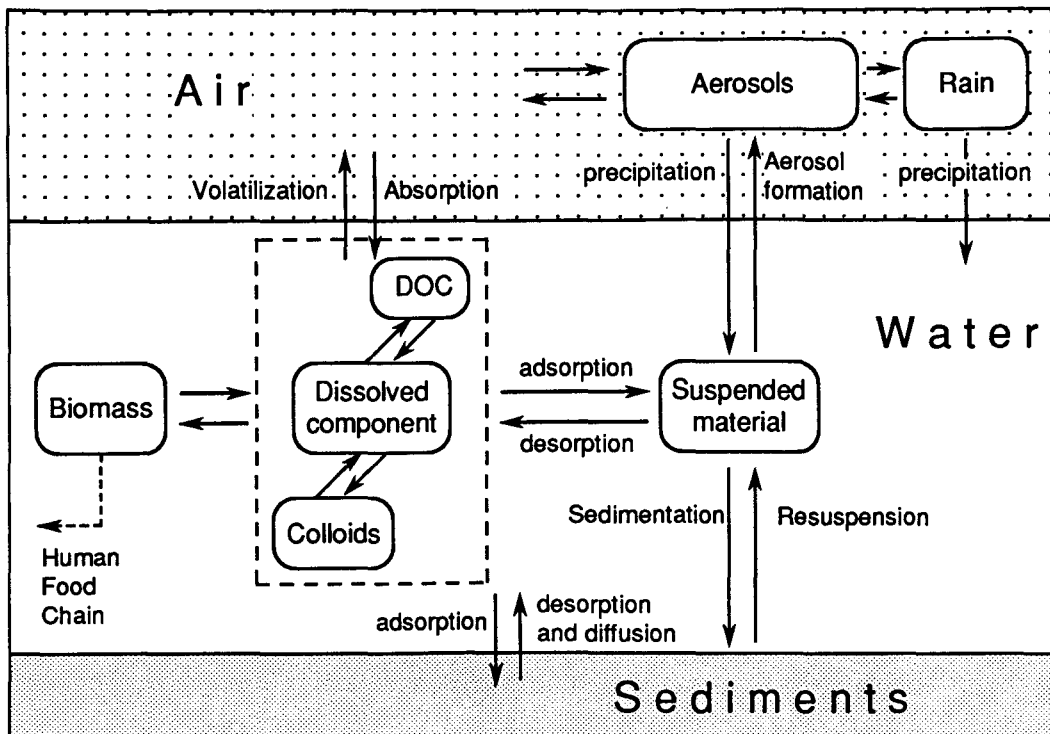
Exemplaren zijn nog verkrijgbaar bij:Drs E.G.H. Evers (DGW, Den Haag) en Dr. B. van Eck (DGW, Middelburg).

Eindrapport projekt DGW-996 betreffende onderzoek naar het ad- en desorptiegedrag van organische en anorganische microverontreinigingen in baggerspecie.

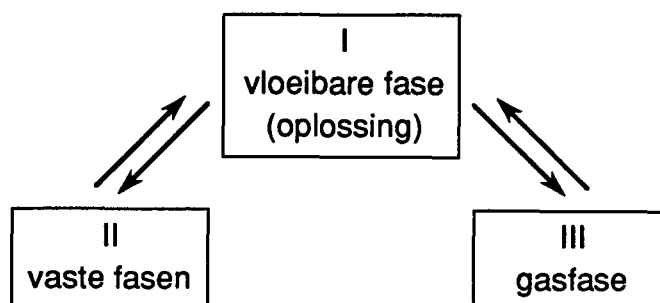
Deel 2: organische microverontreinigingen (i.h.b. PAK's)

Samenvatting:

Organische microverontreinigingen (OMIVE's) zijn schadelijke stoffen die van nature niet in het aards milieu thuishoren of door menselijk toedoen in hogere dan natuurlijke concentraties aanwezig zijn. Zulks is bijvoorbeeld het geval in het slib van de haven van Rotterdam, waarin, door aanvoer vanuit het stroomgebied van Rijn en Maas en door lokale industriële activiteiten, hoge gehalten aan OMIVE's worden aangetroffen. De schadelijkheid wordt gewoonlijk gerelateerd aan de als kwalijke beoordeelde directe of latente gevolgen die opname van dergelijke stoffen heeft in het ecosysteem, met inbegrip van de voedselketen. Vaak is het zo dat deze OMIVE's een grote mate van persistentie hebben, dat wil zeggen dat ze niet snel door biologische, chemische of fysische processen worden afgebroken tot minder schadelijke of onschadelijke stoffen. Een voorstelling van de reservoirs en de processen die een rol spelen bij de kringloop van persistente OMIVE's wordt gepresenteerd in de figuur op de volgende pagina.



Het fysisch-chemisch gedrag van OMIVE's in aquatisch milieu bepaalt hun verdeling over de volgende drie compartimenten:



De verdeling tussen de compartimenten I en III wordt meestal beschreven door de Henry constante, die tussen de compartimenten I en II door de zogenaamde verdelings- of **partiticoëfficiënt**. De partiticoëfficiënt (K_p) geeft de verhouding tussen de concentraties van een OMIVE in de vaste fasen en in een oplossing. Aangezien natuurlijke aquatische milieus complexe mengsels en oplossingen bevatten zijn de waarden van de K_p 's, behalve

van temperatuur en druk, afhankelijk van de volgende parameters:

- specifieke fysische en chemische eigenschappen van de OMIVE (b.v. polariteit, dampspanning);
- aard en hoeveelheid van vaste componenten in het systeem (mineralen, organisch materiaal);
- aard en concentratie van opgeloste componenten (ionen, organische stoffen);
- zuurgraad (pH), oxidatiegraad (Eh)

Aangezien deze parameters van geval tot geval zullen verschillen, verkrijgt men bij de bepaling van een K_p een waarde die slechts unieke of hoogstens beperkte geldigheid heeft. Om deze geldigheid uit te kunnen breiden tot een grotere range van condities, kan experimenteel de invloed van diverse parameters op de verdeling van een OMIVE over de diverse compartimenten worden onderzocht. Bij de onderhavige problematiek van mobiliteit van OMIVE's in baggerspecie uit het Rotterdamse havengebied zijn de meest saillante parameters:

- samenstelling oplossing, m.n. de saliniteit (een maat voor de mengverhouding tussen zoet en zout water) en de concentraties van organische stoffen (DOM);
- verhouding van hoeveelheid vaste stoffen tot het volume van de oplossing waarmee de vaste stoffen in contact zijn.

Het onderzoek heeft zich dan ook toegespitst op de invloed van deze parameters op de K_p 's.

Vanwege de grote mate van associatie van OMIVE's (i.c. PAK's) met opgeloste organische componenten (DOM) leidt de aanwezigheid van DOM tot bepaling van lagere ("onzuivere") K_p 's dan het geval zou zijn in afwezigheid van DOM. Door toepassing van de zogenaamde cosolvent methode kunnen, via extrapolatie van de daarbij verkregen meetresultaten, in goede benadering de ("zuivere") K_p 's worden bepaald voor het geval dat geen DOM aanwezig is. Een bijkomend voordeel is dat toepassing van de cosolvent methode ook de invloed van de aanwezigheid van OMIVE-dragende colloïden op de

gemeten K_p 's uitschakelt.

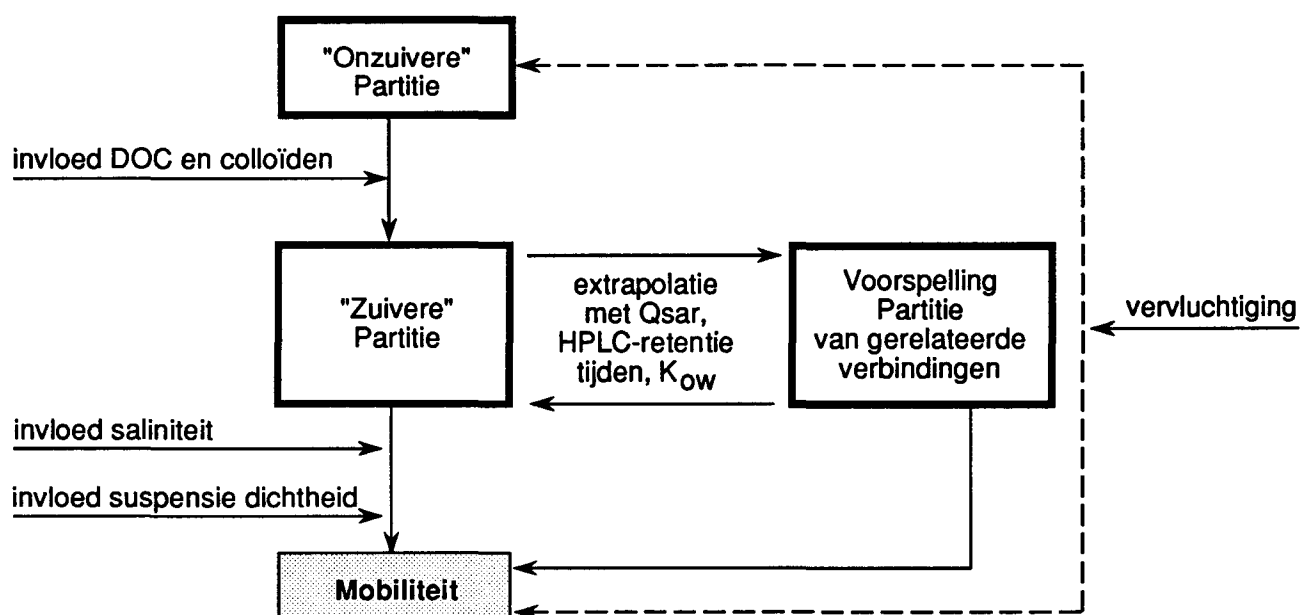
De invloed van de saliniteit op de K_p 's volgt uit de experimenteel bepaalde verdeling van OMIVE's tussen de compartimenten I en II waarbij oplossingen met toenemende zoutconcentraties worden gebruikt.

Door experimenten waarin verschillende verhoudingen tussen de hoeveelheden vaste stoffen en oplossingen (S/L-verhouding) worden gebruikt kan de invloed hiervan op de gemeten K_p 's worden bepaald.

Aangezien om praktische redenen slechts enkele OMIVE's (i.c. PAK's) konden worden betrokken bij het onderzoek, is gezocht naar methoden om de experimenteel verkregen K_p 's te kunnen extrapoleren naar de overige PAK's. Een mogelijkheid daartoe werd geëxploreerd en wel door de K_p 's te koppelen aan de retentietijden van PAK's op HPLC kolommen die gebruikt worden voor hun kwantitatieve analyse.

Hoewel voor de meeste PAK's de vluchtigheid zo gering is dat de uitwisseling tussen de compartimenten I en III verwaarloosbaar klein is, werd toch geëxperimenteerd met de verdeling van een vluchtige modelstof (monochloorbenzeen) in een gesloten systeem respectievelijk in een open systeem. Dit werd gedaan om inzicht te krijgen in de kinetiek van verschillende betrokken evenwichtsinstellingen die uiteindelijk leiden tot verdwijning van de vluchtige stof in de atmosfeer.

Deze aanpak staat ook gevisualiseerd in onderstaande figuur.



De bijbehorende hoofdstukken, waarin deze aspecten in dit rapport aan de orde komen, zijn:

- Hoofdstuk 3 : bepaling van partiticoëfficiënten tussen vaste fase en vloeistof voor benzo(a)pyreen met behulp van de cosolvent methode.
- Hoofdstuk 4 : vervluchtiging van chloorbenzeen uit water met verschillende humuszuur concentraties.
- Hoofdstuk 5 : invloed van ionsterkte op de sorptie van chloorbenzeen en benzo(a)pyreen aan gesuspendeerd materiaal uit de Rijn en aan geresuspendeerd havenslib.
- Hoofdstuk 6 : vergelijking van de theoretische en experimentele hydrofobiciteitsafhankelijke parameters van PAK's.

De conclusies van deze onderzoeken zijn in het kort de volgende:

- Verhoging van de suspensie concentratie heeft verlaging van de K_p voor benzo(a)pyreen tot gevolg. Dit effect blijkt sterker voor de "onzuivere" dan voor de via cosolvent methode afgeleide "zuivere" K_p te gelden.
- De aanwezigheid van DOM leidt tot verlaging van de K_p voor benzo(a)pyreen
- Verhoging van de saliniteit leidt tot verhoging van de K_p voor chloorbenzeen en benzo(a)pyreen
- De vervluchtiging van chloorbenzeen neemt exponentieel met de tijd af en wordt niet beïnvloed door de aanwezigheid van DOM (humuszuur).
- De nulde-orde connectiviteits index, RP-HPLC retentie tijden en de "zuivere", via de cosolvent methode bepaalde partitie coëfficiënten kunnen gecorreleerd worden. Hierdoor kan de partitie coëfficiënt voorspeld worden aan de hand van theoretisch een goed gedefiniëerde experimentele parameters.

Hoofdstuk 2

Literatuur onderzoek

1. Inleiding
 - 1.1. Verantwoording
 - 1.2. Organische Verbindingen

 2. Oplosbaarheid in water en fase interacties van organische microverontreinigingen in sediment en aquatische suspensies.
 - 2.1. Oplosbaarheid in water
 - 2.2. Verdeling over de vaste en water fase
 - 2.3. Opgelost en colloïdaal natuurlijk organisch materiaal in het poriënwater
 - 2.3.1. Opgelost organisch materiaal
 - 2.3.2. De rol van colloïden

 3. PCB's in sedimenten en aquatische suspensies
 - 3.1. Fysisch chemische eigenschappen van PCB's
 - 3.2. Oplosbaarheid en activiteitscoëfficiënten van PCB's in zeewater
 - 3.3. Verdeling van PCB's over vaste en waterfase
 - 3.3.1. Verdeling van PCB's in mariene sedimenten
 - 3.3.2. Adsorptie van PCB's
 - 3.3.3. Adsorbens concentratie effecten
 - 3.3.4. Reversibiliteit van PCB-adsorptie
 - 3.3.5. Adsorptie van PCB's aan mineralen

 4. PAK's in sedimenten en aquatische suspensies
 - 4.1. Fysisch chemische eigenschappen van PAK's
 - 4.2. Adsorptie van PAK's
-

-
5. **Structuur-activiteits relaties (SARs)**

 6. **Redox en omzettings processen**
 - 6.1. Invloed van redox en omzetting van PCB's
 - 6.2. Invloed van redox en omzetting van PAK's
 - 6.3. Bodemfluxen van PCB's
 - 6.4. Biologische beschikbaarheid

 7. **Zouteffecten en estuariene processen**
 - 7.1. Estuariene processen
 - 7.2. Oplosbaarheid in zeewater.
 - 7.3. Opgelost organisch materiaal

 8. **Experimentele gegevens**
 - 8.1. Oplosbaarheid van PCB's in water.
 - 8.2. Labels.
 - 8.3. Adsorptie van PCB's aan wanden
 - 8.4. Invloed van DOC in natuurlijk water
 - 8.5. Reverse Phase bepaling van PAK's aan kolommen
 - 8.6. Adsorptie van organische verbindingen in water met poreus PTFE(polytetrafluorethyleen) kolommateriaal.
 - 8.7. Adsorptie van PAK's aan actieve kool
-

1. Inleiding

1.1. Verantwoording

Deze literatuurstudie heeft tot doel om informatie te verschaffen over organische verontreinigingen in waterig milieu. De nadruk ligt op de PCBs (polychloorbifenylen) en PAKs (polycyclische aromatische koolwaterstoffen), met speciale aandacht voor de sorptie eigenschappen.

1.2. Organische Verbindingen

Het aantal gesynthetiseerde chemicaliën bedraagt nu ongeveer 1.8 miljoen (geregisteerde verbindingen) en neemt per jaar men ongeveer 250.000 toe waarvan ongeveer 300 tot 500 commercieel worden geproduceerd. Wereldwijd is er een productie van 100 tot 200 miljoen ton. Geschat wordt dat ongeveer eenderde van deze gesynthetiseerde organische verbindingen in het milieu terecht komt (Stumm en Morgan, 1981). Veel van deze synthetische verbindingen worden niet afgebroken zodat ze kunnen accumuleren in de biosfeer en kunnen worden geconcentreerd in hogere trofische niveau's. De concentratie van de organische verbindingen in organismen kan de concentratie in het water vele malen overschrijden. Uiteindelijk kan dit een bedreiging vormen voor de mensheid welke aan de top van de voedselketen staat.

Recente publicaties (Ryan, 1988) vermelden dat in 1983 de American Chemical Society's Chemical Abstract Service zijn 6.000.000-ste verbinding (tevens natuurstoffen) registreerde. De "Toxic substance Control Act Inventory" (TSCA) heeft een lijst van 63.000 chemische substanties die regelmatig gebruikt worden (Maugh, 1978). Het aantal synthetische organische verbindingen welke gebruikt en geregistreerd worden neemt met 1000 per jaar toe. Deze toename en de varieteit van de reacties die ze kunnen ondergaan in de natuur is een uitdaging voor de milieuchemie.

Meer dan elk levend wezen is de mens in staat zijn eigen omgeving te beïnvloeden. Daarom

is het wenselijk dat men in eerste instantie de processen die in de natuur plaatsvinden kan begrijpen, interpreteren, voorspellen en dat men uiteindelijk maatregelen kan nemen om een bedreiging af te wenden.

Dat PCB's wijd verspreid zijn blijkt uit het feit dat de Duitse overheid vanaf 1 oktober 1989 een drinkwater grenswaarde van 0.0001 mg/dm^3 voor enkelvoudige PCB's en 0.0005 mg/dm^3 voor een gezamenlijk aandeel van PCB's heeft vastgesteld. Uiteraard is dit ook voor de bierindustrie (men sprak al van een PCB-Verbot) van groot belang (Grenda, 1989).

In dit literatuur onderzoek zullen we ons beperken tot het (natuurlijk) gedrag van een aantal persistente verbindingen in waterige milieu's met name: polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's) en polychloorbifenylen (PCB's). In experimenten beschreven in de literatuur wordt getracht om dit natuurlijk gedrag te bestuderen op laboratorium schaal waar men onder zeer gecontroleerde omstandigheden processen kan volgen. In de natuur heeft men te maken met een natuurlijke variabiliteit zodat de interpretatie vaak moeilijk is. Deze laboratorium aanpak kan een ondersteuning betekenen voor metingen in natuurlijke milieu's. Men kan nu gerichter gaan zoeken naar processen die plaatsvinden in het milieu. Ook kan laboratorium onderzoek een toegevoegde waarde hebben door processen te voorspellen die niet gevolgd kunnen worden in de natuur maar een belangrijke factor in het stofgedrag zijn.

Zowel PAK's als PCB's komen voor in baggerspecie. Twee processen welke in het kader van het onderzoek naar baggerspecie spelen zijn: 1) de invloed van zout en 2) de rol van anoxische processen.

2. Oplosbaarheid in water en fase interacties van organische microverontreinigingen in sediment en aquatische suspensies.

2.1. Oplosbaarheid in water

Een belangrijke grootheid die karakteristiek is voor het milieugedrag van organische microverontreinigingen is de Kow welke de verdeling aangeeft tussen de verbinding in water en in 1-octanol. De Kow geeft voor organische verbindingen de lipofiele of hydrofobe eigenschappen weer. Deze parameter heeft een voorspellende waarde voor sorptie, mobiliteit,

bioaccumulatie en toxiciteit (de Bruin, 1989). Voor extreem hydrofobe verbindingen is de K_{ow} niet goed te meten. Meestal schat men deze K_{ow} op basis van meer fundamentele stoffeigenschappen als moleculair/molair volume, polariseerbaarheid, interactieparameters etc. Men kan dan de sorptie direct relateren aan deze fundamentele stoffeigenschappen.

Invloed met opgelost organisch koolstof (DOC)

Barten (1987) geeft het principe van de oplosbaarheid van een component in een humusoplossing. Als een humusoplossing is verzadigd met een component (d.w.z. bij extra additie ontstaat een pure vloeistoffase van de component) dan zal de concentratie van de vrije component in de waterfase gelijk zijn aan de oplosbaarheid van de component. Voor de partiticoëfficiënt per eenheid organisch koolstof ($K_{d_{oc}}$) geldt dan

$$K_{d_{oc}} = C_b / S_w \quad (1)$$

waarin:

C_b is de concentratie van de component in de humusfase (g component/g DOC)

S_w is de oplosbaarheid in water zonder DOC (g/ml).

Voor de schijnbare oplosbaarheid S_w^* (de component in water plus "gebonden" component) van de component in water met DOC (g/ml) geldt:

$$S_w^* = S_w + X C_b \quad (2)$$

met S_w^* = schijnbare oplosbaarheid,

X is de concentratie DOC (g/ml).

Combinatie van (1) en (2) geeft de vergelijking:

$$S_w^* = S_w (1 + X K_{d_{oc}}) \quad (3)$$

Door S_w^* uit te zetten tegen X verkrijgen we $K_{d_{oc}}$ en S_w .

2.2. Verdeling over de vaste en water fase

Sorptie en desorptie aan gesuspendeerd materiaal

In de natuur worden organische microverontreinigingen (OMIVE'S) "vervoerd" in de waterfase, aan gesuspendeerd materiaal of door de atmosfeer. De waterfase is voor dit onderzoek van primair belang, opgeloste OMIVE'S (de term opgelost wordt vaak niet gedefinieerd) worden verantwoordelijk gesteld voor de biologisch beschikbare fractie. Het is daarom van belang te weten hoe de stof zich verdeelt over de fasen. Sorptie vergroot de verblijftijd in het aquatische milieu, gaat verdamping tegen en zal ook een eventuele degradatie of transformatie naar een andere fase tegengaan. Sorptie zal op deze manier zijn invloed uitoefenen op de gehele concentratie van de stof in het water (Podoll en Maybey, 1984) en bepaalt op deze manier het lot van de verbindingen in het milieu (Di Toro, 1982).

Verdelingscoëfficiënten

Het aanbrengen van een scheiding tussen twee componenten is een essentiële proces op elk chemisch gebied, voor zowel productie processen als voor sorptie processen. Leo et al. (1971) geeft hiervan een uitgebreide review. Een paar aspecten zullen nader uitwerkt worden. Chemical abstracts gebruikt de term "partition coefficient".

Thermodynamica

De molaire warmte voor de overgang van een opgeloste hydrofobe organische stof van de waterfase naar de organische fase, dH , is gewoonlijk zeer klein. De vrije energie, de drijvende kracht achter elk chemisch systeem, voor sorptie processen wordt dan niet vooral bepaald door dH . Dit betekent dat de drijvende kracht niet de enthalpie is maar de entropie. dH speelt dus geen dominerende rol in de partitie. Chiou (1979) vindt een waarde $\text{Log } K = 4,040(\pm 0.038) - 0.557(\pm 0.012)\text{Log } S$.

K is de verdelings coëfficiënt over de organische stof en water, S is de oplosbaarheid, $R^2 =$

0.988, $n=15$. Dit betekent dat opname (adsorptie) een proces is van verdeling (dissolution) tussen water en de bulk van de vaste fase i.p.v. een fysisch adsorptie proces, waarbij enthalpie een belangrijke plaats inneemt.

Sorptie van hydrofobe verontreinigingen aan natuurlijk sediment.

In het algemeen kan sorptie aan natuurlijk sediment gecorreleerd worden aan de hoeveelheid organisch materiaal van het sediment. Adsorptie isothermen werden bepaald met slecht oplosbare organische stoffen met een wateroplosbaarheid van $< 500 \mu\text{g/L}$ en oplosbare organische stoffen met een oplosbaarheid van $> 500 \mu\text{g/L}$. Op deze manier verkregen de resultaten een voorspellende waarde voor een breed hydrofoob gebied van OMIVE'S in een sediment-water systeem. Er werd gekozen voor pyreen en methoxychlor (ref). Adsorptie curves bleken goed te voldoen aan de vergelijking:

$$C_s = K_p C \quad (4)$$

waarbij C_s de concentratie OMIVE aan sediment per eenheid droog gewicht ($\mu\text{g/kg}$), C de opgeloste OMIVE concentratie ($\mu\text{g/L}$) en K_p is de partiticoëfficiënt.

Het bleek dat sorptie reversibel was voor alle sediment soorten en dat de as-afsnedes van de grafiek van C_s vs C klein zijn. De desorptie isothermen voor zowel pyreen als methoxychlor laten geen hysteresese effect zien. Het lineaire gedeelte van de isotherm was afhankelijk van het suspensiegehalte in verdunde oplossingen. Wordt het suspensie gehalte groter dan 150 mg/L dan neemt de pyreen-water concentratie fase af. De isothermen laten een kleine afhankelijkheid van de ionsterkte zien. Toename van NaCl ($0 - 20 \text{ mg/mL}$) met stappen van 2 mg/mL laat bij pyreen een lineaire toename in K_p zien. Een hoeveelheid zout die gelijk is aan de massa van de suspensie is (20 mg/mL) laten een toename van 15% in de K_p zien t.o.v. geen zout. Dit zou kunnen betekenen dat bij lage suspensie gehalten het effect groter kan zijn. Natuurlijke suspensie gehalten in de rivier liggen heel wat lager dan 20 mg/mL .

(Rijn circa 40 mg/L, Van der Weijden & Middelburg 1989).

Het bleek dat verschillende OMIVE'S geen afwijking vertoonden in het lineair gedeelte van de isotherm. K_p blijkt een lineaire afhankelijkheid te hebben met het organische koolstof gehalte.

$$K_{oc} = K_p / OC \quad (5)$$

K_{oc} is de verdelingscoëfficiënt per eenheid organische koolstof,

K_p is de verdelingscoëfficiënt gebaseerd op drooggewicht en OC is de fractie organische stof in het sediment. Voor het totale sediment kan de K_p weergegeven worden als:

$$K_p = \sum_i K_{pi} * f_i \quad (6)$$

i is de i -de groottefractie en f_i is de fractie van de totale massa van het sediment welke gerepresenteerd wordt door groottefractie i .

Door gebruik te maken van organisch koolstof wordt K_p bepaald.

$$K_p = \sum_i K_{oc}^i * f_i * (OC)_i \quad (7)$$

K_{oc}^i is de verdelingscoëfficiënt van sediment fractie i per eenheid OC van deze fractie. Dit betekent dat voor iedere fractie i de K_{oc}^i bepaald moet worden. Uiteindelijk wordt aangeraden om de fractie $< 50 \mu m$ te gebruiken omdat de grove fractie alleen bijdraagt aan de variatie in K_p 's. Uit onderzoek bij DGW blijkt ook dat de kleinste fractie (< 20 micrometer) de hoogste concentratie aan organische verbindingen heeft (Klamer et al., 1990).

Van der Velde (1982) heeft onderzoek gedaan naar het sorptie gedrag van ^{14}C -dielddrin en parathion aan Ketelmeer sediment en Eems-Dollard sediment. Adsorptie werd gemeten tot

140 uur. Een snelle adsorptie werd na 1 uur gevonden. Bij sediment monsters van verschillende organische stofgehalten werd duidelijk een relatie tussen de verdelingscoëfficiënt en %OC gevonden. Voor het Ketelmeer sediment werd een Freundlich isotherm gevonden met; $1/n = 1.45$ ($r^2 = 0.87$) en in het Eems-Dollard estuarium $1/n = 1.24$ ($r^2 = 0.98$).

Het gebruik van radiolabels heeft als voordeel dat het een zeer gevoelige meting is met eenvoudig opwerkingmethoden. Het heeft daarnaast als nadeel dat eventuele radiochemische onzuiverheden tot artefacten kunnen (McCarthy et al., 1986).

Karickhoff et al. (1979) vonden dat voor een aantal organochloorverbindingen en PAK's de correlatie coëfficiënt tussen de K_{oc} en K_{ow} (octanol-water partitie coëfficiënt) 0.98 was en tussen K_{ow} en de S -0.20 (slechte correlatie). De volgende relatie gold: $K_{oc} = 0.63 * K_{ow}$ ($r^2 = 0.96$). Hier wordt aangenomen dat de lijn door de oorsprong gaat. Een log-log grafiek gaf een zeer goede relatie:

$$\log K_{oc} = 1.00 * \log K_{ow} - 0.21 \quad (r^2 = 1.00) \quad (8)$$

en

$$\log K_{oc} = -0.54 * \log S + 0.44 \quad (r^2 = 0.94) \quad (9)$$

waarin S, de wateroplosbaarheid, (mol/L) voorstelt. Dit betekent dat K_{oc} niet lineair varieert met S en dat de octanol-water verdeling een beter voorspellend karakter heeft.

2.3. Opgelost en colloïdaal natuurlijk organisch materiaal in het poriënwater

2.3.1. Opgelost organisch materiaal

Uit een sediment studie van Krom en Sholkovitz (1977) blijkt dat in zowel anoxisch als oxisch sediment-poriewater productie van een laagmoleculaire gewichtsfractie (LMW)

organisch materiaal en van een hoogmoleculaire gewichtsfractie (HMW) plaats te vinden. De accumulatie van de HMW is onafhankelijk van welk type metabolisme plaatsvindt. Dissolved organic mater (DOM) wordt geproduceerd in zowel sulfaat reducerende omgeving als onder methaan vormende omstandigheden.

2.3.2. De rol van colloïden

Onder colloïden verstaan we (Morel, 1987) zeer kleine deeltjes in de water fase gevoerd en die dezelfde samenstelling hebben als de bulk water fase en niet gescheiden wordt van de oplossing door een scheidings techniek. De colloïden coaguleren naar grotere deeltjes en decoaguleren naar kleinere deeltjes, zo ontstaat er een quasi-steady state grootteverdeling. Morel maakt duidelijk dat een schijnbare partitie moeilijk is aan te tonen in een pure vloeistof fase ten opzichte van een vaste fase. Morel zegt dat een hoge colloïdale concentratie ongeveer proportioneel is ten opzichte van de totale vaste stof concentratie. De scheidbare vaste fase laat nieuwe colloïden in de oplossing gaan in een "verse" water fase. Op deze manier lijken reversibele evenwichts processen de colloïd concentratie te bepalen die in verhouding staat met de totale vaste fase concentratie. Het hysteresis effect bij desorptie wordt daarom ook verklaard doordat de colloïd concentratie lager is geworden terwijl de vaste fase ongeveer gelijk blijft. Uit deze verklaring blijkt dat dus niet een kinetisch effect belangrijk is maar dat de colloïdale fractie dit effect verklaart. Morel zegt dat nog niet voldoende instrumenten voor handen zijn om deze stelling waar te maken. Dit zou betekenen dat totaal andere technieken nodig zijn om de verdeling tussen vloeibare en vaste te bepalen. Invloed van een derde fase (colloïden) kan tot een verhoging van de partitie coefficient leiden (Schrap en Opperhuizen, 1988).

3. PCB's in sedimenten en aquatische suspensies

3.1. Fysisch chemische eigenschappen van PCB's

De belangrijkste eigenschappen staan van verschillende organische verbindingen een

verbindingen staan in een database van Gerstl (1990).

Door gebruik te maken van de Chemical Abstract (CAS-on-line) kan men vrij snel de laatste literatuur vinden.

3.2. Oplosbaarheid en activiteitscoëfficiënten van PCB's in zeewater

Dexter (1977) heeft de oplosbaarheid en activiteits coëfficiënt van PCB's gemeten in gedestilleerd water en artificieel zeewater (S=30). Hij geeft een uitwerking van een fysisch chemisch model voor de berekening van de oplosbaarheid en waterige activiteitscoëfficiënten. Een overmaat van een mengsel van PCB's (Aroclor 1242 en Aroclor 1254) wordt toegevoegd aan gedestilleerd water en aan kunstmatig zeewater. Daarna wordt de oplosbaarheid bepaald met GC-ECD. Het blijkt dat er een factor 10 tot 20 verschil is in de oplosbaarheid in gedestilleerd water en kunstmatig zeewater. Dit wordt geweten aan een ionsterkte effect. De oplosbaarheid wordt lager als gevolg van het toenemen van de ionsterkte. Het blijkt dat de oplosbaarheid ook lager wordt met het aantal chlooratomen van PCB's als gevolg van het meer hydrofobe karakter van hooggechloreerde verbindingen.

De activiteit wordt gedefinieerd als:

$$\tau_{i\text{-CB}(w)} = X_{i\text{-CB}(\text{PCB})}^e / X_{i\text{-CB}(w)}^e \quad (10)$$

waarin

τ is de activiteitscoëfficiënt,

i-CB staat voor de onderscheidbare PCB piek,

X is de molfractie,

e staat voor de evenwichtsomstandigheden,

(PCB) staat voor de PCB fase,

(w) staat voor de waterfase.

Een groot voordeel bij deze werkwijze is het gebruik van gedestilleerd water en kunstmatig

zeewater. Omdat er geen natuurlijk organisch materiaal aanwezig is dat eventueel "storende" effecten kan geven. Het is echter ook moeilijk om dit kunstmatige systeem direct naar een veld situatie te vertalen.

3.3. Verdeling van PCB's over vaste en water fase

3.3.1 Partitie van PCB's in mariene sedimenten

Door hun persistente gedrag en hun uiteenlopende fysisch-chemische eigenschappen kunnen PCB's als modelverbindingen dienen om fysisch chemische processen in de biogeochemie van opgeloste organische verbindingen in sedimenten te bestuderen. Sedimenten zijn biologisch en oppervlak actief. De partitie processen tussen sediment en interstitieel water zullen bepalend zijn voor de snelheid waarmee organische verontreinigingen vrijkomen voor opname in de waterkolom of biota. Brownawell et al. (1985) hebben de verdelingscoëfficiënt K_p' bepaald uit de PCB concentratie in het sediment (C_s) en de PCB concentratie in het poriewater (PW). Hierbij geldt dat:

$$K_p' = C_s / C_w \text{ (dm}^3\text{/kg)}. \quad (11)$$

De poriewater concentratie stelt zowel de opgeloste als de colloïd-geassocieerde componenten voor. Dit laatste betekent dat PCB's niet in de puur opgeloste fase zitten maar in de opgeloste fase welke geassocieerd is met de filtreerbare colloïdale fase.

Dit verklaart ook de relatief hoge waarden van PCB's tot 20 centimeter diepte in het sediment. Brownawell (1985) suggereert dat diagenische veranderingen van het organisch materiaal van het sediment en minerale precipitatie in gerijpte sedimenten een soort val kunnen zijn voor gesorbeerde PCB's.

3.3.2. Adsorptie van PCB's

PCB's kunnen als een modelstof fungeren voor vele hydrofobe verbindingen door hun uiteenlopende fysische en chemische eigenschappen. Door hun zeer langzame biologische en chemische degradatie zullen ze zeer lang in het milieu blijven. Brownawell en Farrington (1986) neemt een aantal poriewatermonsters en sedimentmonsters in een sediment kern en analyseert deze op PCB's. Men vond dat di-, tri- en tetra-PCB's afnemen met de diepte in de kern, terwijl penta-, hexa-, en hepta-PCB's ongeveer constante concentraties behouden. PCB's zijn geassocieerd met DOM. Brownawell en Farrington (1986) suggereren een drie-fase evenwichts sorptie model waarin zowel colloïdaal en sediment gebonden fase in dynamisch evenwicht zijn met de puur opgeloste fase.

3.3.3. Adsorbens concentratie effecten

De partitie coëfficiënt K_p -waarde (concentratie in vaste fase / concentratie in water fase) blijkt vaak een constante waarde aan te geven. Uit onderzoek blijkt echter dat deze voor PCB-153 wel degelijk afhankelijk is van het suspensie gehalte (Di Toro, 1982). De partitie coëfficiënt voor adsorptie en de partitie coëfficiënt voor desorptie zijn bijna gelijk aan elkaar bij lage suspensie gehalten ($m = 10$ mg/L) en nemen beide af als m toeneemt. Ze bereiken een constante waarde in het gebied $m = 200 - 1000$ mg/L, de partitie coëfficiënt voor desorptie verandert minder dan die voor adsorptie.

3.3.4. Reversibiliteit van PCB-adsorptie

Reversibiliteit van adsorptie van PCB-153 werd getest aan een meersediment (Di Toro, 1983). Het bleek dat de partitie coëfficiënt K_p (vaste fase/ vloeibare fase) bij desorptie groter is dan de adsorptie K_p . Dit duidt er op dat er een irreversibele adsorptie optreedt. Aangenomen wordt dat juist de hogere gechlloreerde PCB's langer in het milieu zullen achterblijven en beter persistent zijn in het milieu. Door de hogere graad van chlorering zal een eventuele afbraak in totaal langer duren dan bij de laag gechlloreerde verbindingen.

Uiteraard is afbraak ook afhankelijk van de specifieke chloor plaatsen aan het bifenyl. Het blijkt dat adsorptie en desorptie volgens een lineaire isotherm verloopt.

(adsorptie isotherm: $\pi_{ad} = \pm 12000$ en $\pi_{des} = 30000$). Dit impliceert dat het sorptie proces niet reversibel is (π is de sorptie coefficient). Voor een zandig sediment bleek echter dat adsorptie en desorptie isothermen relatief reversibel verlopen. Het blijkt dat fysische en chemische eigenschappen van het sediment de adsorptie en desorptie kunnen verklaren. Door herhaalde desorptie uit te voeren bleek dat de concentratie een stabiele waarde aannam maar dat uiteindelijk de concentratie aan het vast materiaal afnam.

Indien het suspensie gehalte van 1100 ppm naar 200 ppm verlaagd wordt treedt een verschuiving op naar een meer reversibele gedrag. Deze verlaging geeft een zogenaamde knik in de adsorptie isotherm. Een eerste lineaire snelle desorptie isotherm gevolgd door een tweede lineaire isotherm welke door de oorsprong loopt. Dit laatste duidt erop dat uiteindelijk al het PCB-153 beschikbaar kan komen in de waterfase. Dit betekent dat PCB-153 in staat is om bindingen van verschillende sterkte te vormen met het sediment of aan sediment gehechte oppervlakten. Het grootste deel van de PCB-153 is sterker gebonden dan een reversibele adsorptie isotherm veronderstelt. Een kleiner deel blijkt reversibel uit te wisselen.

3.3.5. Adsorptie van PCB's aan mineralen

Nau-Ritter (1983) heeft een studie uitgevoerd naar adsorptie en desorptie van ^{14}C -PCB's aan illiet en chloriet suspensie. Bij toevoeging van natuurlijk fythoplankton bleek PCB aan het sediment duidelijk te desorberen. Ook de chlorofyl productie werd gemeten. Het bleek dat de chlorofyl minder snel steeg bij PCB toevoeging dan bij de controle groep. Dit betekent dat inhibitie van de fotosynthese optreedt.

4. PAK's in sedimenten en aquatische suspensies

4.1. Fysisch chemische eigenschappen van PAK's

De belangrijkste eigenschappen staan vermeld in tabel 1 (Gerstl, 1990).

Tabel 1

Verbinding	M	Mp	Bp	S	Log Kow	Log Koc
	g/mol	°C	°C	mg/L	-	L/kg
fluoranthreen	203	111	250	0.26	5.33	4.93
benzo(a)pyreen	252	179	311	0.0038	6.35	5.93
fenanthreen	178	101	340	1-1.29	4.54	4.14
anthraceen	178	216	347	0.05-0.07	4.49	4.09

M: Molecuul gewicht

Mp: Smeltpunt

S: oplosbaarheid

Chemical Abstract (CAS) nummers: fluoranthreen: 206-44-0 ;benzo(a)pyreen: 50-32-8; phenanthrene: 85-01-8; anthracene: 120-12-7; naphhtaleen:91-20-3.

4.2. Adsorptie van PAK's

Bij adsorptie van diverse PAK's aan sediment werd door Means (1980) een Freundlich isotherm gebruikt in de vorm:

$$C_s = K_p * C_w^{1/n} \quad (12)$$

K_p is de partitie coëfficiënt,

C_s is de concentratie in de vaste fase,

C_w is de concentratie in de oplossing.

De waarde $1/n$ bleek ongeveer 1 te zijn voor alle PAK's. Dit impliceert een lineair verband tussen vaste en opgeloste fase. Ook een correlatie met de organische stof was duidelijk aanwezig. De sorptie van hydrofobe verbindingen leek verband te houden met de toename van de effectieve ketenlengte van het molecuul. Het molecuulgewicht alleen bleek niet voldoende te zijn om het gedrag te bepalen.

Uit de studie van Means (1980) van PAK's blijkt dat voor verbindingen met polaire functionele groepen de Freundlich isotherm meer gekromd is, met $1/n$ waarden tussen 0.3 en 0.5. Means suggereert dat organische verbindingen de actieve sites (plaatsen) voor adsorptie maskeren (bezetten).

Herbes (1977) heeft onderzoek gedaan naar PAK's in opgeloste en in de vaste fase in natuurlijke waters. Uit experimenten in een autoclaaf blijkt dat anthraceen sterk gebonden is met gistcellen. Door de adsorptie constante bij verschillende temperaturen te bepalen wordt de adsorptie enthalpie bepaald. Deze ligt in dezelfde orde van grootte als bij adsorptie aan klei en aan ander mineraal materiaal.

5. Structuur-activiteits relaties (SARs)

QSAR (Quantitatieve Structuur-Activiteits Relaties) worden vaak bij degradatie en toxiciteitstesten gebruikt om gedrag aan de hand van de moleculaire structuur te verklaren. Voor diffusie via membranen is de ruimtelijke structuur zeer belangrijk.

Sabljić (1987) heeft een studie gedaan naar de moleculaire topologie en QSAR's van OMIVE'S om de sorptie eigenschappen te voorspellen van OMIVE'S aan bodemmateriaal. Er werden goede lineaire relaties tussen de eerste-orde moleculaire bindings index ($'X$) en K_{om} (de sorptiecoëfficiënt per eenheid organische stof) voor een grote groep van niet ionische organische verbindingen. Met de gevonden correlatie kon onbekend gedrag van

gehalogeneerde koolwaterstoffen voorspeld worden. De eerste orde moleculaire bindingsindex wordt gegeven als:

$${}^1X = \sum_{i=1}^n (\delta_i * \delta_j)_i^{-0.5} \quad (13)$$

Elk niet-waterstof atoom wordt weergegeven door een δ -waarde die gelijk is aan het aantal nabij gelegen niet-waterstof atomen. Deze index wordt berekend aan de hand van de atomaire δ -waarde. De i en j waarden corresponderen met paren van nabuur niet-waterstof atomen en de sommatie wordt berekend over alle nabuurparen van niet-waterstof atomen. Er wordt een vergelijking (met 95 % betrouwbaarheids niveau) gevonden van:

$$\log K_{om} = (0.55 \pm 0.02) {}^1X + (0.45 \pm 0.12) \quad (14)$$

met een correlatie coëfficiënt van 0.973.

Het bleek dat correlaties tussen wateroplosbaarheid ($\log S$) en $\log K_{om}$ en relaties $\log K_{ow}$ versus $\log K_{om}$ slechtere relaties opleveren. 1X kan gezien worden als een quantitative meting van de oppervlakte. Opmerkelijk is het dat blijkbaar een twee-dimensionale representatie voldoende gegevens levert voor quantitative variatie in sediment sorptie. Sediment sorptie kan gezien worden als een attractieve interactie tussen twee vlakken, de waarde is direct evenredig met het oppervlakte gebied van de verbinding. Het is mogelijk om sorptie eigenschappen (gedrag) te koppelen aan deze SARs.

Een vergelijking van de resultaten van sorptie experimenten met theoriën (UNIFAC, Florry-Huggins en linear-solvation-energy-relationship LSER) zou een voorspellende waarde kunnen hebben voor het sorptie gedrag van onbekende verbindingen.

6. Redox en omzettings processen

6.1. Invloed van redox en omzetting van PCB's

Degradatie van PCB treedt in het algemeen maar moeizaam op. Toch zijn er studies die erop duiden dat PCB-153 en PCB-77 microbiologisch afgebroken worden (Aust et al., 1985). In dezelfde studie wordt ook melding gemaakt van de afbraak van benzo(a)pyreen. Er worden echter geen reactie producten weergegeven behalve dan de ^{14}C -gelabelde kooldioxide.

Javert (1987) heeft de degradatie bestudeerd van geselecteerde gehalogeneerde ethanen in anoxisch milieu. De batch experimenten werden uitgevoerd in suspensies met een Eh lager dan -100 mV (vs SHE, standard hydrogen electrode). De omzettingssnelheden (verdwijnsnelheden) van de gehalogeneerde alkanen voldoen aan een pseudo eerste orde reactie.

Uit Ryan (1988) blijkt dat bij de bepalingen van de halfwaarde tijd voor omzettingen van PAK's en PCB's allen tot de categorie behoren met de langste degradatie-halfwaarde tijd. (Data zijn afkomstig van US EPA, 1979 Water related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol 1 and 2, EPA-440/4-79-029b).

Uit een studie van Fairbanks (1987) blijkt dat de grootste verdwijning van ^{14}C -gelabeld PCB in niet verontreinigde sedimenten te wijten was aan verdamping (vervluchtiging). Het bleek dat zandige monsters meer PCB's verloren dan de klei-achtige monsters. Bij toevoeging van verontreinigde slib bleek dat de vervluchtiging verminderde maar dat degradatie (mineralisatie) toenam.

Degradatie testen van PCB's door anearobe micro-organismen in sedimenten uit het Hudson Estuarium worden beschreven door Quensen (1988). Het bleek dat de hoogste toegevoegde concentratie relatief het makkelijkst gedechloriseerd werd na een incubatie-tijd van 16 weken. De mono- en dichloorbifenylen namen toe van 9 naar 88 procent. Dechlorering trad

hoofdzakelijk op in de meta en para posities. Congeneren met ortho posities accumuleren. De dechloreringsproducten zijn minder toxisch en kunnen gedegradeerd worden door aerobe bacteriën. Het is vanuit milieuchemisch uitgangspunt belangrijk dat dechlorering in anoxisch milieu optreedt omdat waterbodemmateriaal hoofdzakelijk in een gereduceerde fase aanwezig is. Quensen werkte met afgesloten serum flesjes met sediment en voegde daar Aroclor 1242 (mengsel PCB's) aan toe. Een controle groep werd gevormd door ge-autoclaafd sediment. De ortho (2-gesubstitueerde) verbindingen bleken stabiel te zijn en vaak was een orthochloorbifenyl het eindproduct in de degradatie. Dit betekent dat meta en para producten het beste degraderen in anoxisch milieu.

De laboratorium proeven leveren voldoende bewijs (Quensen, 1988) om van een duidelijke degradatie te spreken. In natuurlijk sediment is het moeilijk aan te tonen vanwege een natuurlijke variabiliteit door sedimentatie in de tijd, bioturbatie, verschillende PCB samenstelling, etc.

Uit een recente studie van Rhee (1989) blijkt dat degradatie van PCB's het best verloopt onder een stikstof atmosfeer en in actieve (bagger)slib bodem. Deze studie toont goed aan dat degradatie een belangrijke plaats kan innemen in "verdwijnen" van PCB's in het milieu. Hoewel laboratorium studies niet direct gerelateerd kunnen worden aan de praktijk blijkt toch duidelijk dat persistente verbindingen in slib gedeeltelijk afgebroken kunnen worden.

6.2. Invloed van redox en omzetting van PAK's

Uit experimenten van Rotani (1985) blijkt dat anthraceen gedegradeerd wordt door een combinatie van photochemische degradatie en biochemische degradatie door middel van een bacteriestam. Het blijkt dat een photo-oxidatie van anthraceen met zuurstof optreedt met als eindproduct anthraquinon. Dit wordt door de bacteriën verder gedegradeerd en metabolieten werden aangetoond. De bacterie stam bleek niet te groeien op het anthraceen. Degradatie van PAK's is zeer waarschijnlijk en treedt binnen 10 dagen op (Slooff et al., 1989).

6.3. Bodemfluxen van PCB's

Diffusie van PCB's in sediment is voor flux berekening niet erg interessant omdat interne diffusie zeer langzaam verloopt: voor PCB-153 wordt een afstand van 0.45 mm in 100 dagen overbrugd (DiToro, 1985). Indien er convectief transport in de poriën plaatsvindt wordt het diffusie proces hierdoor overschaduwd. Toch kan diffusie belangrijk zijn indien adsorpties in de sediment fase diffusie gecontroleerd zijn. In dit laatste geval heeft men met twee verschillende procesparameters te maken: de diffusiecoëfficiënt en de adsorptie coëfficiënt. Booi (1989) meldt dat transport van PCB's of pesticiden in sediment grotendeels afhankelijk is van convectief transport.

6.4. Biologische beschikbaarheid

Ten Hulscher (1987) geeft in een literatuuronderzoek aan dat verontreinigd sediment sterke desorptie kan vertonen. Door het verontreinigde sediment af te dekken met een schoon laagje sediment kwam er minder verontreiniging door desorptie in de waterfase. Deze vertraging wordt veroorzaakt door langzame diffusie (Isensee, 1974). Wellicht is bij deze desorptie ook degradatie van organisch koolstof betrokken. Uit verscheidende onderzoeken blijkt dat slechts de puur opgeloste fase biologisch beschikbaar is; toename van POC (particulair organisch koolstof) vermindert de opname van OMIVE'S. Toch kan deze latent aanwezige hoeveelheid OMIVE'S door desorptie een voortdurend aanwezige bron van verontreinigd materiaal zijn. Voor de bepaling van de beschikbaarheid uit het sediment zijn weinig methoden bekend.

7. Zouteffecten en estuariene processen

7.1. Estuariene processen

Duursma (1988) geeft een overzichts artikel over de verdelingscoëfficiënt van PCB's in de Nederlandse wateren. De verdelingscoëfficiënt ($\log K_p$) heeft een constante waarde in het

estuarium. Het blijkt dat de K_p als functie van de PCB-IUPAC nummers (en met $\log K_{ow}$) een derde graads functie beschrijven met een hoogste waarde voor K_p voor ongeveer PCB-50 en een laagste waarde voor ongeveer PCB-170. De minder polaire congenere (hoge octanol-water verdeling) gaven niet altijd een hogere K_p waarde. K_{ow} neemt toe met toenemende IUPAC-nummers en blijkt hier niet lineair gecorreleerd te zijn met K_p voor partitie tussen water en gesuspendeerd materiaal. De gegeven waarden zijn gebaseerd op drooggewicht van het substraat, en zijn niet gecorrigeerd voor organisch materiaal.

7.2. Oplosbaarheid in zeewater in vergelijking met zoet water

Zitko (1970) heeft o.a. de oplosbaarheid van PCB's (Aroclor's) bepaald in zoetwater en zeewater. Lichtere componenten lossen beter op in het water (zoetwater en zeewater) dan de zwaardere. De oplosbaarheden in zoetwater waren hoger dan in zeewater.

7.3. Opgelost organisch materiaal

Sholkovitz (1976) heeft de estuariene flocculatie processen bestudeerd van opgelost organisch materiaal (DOM) in rivier water. DOM bedraagt ongeveer 10 mg/L, (gemiddelde concentratie wereldwijd) en overschrijdt op gewichtsbasis ruimschoots de opgeloste anorganische spoor elementen. Het DOM representeert een belangrijke component van het opgeloste materiaal in rivier water. Rivier DOM bestaat uit humusachtige substanties (humaten), waarin fulvine zuren meer voorkomen dan humuszuren. Humusstoffen zijn complexe macromoleculaire phenol carbonyl zuren. Ze zijn in rivierwater aanwezig als polyelectrolyten en/of als negatief geladen hydrofobe colloïden.

Het blijkt dat in alle soorten rivierwater opgelost organisch materiaal flocculeert bij een toenemende saliniteit. Het blijkt dat een sterke toename optreedt met een saliniteit (S) van 0 - 20 promille. Van $S > 20$ treedt geen verdere flocculatie meer op. Voor flocculatie moet een kritische minimum saliniteit worden overwonnen.

DOM (par. 2.3.1.) heeft direct invloed heeft op de OMIVE concentratie en het gedrag van OMIVE's in estuariene processen.

8. Experimentele gegevens

8.1. Oplosbaarheid van PCB's in water.

Haque (1975) lostte PCB's op in water en volgt de concentratie gedurende 12 maanden. Als het roeren (na ongeveer 3 maanden) gestopt wordt, wordt een lagere concentratie verkregen. Hague meent dat glaswandadsorptie in dit geval weinig invloed heeft op de oplosbaarheid en schrijft hogere waarden die in een geroerd systeem door andere onderzoekers gevonden worden toe aan aggregaat vorming en de aanwezigheid van organische onzuiverheden in het water.

Een methode om bijvoorbeeld PCB's op te lossen in water is die waarbij water over een generatorkolom, welke bezet met PCB's te leiden (Bruggeman, Thesis). De OMIVE'S worden zodoende opgenomen in het water. Deze methode had als nadeel dat het gebruikt pompsysteem te veel OMIVE'S opnam. Een simpele en doeltreffende methode waarbij de OMIVE'S geadsorbeerd worden aan een drager materiaal en vervolgens van oplosmiddel ontdaan worden en ingebracht in de waterfase. Door roeren wordt nu de waterfase in contact gebracht met de OMIVE'S. Het adsorptie materiaal kan nu van de waterfase verwijderd worden.

8.2. Radio-tracers

Bij het gebruik van organische radiochemicaliën is het belangrijk dat de substantie in zeer zuivere vorm aanwezig is. Kleine verontreinigingen kunnen grote gevolgen hebben voor de bepaling van adsorbent concentraties. McCarthy (1986) waarschuwt dat het gebruik van radiolabels de analyse weliswaar vereenvoudigt maar dat hysteresis en adsorbens concentratie effecten een resultaat kunnen zijn van experimentele artefacten als gevolg van relatief kleine hoeveelheden van radiochemische onzuiverheden in de oplossing. Indien de experimenten onderhevig zijn aan deze artefacten dan moeten ze gedurende de experimenten consistent zijn om goede resultaten te geven.

Vaak is een radiochemische zuiverheid van 99% niet voldoende groot om betrouwbare

verschillen in concentratie te meten indien de onzuivere stof veel beter in water oplost. Indien dit echter gepaard gaat met degradatie van de verbinding is het ondoenlijk om een betrouwbaar beeld te krijgen van adsorptie of desorptie van een verbinding.

McCarthy doet een aantal aanbevelingen om een onderscheid te kunnen maken tussen klaarblijkelijke irreversibele en reversibele binding bij adsorptie studies. Een vijftal aanbevelingen worden gegeven:

1. Bepaal de zuiverheid voordat de verbinding ingezet wordt.
2. Evalueer de mogelijke gevolgen van radiochemische onzuiverheden.
3. Separeer onzuiverheden door dunnelaag chromatografie, oplosmiddel extractie, chemische detectie en kwantificering.
4. Gebruik de waterfase van de adsorptie studie opnieuw en gebruik deze in een volgend adsorptie experiment. Kijk of deze partiticoëfficiënt significant verschilt van de eerste. Ook kan men kijken of op deze manier eventuele micelvorming optreedt.
5. Kijk of opeenvolgende desorptie isothermen een initiële kromming laat zien. Als radiochemische onzuiverheden het gevolg zijn van niet reversibele processen dan zal de desorptie isotherm een kromming geven bij het begin van de eerste paar desorpties, daarna zal een constante helling optreden.

Voor de concentratie bepaling kan men radiochemische detectie systemen gebruiken. Voor PCB's is het eventueel gewenst om met een GC-ECD detectie systeem te werken omdat ¹⁴C-gelabelde verbindingen niet of zeer moeilijk beschikbaar zijn. Ook geeft een directe bepaling de actuele concentratie weer en zijn artefacten direct aanwijsbaar. Bij radiochemische methoden kan bijvoorbeeld verdamping geïnterpreteerd worden als een adsorptie aan de vaste fase (indien men geen totale massabalans gebruikt). Een ander voordeel van de niet radioactieve methode is dat men geen last heeft van de zeer strenge wetgeving met het werken van vluchtige beta-emitters.

Voor adsorptie en degradatie proeven gebruikt Weber (1987) en Pijnenburg, (1989) zeer eenvoudige opstellingen die echter zeer doeltreffend werken. Men werkt met vaak afgesloten buizen die in de centrifuge passen en men kan ook door eenvoudige handelingen adsorpties en degradatie meten onder anaerobe omstandigheden. Voor elke meting wordt een compleet

buisje gebruikt. Met een kleine modificatie kan men uiteraard ook aeroob werken.

Voor bijna alle verbindingen inclusief PCB's geldt dat men ze ongelabeld in pure vorm kan verkrijgen (Schmidt, Amsterdam). Ook zijn ze allen gesynthetiseerd en zijn de gaschromatografische gegevens goed bekend (Mullin et al., 1984). Een aantal PAK's en PCB's zijn behalve ongelabeld ook als ¹⁴C-gelabelde verbindingen verkrijgbaar.

8.3. Adsorptie van PCB's aan wanden

Door de specifiek hydrofobe eigenschappen van OMIVE'S blijkt dat deze verbindingen moeilijk in water oplossen. Vaak treedt daarom ook adsorptie aan wanden en aan reactievaten op. (Larson, 1974). Uit een adsorptie studie van DDT (Piercer et al., 1977), dat vergelijkbaar is met PCB's, blijkt dat ¹⁴C-gelabeld DDT voor 50 tot 80 % adsorbeerd aan glazen centrifuge buizen, terwijl geen gesuspendeerd materiaal is toegevoegd. Bij toevoegingen van suspensies blijkt de wandadsorptie af te nemen van 2 tot 15 procent adsorptie bij verschillende sediment soorten. Het duurt maanden voordat bij oplossingen in water een evenwichts concentratie van PCB's wordt bereikt.

In een studie van Hattula (1971) werd PCB(Clophen A50)-adsorptie onderzocht aan glas en aan aluminium wanden. Er bleek dat PCB's veel minder snel aan aluminium hechten dan aan glas. Nieuw Pyrex glas (quartz) bleek ook minder adsorptie te vertonen dan gebuikt glas. Sullivan (1981) zegt dat opslag van organische verbindingen in glas en opslag vaten onderhevig kan zijn aan verlies van verbindingen. Een gedeelte gaat aan de wand zitten en laat door spoelen met water slecht los. De hoeveelheid die verdwijnt is afhankelijk van het materiaal dat al aan de wand zit. Adsorptie aan de wand is reversibel. Dit betekent dat altijd desorptie kan optreden indien water gebruikt wordt. Spoelen met organisch oplosmiddel is voor een goede reiniging noodzakelijk.

8.4. Invloed van DOC in natuurlijk water

Met behulp van een reverse-phase afscheidingsmethode kunnen aan humus gebonden Benzo(a)pyreen en andere PAK's gescheiden worden van de opgeloste fractie met behulp van een XAD-4 hars kolom. Er wordt gedacht dat de vrije PAK's in tegenstelling tot de humus gebonden PAK's quantitatief door de kolom gaan bij bepaalde hoge pH. De reverse-phase methode wordt vergeleken met een dialyse methode waar een scheiding door middel van een membraan aangebracht wordt. De partitie coëfficiënt (grammen PAK's gebonden / grammen organisch koolstof) / (grammen PAK welke vrij oplost / milliliter) wordt voor beide methoden berekend. De dialyse methode gaf significant hogere partitie coëfficiënten voor natuurlijk water. Bij dialyse duurt het langer voordat een evenwicht bereikt wordt. Echter de reverse-phase methode gaf nauwkeuriger waarden dan de dialyse methode. De reverse-phase partitie coëfficiënt neemt af als de humuszuur concentratie toeneemt. De logarithme van de reverse-phase partitie coëfficiënt voor humuszuur correleert direct met Log octanol-water partitie coëfficiënt (Log Kow) en is omgekeerd evenredig met de water oplosbaarheid. Dit suggereert dat de wateroplosbaarheid belangrijk is in de binding met humuszuur.

8.5. Reverse Phase bepaling van PAK's aan kolommen

Wise (1979) heeft een aantal C₁₈ (octadecylsilaan) reverse-phase kolommen getest van diverse firma's. Het bleek dat de kolommen verschillende selectiviteiten hadden en niet alleen verschillende efficiënties in de scheiding van PAK's. Reverse-Phase HPLC bleek ook duidelijker scheidingen te kunnen aanbrengen in luchtmonsters dan zonder reverse-phase op de HPLC.

8.6. Adsorptie van organische verbindingen in water met poreus PTFE (polytetrafluorethyleen) kolommateriaal.

Veel gebruikte kolommen zijn poly(styreen-divinylbenzeen) en polyacrylaat (XAD) harsen, actieve kool, poly(phenyleen)oxide polymeer (Tenax), polyurethaan en octadecyl gesilaniseerd microkorrels (Sep-Pak). Dit kolommateriaal moet voor gebruik goed gereinigd worden van eventueel aanwezige contaminanten. PTFE, Teflon (Chromosorb-T) wordt nog niet zo vaak gebruikt als kolommateriaal. Uit de studie van Josefson (1984) blijkt dat Chromosorb-T goede resultaten geeft bij de adsorptie van organische verbindingen en ook goede opbrengsten geeft van het materiaal dat van de kolom afkomt.

8.7. Adsorptie van PAK's aan actieve kool.

Uit een sorptie studie (Rivin, 1987) van PAK's aan actieve kool blijkt dat eenmaal geadsorbeerde PAK's ook in waterig milieu aan het actieve kool blijven zitten en niet desorberen naar biologische membranen. Het blijkt dat het energetisch ongunstig is om PAK's te desorberen van het actieve kool naar waterige media. Dit wordt geweten aan de hydrofobe eigenschappen van PAK's en hun lage oplosbaarheid. PAK's geadsorbeerd aan de actieve kool met een lage bezettingsgraad hebben een verwaarloosbare biobeschikbaarheid in fysiologische vloeistoffen of aan biomembranen. Er treedt wel desorptie op indien de laag PAK's overladen is.

REFERENTIES

- Aust, S.D., Tien, M. & Bumpus, J.A., Degradation of environmental persistent organic compounds.. In Eur. Pat. Appl. EP:192237, US Appl. (EP: 27-08-1986 US Pat: 19-02-1985), pp 39
- Ballschmitter, K. & Zell, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures., Fresenius' Zeitschrift fur analytische Chemie. 302, 20-31 (1980)
- Barten D.P., Bepalingsmethoden voor de partitiec coefficient water-opgeloste organisch materiaal voor gechloreerde koolwaterstoffen. DBW notitie nr: 880006X
- Booij, K. Exchange of solutes between sediment and water., Proefschrift, Groningen 13 oktober 1989
- Brownawell, B.J. & Farrington, J.W., Partitioning of PCB's in marine sediments.. In Marine and estuarine geochemistry. (Sigleo A.C., Hatori A.), pp. 1-24, Lewis Publ., 1985.
- Brownawell, B.J. & Farrington, J.W., Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 157-169 (1986)
- Bruggeman, W.A., Van der Steen, J. & Hutzinger, O. Reversed phase thin-layer chromatography of polynuclear hydrocarbons and chlorinated biphenyls. Relationship with the hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficients, Journal of Chromatography. 238, 335-346 (1982)

-
- Dexter, R.N. & Pavlou, S.P. Mass solubility and aqueous activity coefficients of stable organic chemicals in the marine environment: polychlorinated biphenyls., *Marine Chemistry*. 6, 41 (1977)
- Di Toro, D.M., Jeris, J.S. & Ciarcia, D. Diffusion and partitioning of hexachlorobiphenyl in sediments, *Environmental Science and Technology*. 19, 1169-1176 (1985)
- DiToro, D.M. & Horzempa L.M., Reversible and resistant component of hexachlorobiphenyl adsorption-desorption resuspension and dilution. *Phys. Behav. PCBs Great Lakes*, p 89-113 Symp pap. Mackay D. Paterson S. Eisensreich S.J. eds Ann Arbor Sci: Ann Arbor Mich (1983)
- Duursma .E.K., Nieuwenhuize .J.Van Liere .J.M. (1988). Polychlorinated biphenyl equilibria in an estuarine system. *The Science of the total environment*. 79, 141-155.
- Fairbanks, B.C., O'connor, G.A. & Smith, S.E. Mineralisation and volatilization of polychlorinated-biphenyls in sludge-amended soils., *Journal of environmental quality*. 16, 18-25 (1987)
- Gerstl Z. (1990). Estimation of organic chemical sorption by soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 6, 357-375. Haque, R. & Schmedding, D. A method of measuring the water solubility of hydrophobic chemicals: solubility of five polychlorinated biphenyls., *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 14, 13-18 (1975)
- Hattula, M.L. & Karlog, O. Adsorption of polychlorinated (PCB) on glass surfaces., *Dan. Tidsskr. Farm.* 45, 259-261 (1971)
-

ten Hulscher .T.h.E.M. (1987). Biologische beschikbaarheid van organische verbindingen voor vrijzwemmende en in onderwaterbodem levende zoetwater-organismen. RWS, DBW/RIZA, rappnr. 87.

Jafvert, C.T. & Wolfe, N.L. Degradation of selected halogenated ethanes in anoxic sediment-water systems., *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6, 837-847 (1987)

Josefson .C.H., Johnston .J.B.Trubey .R. (1984). Adsorption of organic compounds from water with porous poly(tetrafluoroethylene). *Anal. Chem.* 56, 764-768.

Karickhoff, S.W. & Morris, K.R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 4, 469-479 (1985)

Klamer, J.C., Hegeman, W.J.M. & Smedes F., Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208, 213 - 220, 1990.

Krom, M.D. & Sholkovitz, E.R. Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial water of marine sediments., *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 41, 1565-1573 (1977)

Larsson, K., Odham, G. & Sodergren, S. On lipid surface films on the sea. I A simple method for sampling and studies of composition., *Marine Chemistry*. 2, 49-57 (1974)

Leo, A., Hansch, C. & Elkins, D. Partition coefficients and their uses., *Chemical Reviews*. 71, 525-616 (1971)

Maugh, T.H., Chemicals: how many are there. *Science* 199, 162 (1978).

McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., Southworth, G.R., DiToro, D.M. & Black, M.C. Anomalous binding of organic contaminants may be artifactual due to radiochemical impurities., *Water Research*. 20, 1251-1254 (1986)

Means, J.C., Hasset, J.J., Wood, S.G., Banwart, W.L., Ali, S. & Khan, A., Sorption properties of polynuclear aromatic hydrocarbons and sediments: heterocyclic and substituted compounds.. In *Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry and biological effects*. (Bjoerseth A. Dennis A.J. (eds)), Battelle Press Columbus Ohio 1979 pp 1097.

Means, J.C., Wood, S.G., Hasset, J.J. & Banwart, W.L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils., *Environmental Science and Technology*. 14, 1524-1528 (1980)

Morel W. (eds), F.M.M. & Gschwend, P.M., The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters.. In *Aquatic surface chemistry*. (Stumm), Wiley, 1987, pp 520.

Mullin, M.D., Pochini, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H. & Safe, L.M. Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners., *Environmental Science and Technology*. 18, 468-476 (1984)

Picer, M., Picer, N. & Strohal, P. Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory sorption experiments., *Science of the total environment*. 8, 159-164 (1977)

Quenssen III, J.F., Tiedje, J.M. & Boyd, S.A. Reduction dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments., *Science*. 242, 752-754 (1988)

-
- Rhee, G.H., Bush, B., Brown, M.P., Kane, M. & Shane, L. Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in Hudson river sediments and dredged sediments in clay encapsulation., *Water Research*. 23, 957-964 (1989)
- Rivin, D. & Atkins, J.H. Sorption of bioactive materials on carbon., *Carbon*. 25, 135-145 (1987)
- Rontani, J.F., Rambelaorisoa, E., Bertran, J.C. & Giasti, G. Favourable interactions between photo-oxidation and bacterial degradation of anthracene in seawater., *Chemosphere*. 14, 1909-1912 (1985)
- Ryan, J.A., Bell, R.M., Davidson, J.M. & O'connor, G.A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils., *Chemosphere*. 17, 2299-2323 (1988)
- Sabljić, A. Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology., *J. Agric. Food Chem.* 32, 243-246 (1984)
- Schrap, S.M. & Opperhuizen A., Sediment-water partition coefficients of hydrophobic chemicals in the presence of third phase material. In: *Organic micropollutants in the aquatic environment*, Angeletti G. and Bjorseth A. Eds. Proceedings of the fifth European Symposium , Rome, Italy, Oct 20-22, 1987. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht p 170-175 (1988).
- Slooff, W., Janus, J.A., Matthijsen, A.J.C.M., Montizaan, G.K. & Ros, J.P.P., Basisdocument PAK, Rivm, Rapport nr. 758474007. Maart 1989.
- Sproule, J.W., Shiu, W.Y., Mackay D., Schrouder W.H., Russell, R.W. & Gobas, H.A.P.C., Direct in situ sensing of the fugacity of hydrophobic chemicals in natural waters. (submitted 1991)
-

Stumm, W. & Morgan, J.J. Aquatic chemistry, John Wiley and Sohns Inc.. , pp 780-
(1981)

Sullivan, K.F., Atlas, E.L. & Giam, C.h.-S. Loss of phthalic acid esters and
polychlorinated biphenyls from seawater samples during storage., Anal. Chem.. 53,
1718-1719 (1981)

van der Velde, L.E. & Vergouw, W.H.A., Onderzoek naar de sorptie van organische
microverontreinigingen door sediment.. In Verslagnummer: CH-VE-82-09 (), RIZA,
Hoofdafdeling chemie, Isotopen laboratorium..

Van der Weijden, C.H. & Middelburg, J.J. Hydrogeochemistry of the river Rhine: long
term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution., Water
Research 23, 1247 - 1266, 1989.

Weber E.J., E.J. & Wolfe, N.L. Kinetic studies of the reduction of aromatic
azocompounds in anaerobic/water systems., Environmental Toxicology and
Chemistry. 6, 911-919 (1987)

Zitko, V. Polychlorinated biphenyls (PCB) solubilized in water by Nonionic surfactants
for studies of toxicity to aquatic animals., Bulletin of environmental contamination and
toxicology. 5, 279-285 (1970)

Hoofdstuk 3

BEPALING VAN PARTITIECOËFFICIËNTEN (K_p) TUSSEN VASTE FASE EN VLOEISTOF VOOR BENZO(A)PYREEN MET BEHULP VAN DE COSOLVENT METHODE

INLEIDING

De bepaling van de verdeling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) tussen vaste fasen en oplossingen wordt bemoeilijkt doordat de evenwichtsconcentratie van PAK's in de oplossingen vaak bijzonder laag zijn. Hoe lager deze concentraties, hoe dichter ze liggen bij de bepalingsgrens en hoe groter de relatieve fout in de bepaling zal zijn. De partitiecoëfficiënt K_p wordt berekend uit de concentratie van de PAK in de vaste stof gedeeld door de concentratie in de oplossing. De relatieve fout gemaakt in de bepaling van de PAK concentratie in oplossing werkt dus rechtstreeks door in de berekende K_p . Om dit analytische probleem te omzeilen is de zogenaamde cosolvent methode ontwikkeld. Hierbij wordt de PAK in de vaste fase geëxtraheerd in een serie van mengsels van water met opklimmende hoeveelheden methanol. Aangezien PAK's beter oplosbaar zijn in methanol dan in water, wordt met een dergelijke serie extracties bereikt dat de PAK concentratie in de methanol-water mengsels hoger en dus beter de nauwkeurige methode worden. Door extrapolatie van de meetresultaten naar zuiver water, kan de "echte" oplosbaarheid van de PAK en dus de K_p beter en nauwkeuriger bepaald worden.

Deze methode is toegepast bij experimenten waarin de verdeling van benzo(a)pyreen tussen baggerspecie en water werd onderzocht. Dit onderzoek droeg deels het karakter van een "feasability study", waarbij meer inzicht in de mogelijkheden en besprekingen van deze cosolvent methode verkregen moest worden voor vervolgonderzoek.

PARTITIE

De sorptie van hydrofobe organische verbindingen tussen sediment en opgeloste fase wordt vaak beschreven met een lineaire sorptie isotherm. De helling van de sorptie isotherm is de sorptie coëfficiënt K_p (L/kg) die gedefiniëerd is als de relatie tussen de concentratie van de hydrofobe verbinding in het sediment C_s (kg/kg) en de water fase, C_w (kg/L) in evenwicht:

$$K_p = \frac{C_s}{C_w} \dots \dots \dots (1)$$

De sorptie coëfficiënt correleert hoog met de concentratie aan organische stof van de suspensie. De sorptie coëfficiënt kan genormaliseerd worden op de fractie organisch stof (f_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}} \dots \dots \dots (2)$$

K_{oc} is de partitie coëfficiënt genormaliseerd op organische koolstof.

De concentratie van een organische verbinding in de waterfase (C'_w) is de experimenteel gedefinieerde opgeloste concentratie en is afhankelijk van de scheidingsmethode. De experimenteel opgeloste concentratie bestaat uit de "echte" opgeloste fase, de opgeloste organisch koolstof (DOC) gebonden fractie of de fractie gebonden aan opgelost hoog moleculairgewicht organisch koolstof (DHMC, Dissolved high molecularweight organic carbon) (CHIOU et al., 1986, BROMAN et al., 1991) en de fractie gebonden op microdeeltjes (colloïden) die niet gescheiden kunnen worden. Deze colloïden behoren in feite tot de vaste fase maar worden onder de experimentele condities tot de opgeloste fase gerekend. (WU & GSCHWEND, 1986, HONEYMAN & SANTSCHI, 1991, SCHRAP & OPPERHUIZEN, 1988)

$$C'_{w,i} = C_{w,i} + Cont_{DOC,i} + Cont_{Coll,i} \dots \dots \dots (3)$$

Waarin:

$C'_{w,i}$ = experimentele concentratie van de hydrofobe verbinding in water (kg opgeloste stof/L water)

$C_{w,i}$ = concentratie van de hydrofobe verbinding in puur water (kg opgeloste stof/ L water)
 $Cont_{DOC,i}$ = bijdrage van DOC geassocieerd met de verbinding i (kg opgeloste stof/ L water)
 $Cont_{Coll,i}$ = bijdrage van colloïden geassocieerd met verbinding i (kg opgeloste stof/ L water)
 Zowel de associatie van de hydrofobe verbinding met de colloïden als de associatie van de hydrofobe verbinding met DOC zijn in dynamisch evenwicht met de (echte) water concentratie d.m.v. een partiticoëfficiënt voor DOC en colloïden:

$$K_{DOC,i} = \frac{C_{DOC,i}}{C_{w,i}} \dots\dots\dots (4)$$

en

$$K_{Coll,i} = \frac{C_{Coll,i}}{C_{w,i}} \dots\dots\dots (5)$$

Waarin:

$K_{DOC,i}$ = partitie coëfficiënt tussen DOC en de echte water concentratie $C_{w,i}$ (L/kg colloïd)

$C_{DOC,i}$ = concentratie van de hydrofobe verbinding i in DOC (kg i / kg DOC)

en voor de colloïden:

$K_{Coll,i}$ = partitie coëfficiënt tussen de colloïden en de echte water concentratie $C_{w,i}$ (L/kg colloïd)

$C_{Coll,i}$ = de concentratie van de hydrofobe verbinding i in de colloïden (kg i / kg colloïd)

De totale bijdrage van DOC en colloïden aan de verbinding i wordt gegeven door:

$$Cont_{DOC,i} = C_{DOC,i} C_{DOC} \dots\dots\dots (6)$$

en

$$Cont_{Coll,i} = C_{Coll,i} C_{Coll} \dots\dots\dots (7)$$

Waarin:

C_{DOC} = concentratie van DOC die tot de water fase behoort (kg DOC / L water)

C_{Coll} = concentratie van de colloïden die tot de water fase behoort (kg colloïd / L water)

Met de substitutie van vergelijkingen (4), (5), (6) en (7) in (3) geeft de experimentele geobserveerde water concentratie C'_w :

$$C'_{w,i} = C_{w,i} + C_{w,i}K_{DOC,i}C_{DOC} + C_{w,i}K_{Coll,i}C_{Coll} \dots \dots \dots (8)$$

Analoog met vergelijking (1) kan de partitie coëfficiënt met de experimentele partitie coëfficiënt Kp^{exp} (L/kg) berekend worden:

$$Kp^{exp} = \frac{C_{B,i}}{C'_{w,i}} = \frac{C_{B,i}}{C_{w,i}(1 + K_{DOC,i}C_{DOC} + K_{Coll,i}C_{Coll})} \dots \dots \dots (9)$$

Het is duidelijk uit formule (9) dat DOC en colloïden de partitie coëfficiënt beïnvloeden en dat men alleen mag spreken van een experimentele partitie coëfficiënt ("onzuivere partitie coëfficiënt). Dit probleem, de afwijking van de echte partitiecoëfficiënt ("zuivere coëfficiënt), is met een normale scheiding methoden zoals filtratie of centrifugatie niet te ondervangen.

TOEPASSING EEN COSOLVENT VOOR DE PARTITIE BEPALING

De toepassing van een cosolvent methode kan dit probleem wel ondervangen. De experimentele partitie Kp^{exp} bij een opklimmende hoeveelheid methanol wordt voor hydrofobe verbindingen bepaald door de afname in $C_{s,i}$ en daarmee samenhangende toename van $C_{w,i}$ (vergelijking 9).

Bij een sterk hydrofobe verbinding is de grootste hoeveelheid van component i in de vaste fase aanwezig. Bij een opklimmende hoeveelheid methanol zal de partitie coëfficiënt bepaald worden door $C_{s,i}$ en $C_{w,i}$ en niet door de invloed van DOC en colloïden. In het rechterdeel van de noemer van vergelijking (9) staat de bijdrage van DOC en colloïden aan de experimentele partitiecoëfficiënt. De bijdrage aan de verandering van de partitie coëfficiënt in een opklimmende methanol gradiënt wordt dus niet bepaald door de aanwezigheid van DOC en colloïden.

Een empirische relatie voor de oplosbaarheid van gemengde oplosmiddelen (cosolvent) werd ontwikkeld door (Yalkowsky et al., 1976):

$$\log X_m = \log X_w + \sigma z \dots \dots \dots (10)$$

Waarin:

X_w = oplosbaarheid van een component in water uitgedrukt als de molfractie (dimensieloos)

X_m = oplosbaarheid van een component in een gemengd oplosmiddel uitgedrukt als de mol fractie (dimensieloos)

σ = de regressie constante bepaald uit de experimentele mol fractie oplosbaarheid gegevens (dimensieloos)

z = volume fractie van een oplosmiddel (dimensieloos)

Voor gemengde oplosmiddelen werd de partitie coëfficiënt gebaseerd op organisch koolstof berekend (FU & LUTHY, 1986):

$$\log K_{p,m} = \log K_{p,w} - \alpha \sigma z \dots\dots\dots (11)$$

Waarin:

$K_{p,m}$ = partitie coëfficiënt in de gemengde oplosmiddelen (L/kg)

$K_{p,w}$ = partitie coëfficiënt in waterfase (L/kg), deze wordt de cosolvent partitie coëfficiënt genoemd.

$\alpha \sigma$ = helling van plot van Log $K_{p,m}$ versus z (dimensieloos)

Deze vergelijking is uitgedrukt in de eenheden L/kg, maar voor het mengsel oplosmiddel/water is het aantal molen niet constant daarom worden de experimentele sorptie coëfficiënten uitgedrukt op basis van de totaal aantal mol per massa van de vaste fase (mol/kg).

$$\log \left[\frac{K_p \frac{V_{Total}}{V_{water}q_{water} + V_{solvent}q_{solvent}}}{K_{p,w} \frac{1}{q_{water}}} \right] = -\alpha \sigma z \dots\dots\dots (12)$$

Waarin:

V_{Total} = totaal volume water en oplosmiddel (L)

V = volume water of oplosmiddel (L)

q = molair volume van water of oplosmiddel (L/mol)

Aanname: er is geen volume contractie tijdens menging van water en oplosmiddel.

z = fractie methanol/water op basis van volume

Volgens vergelijking (12) neemt de oplosbaarheid van hydrofobe organische verbindingen toe en de sorptie af op een log-lineaire manier met een opklimmende hoeveelheid methanol (z).

In een grafiek van $\text{Log } K_p$ ten opzicht van z , zal $K_{p,w}$ (mol/kg) de geëxtrapoleerde asafsnede zijn. De helling van de lijn is het gecombineerde effect van α and σ . De σ -term stelt de interactie voor van het oplosmiddel met de toename van de oplosbaarheid van de verbinding. De α -term is gerelateerd aan de activiteits coëfficiënt van de opgeloste stof in water en de fase. De sorptie aan de vaste fase wordt daarbij gedomineerd door het organisch koolstof gehalte in de vaste fase.

De afwijking van het lineaire gedrag op $z=0$ kan verklaard worden door additionele effecten. De interactie tussen de hydrofobe verbinding en de vaste fase wordt dan niet meer gedomineerd door de cosolvent vergelijking (11) of (12).

Bij $z=0$ is het verschil tussen de experimentele partitie coëfficiënt (K_p^{exp}) en de "cosolvent partitie coëfficiënt" ($K_{p,w}$), de bijdrage van zowel het DOC en de colloïden aan de partitie coëfficiënt.

MATERIALEN EN METHODEN

^{14}C -Benzo(a)pyreen (Amersham, 100 μCi ; specifieke activiteit: 8.58 MBq/mg) met een chemische zuiverheid van $>98\%$ werd gebruikt. Dit label werd gezuiverd door middel van een C18-kolom (SPE, J.T. Baker, 0.5 g C_{18}) en geëluëerd met een gradiënt (opklimmende hoeveelheid water/acetonitril) water en acetonitril.

De zuiverheid werd bevestigd d.m.v. een gradiënt elutie op een HPLC gevolgd door β -telling.

Spectroscopisch zuiver methanol (Westburg, Leusden) werd gebruikt voor het maken van methanol-water mengsels. Voor de HPLC gradiënt elutie wordt HPLC-kwaliteit water gebruikt (Merck).

De experimenten worden uitgevoerd in borosilicaat glas. Het glas werd schoongemaakt met DECON, aceton en gedestilleerd cyclohexaan. De suspensie werden gefiltreerd met een glazen spuit waaraan een roestvrijstalen filterhouder met Luer-Lock aansluiting werd bevestigd. De filterhouder (Schleicher en Schuell) bevat een glasvezel filter (Whatmann, 0.7 μm , 25 mm). Scheiding wordt uitgevoerd met een glasfilter of met een acetaat filter. Het cellulose-acetaat (0.45 μm , 25 mm) filter was afkomstig van Millipore.

De baggerspecie waaruit de suspensies bereid werden zijn afkomstig van lokatie 1005

(Waalhaven, Rotterdam) of lokatie 1030 (Nieuwe Waterweg, Hoek van Holland). De BaP concentratie in deze baggerspecie werd bepaald door middel van extractie en gemeten met HPLC-fluorescentie detectie.

Een humus concentraat (opgelost organisch koolstof, DOC) in Rijnwater werd verkregen door dit DOC aan een XAD-sorptiekolom te adsorberen en deze kolom vervolgens te desorberen met 0.1 M NaOH (Oele, 1992).

Zeewater met lage DOC-concentratie was afkomstig uit de Noordelijke Noordzee.

De β -activiteit werd vastgesteld door het vloeibare monster met een scintillatie vloeistof (Safety Cocktail, J.T. Baker) te mengen en een β -telling (Packard, minimaxiB) uit te voeren. Indien de vaste fase bepaald werd, werd dit geëxtraheerd met MeOH en aan de scintillatie vloeistof toegevoegd. De mate van quenching werd vastgesteld door een externe standaard reeks te tellen.

Experimenten

Suspensies van baggerspecie werden gemaakt in een serie van water-methanol mengsel tussen 100% water en 100% methanol. Aan ieder van de deze suspensies werd 10.000 - 100.000 Bq ^{14}C -gelabeld BaP toegevoegd. (Deze activiteit komt overeen met 100% van de inactieve hoeveelheid B(a)P.) De suspensies werden geschud bij 20 °C. Fasescheiding vond daarna plaats door eerst de suspensie op te zuigen in een glazen spuit met stalen zuiger en daarna de suspensie over een inmiddels op de spuit aangebrachte glasfiber filter (0.7 μm) in roestvrijstalen filterhouder te filtreren. Het filtraat werd opgevangen in een scintillatie flesje, gewogen en daarna geteld. In plaats van filtratie is ook centrifugatie gebruikt om een scheiding aan te brengen. Na centrifugatie werd het supernatant eraf gepipeteerd.

Bij de experimenten (A,B,C,D) werden onderzocht:

A: Invloed van adsorptie aan verschillende filters, verschil tussen schudmethode.

Er werden 4 verschillende experimenten uitgevoerd deze staan in tabel 1. Als vast materiaal werd een baggerspecie suspensie gebruikt, de fasescheiding werd op bovenstaande manier uitgevoerd. Op een rollerbank werd continu geschud en voor de discontinue experimenten werd gedurende 30 minuten de vaten handmatig geschud.

Tabel 1

Nummer	Filter materiaal	Schudden
1	Glasfilter	continu
2	Glasfilter	om 30 minuten
3	Acetaatfilter	continu
4	Acetaatfilter	om 30 minuten

Bij deze proef werd de adsorptie aan glasfiber filter en cellulose acetaat filter vergeleken in een methanol gradiënt van 0, 10, 20, 50 en 100% (V/V).

B: Invloed van de contacttijd

De contacttijd tussen de suspensie en een opklimmende methanol concentratie werd als volgt gevarieerd: 1.5 uur, 2 uur, 4 uur, 1 dag, 5 dagen en 14 dagen. De cosolvent partitie coëfficiënt werd d.m.v. extrapolatie berekend volgens vergelijking (11).

C: Invloed van suspensie concentratie

De suspensie concentratie van de baggerspecie werd verdund vanaf 10 g/L tot een circa 0.010 g/L. Zowel de partiticoëfficiënt (partiticoëfficiënt = (activiteit vast)/(activiteit vloeistof)) als ook de partitie genormaliseerd op het suspensie gehalte (partitie coëfficiënt / suspensie concentratie).

D: Invloed van DOC concentratie

De invloed van DOC werd getest door de additie van 0, 0.57, 0.194, 2.12, 5.30 en 21.2 mg C/L aan de opklimmende methanol concentratie. Het effect van de toenemende concentratie DOC aan de opgeloste fase werd bekeken.

RESULTATEN EN DISCUSSIE

A: Invloed van filters en schudmethode

Figuur 1 laat het verschil zien tussen enerzijds experimenten met verschillend filter en een verschillende schudmethode. De experimenten zijn zodanig uitgevoerd dat een normale cosolvent partitie bepaling uitgevoerd wordt. Dit is noodzakelijk omdat puur adsorptie aan zogenaamde "naakte" oplossingen (oplossing met alleen water en een hydrofobe verbinding in het water) niet de normale adsorptie aan materiaal weergeeft. Vaak is adsorptie aan het gesuspendeerde materiaal veel groter dan aan de wand of aan filters. Adsorptie aan materiaal speelt dan nauwelijks een rol vergeleken bij de hoeveelheid aan de gesuspendeerde materiaal.

Figuur 1 laat een duidelijk verschil zien tussen acetaat en glasfiber filters uitgezet als partiticoëfficiënt van de activiteit van de benzo(a)pyreen. Deze activiteit wordt gelijk gesteld aan de beschikbare inactieve concentratie. Het acetaat filter gedraagt zich als een adsorbens, de partitie coëfficiënt blijft hoog ook indien de hoeveelheid methanol toeneemt. Een doorbraak is pas te zien indien de methanol concentratie toeneemt tot boven de 50 % (V/V). Bij deze experimenten blijkt dat een ander oppervlak mee kan doen aan het sorptie proces. Dit sorptie oppervlak heeft dan zijn eigen "cosolvent partitie" patroon dat niets te maken heeft met de partitie tussen de suspensie en de cosolvent. Tevens mag niet uitgesloten worden dat elk oppervlak, hoe polair dan ook, mee kan doen aan het sorptie proces.

De schudmethode blijkt in dit geval geen effect te sorteren op de cosolvent sorptie gegevens.

B: Invloed contacttijd

De invloed van de contacttijd van de suspensie met een opklimmende hoeveelheid methanol werd getest gedurende enkele uren tot circa 14 dagen na toevoeging van de suspensie aan een opklimmende hoeveelheid methanol. Daarna werd een cosolvent partiticoëfficiënt berekend volgens vergelijking (11).

In de tabel 2 staan de cosolvent partitie coëfficiënten voor de verschillende contacttijden. De partitie coëfficiënt verandert nauwelijks indien de contacttijd verandert. Dit betekent dat een

evenwicht tussen de vloeibare fase (opklimmende methanol concentratie) en de vaste fase zich redelijk snel instelt en er dat er daarna geen verandering optreedt. De helling ($-\alpha \sigma$) blijkt niet significant te veranderen, de interactie van de verbinding tussen het oplosmiddel en de vaste fase blijft vrijwel gelijk.

Tabel 2

Contacttijd	cosolvent partitie coëfficiënt	Helling ($-\alpha \sigma$)
1.5 uur	3.44	-0.057
2 uur	3.53	-0.047
4 uur	3.33	-0.056
24 uur	3.98	-0.052
5 dagen	3.32	-0.054
24 dagen	3.17	-0.050

C: Invloed van suspensie concentratie op de partitie coëfficiënt

De resultaten van de invloed van verschillende suspensie concentraties wordt weergegeven in figuur 2. De verdeling van de activiteit over de vaste en vloeibare fase wordt daarbij uitgezet tegen de logaritme van het suspensie gehalte (gesloten vierkanten). Door de activiteit partitie coëfficiënt te delen door het suspensie gehalte verkrijgt met de partitie coëfficiënt van de activiteit (open vierkanten). Deze activiteit partitie coëfficiënt is evenredig met de inactieve partitie coëfficiënt, indien men aanneemt dat het inactieve materiaal evenredig verdeelt is over de inactieve concentratie.

Figuur 2 laat duidelijk zien dat indien de suspensie concentratie toeneemt, er relatief meer B(a)P aan de vaste fase zit. Dit is een logische gevolg van de introductie van meer sorptie plaatsen. De correctie met het suspensie gehalte laat een lichte afname zien van de partitie coëfficiënt met toenemende suspensie gehalte.

In figuur 3 zien we bij dezelfde suspensie gehalten de helling voor de partitie bepalingen. De verandering met opklimmend MeOH concentratie is sterker indien meer suspensie toegevoegd

wordt (negatiever). Bij een lager suspensie gehalte zal de voorkeur van een verbinding meer naar de vloeibare fase gericht zijn dan naar vaste fase (niet gecorrigeerd voor suspensie gehalte). De invloed van de vloeibare fase op de vaste fase is dan kleiner indien de hoeveelheid methanol toeneemt.

D: Invloed van DOC concentratie

Figuur 4 laat de experimentele oplosbaarheid van Benzo(a)pyreen bij verschillende opgelost organisch koolstof (DOC) gehalten met opklimmende hoeveelheden methanol zien.

Het blijkt dat een toevoeging van DOC aan de opklimmende hoeveelheden methanol vooral bij de volume fractie van 0 tot 10 volume percentage MeOH een toename in de vloeibare fase laat zien. Daarna treedt een verlaging van de concentratie van B(a)P in de vloeibare fase op. Een verklaring hiervoor is nog onbekend. Het is mogelijk dat het DOC waarmee B(a) geassocieerd is, meedoet in de adsorptie aan de suspensie. Het is mogelijk dat de geadsorbeerde DOC afhankelijk is van de opklimmende hoeveelheid methanol. Het systeem wordt dan zeer complex zodat (voorlopig) geen eenduidige conclusie meer getrokken kan worden.

Het is wel duidelijk dat de aanwezigheid van DOC in de water fase de opgeloste gehalte verhoogt bij 0 % MeOH.

CONCLUSIES

De experimenten laten de toepassing zien voor de cosolvent partitie bepaling. Het gebruik van verschillend filter materiaal kan de adsorptie beïnvloeden. Bij een relatief hoog methanol gehalte kan de adsorptie aan acetaat filter nog hoog zijn. Er dient bij deze sorptie experimenten daarom ook zoveel mogelijk gewerkt te worden met glas en eventueel roestvrij staal. De contacttijd van het cosolvent met de vaste fase blijkt geen invloed te hebben op partitie coëfficiënt.

Bij een toename van het suspensiegehalte blijkt de cosolvent partitie coëfficiënt gering af te nemen. De interactie met het sediment neemt af, als de suspensie concentratie afneemt.

Dit is te zien aan een lager α -waarde.

Een toegevoegde concentratie DOC blijkt de experimenteel gevonden opgeloste concentratie te verhogen. Het sorptie gedrag in een opklimmende hoeveelheid methanol blijkt bij de toevoeging van DOC een grote afwijking in het gebied van 0 tot 20 % MeOH. Het sorptie gedrag van B(a)P kan het effect zijn van een gecombineerd effect van het sorptie gedrag van DOC aan de suspensie en het normale sorptie gedrag zonder toevoeging van DOC.

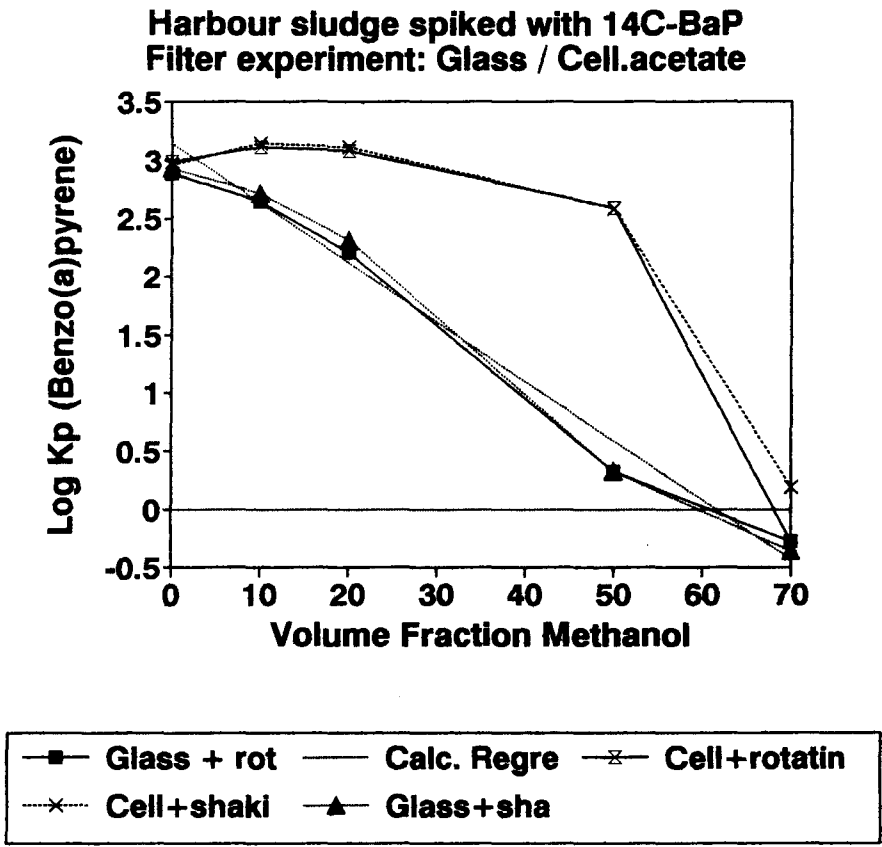
REFERENTIES

- Broman D. Naf C. Rolf C. and Zebuhr Y. (1991) Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. *Environ. Sci Technol.* 25, 1850-1864
- Chiou C.T. Malcom R.L. Brinton T.I. and Kile D.E. (1986) Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci Technol.* 20, 502-
- Fu J-K A., Luthy G. (1986). Aromatic compound solubility in solvent/water mixtures. *J. Environ. Eng.* 112, 328-345.
- Fu J-K A.M., Luthy R.G. (1986). Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. *J. Environ. Eng.* 112, 346-366.
- Honeyman B.D. and Santschi P.H. (1991) Coupling adsorption and particle aggregation: Laboratory studies of "colloidal pumping" using ⁵⁹Fe-labelled hematite. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1739-1747
- Oele M. (1992) Een onderzoek naar de sorptie van dioxines aan humusmateriaal geïsoleerd uit de Rijn. Afstudiuverslag MTC, Universiteit van Amsterdam
- Schrap S.M. and Opperhuizen A. (1988) Sediment-water partition coefficients of hydrophobic chemicals in the presence of third phase material. In: Organic micropollutants in the aquatic environment. G. Angeletti and A. Bjorseth Eds Proceedings of the fifth European Symposium, Rome, Italy, oct 20-22, 1987 Kluwer Acad Publ. Dordrecht p 170-175.
- Yalkowsky S.H. Valvani S.C. and Amidon G.L. (1976) Solubility of nonelectrolytes in polar

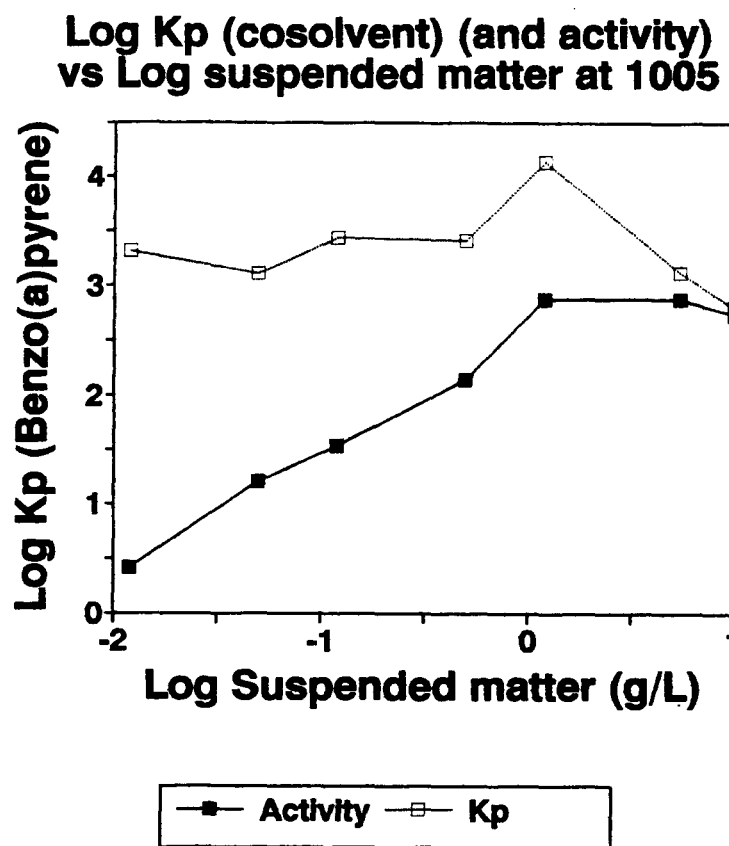
solvents IV: Nonpolar drugs in mixed solvents. *J. Pharmac. Sci.* 65, 1488-1494.

Wu.S. & Gschwend .P.M. (1986). Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 20, 717-725.

Figuur 1

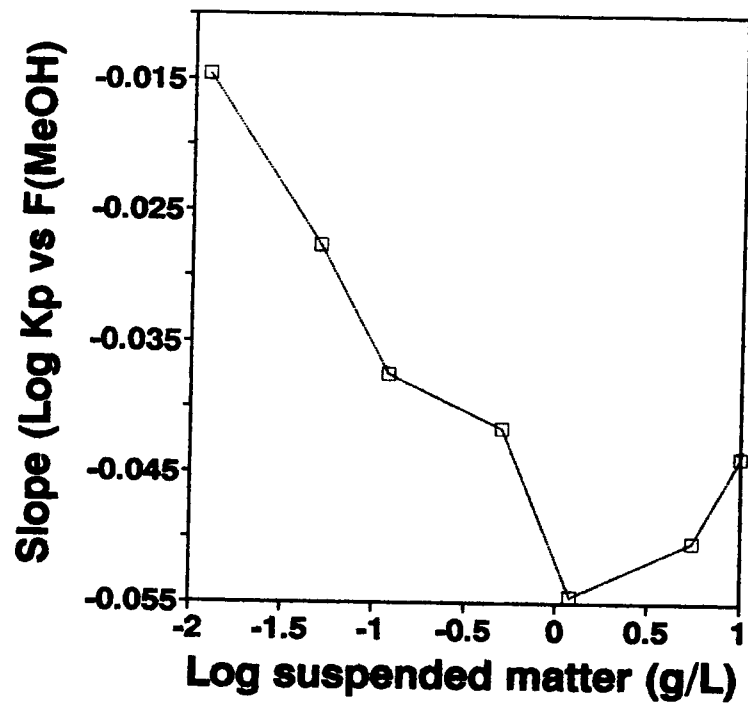


Figuur 2

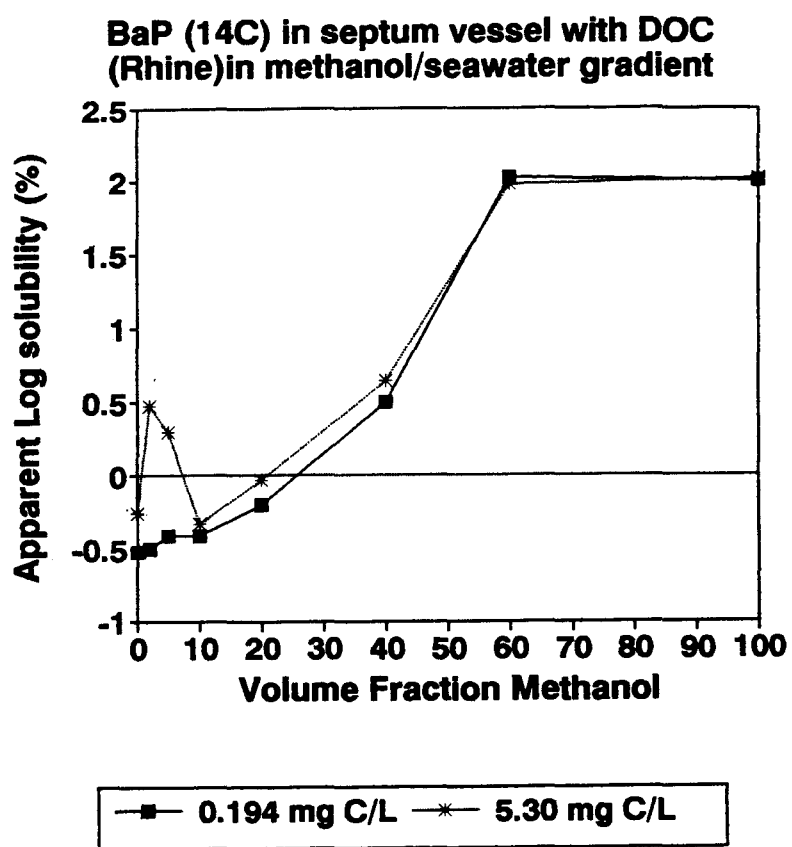


Figuur 3

**Slope of Log Kp (cosolvent) vs F(MeOH)
vs Log suspended matter at 1005**



Figuur 4



Hoofdstuk 4

VOLATILIZATION OF CHLOROBENZENE FROM WATER CONTAINING VARIOUS HUMIC ACID CONCENTRATIONS

ABSTRACT

The aim of the experiments was to investigate whether dissolved humic acid can reduce the volatilization of chlorobenzene (CB) from water. In laboratory experiments the volatilization of chlorobenzene was investigated in vessels containing various concentrations of humic acid in water. The CB concentration was determined by β -counting of the ^{14}C -labelled CB.

Volatilization of CB and the adsorption CB were determined by opening some vessels and closing others. The dissolved CB concentration decreased fast when the vessels were opened. It was only in the closed vessels, that adsorption to the vessel wall was observed. After about 8 days the dissolved CB concentration in the open system was nearly constant and only a small exchange with air occurred for two months. Adsorption and volatilization experiments were modelled with a time-dependent first-order rate model. Volatilization rate constants show that the volatilization of CB was not retarded by the various humic acid concentrations.

1. INTRODUCTION

The fate of volatile organic compounds (VOC) in natural water bodies is of great environmental interest (BAKER & EISENREICH, 1990, BRÜGGEMANN & TRAPP, 1988, HELLMANN, 1985, HELLMAN, 1987, MASUNGA et al., 1991 a,b, NAMKUNG & RITTMANN, 1987, WAKEHAM et al., 1983, WAKEHAM et al., 1986). A VOC present in the upper water layer can interchange with the air. If it is

volatilized

or reaerated to the atmosphere it can be sorbed onto aerosols or degraded by atmospheric processes (MACKAY et al., 1986, DUINKER & BOUCHERTALL, 1989).

To estimate the transfer from water to the atmosphere, MACKAY & SHIU (1981) used the relative volatility (for dilute aquatic systems: molar concentration in gas phase/molar concentration in liquid phase) to determine whether or not the concentration of a compound in water will decrease upon exposure to the atmosphere. This relative volatility is dependent on the fugacity (MACKAY, 1979) and the activity of a compound. Compounds which have very low vapour pressure compared to water may still have high relative volatility because of the large activity coefficient, which corresponds to high hydrophobicity (MACKAY & WOLKOFF, 1973). The compound must have the opportunity to volatilized to the atmosphere. Therefore the VOC must be near the water-air interface. In a well mixed water phase the dissolved concentration will be equal throughout the liquid. Natural systems are often not well mixed, the dissolved concentration at the surface can be reduced, creating a concentration gradient in the water phase. Physical interaction of both the air phase and the water phase influences the mass-transfer of a VOC. The transfer rate it therefore both limited by the chemical properties of a compound and by the physical (induced) processes.

Volatilization of compounds which have a relatively high Henry coefficients (H) tends to be controlled by aqueous turbulence rather than by gas-phase turbulence (MATTER-MÜLLER et al., 1981, SOUTHWOOD, 1979, STRUIJS et al., 1991).

The volatilization rate is proportional to the compound-specific mass-transfer coefficient. Rates of volatilization across the air-water interface can be modelled as a first-order process if the concentration gradient (or fugacity gradient) and the compound-specific mass-transfer coefficient are known (BAKER & EISENREICH, 1990).

In natural systems sediments and suspended matter contain usually a high amount of organic matter which can retain the organic compounds from water. The contaminants will be distributed between the water and the solid phase depending on the sorption properties of the compound and the solid substrate (DITORO & HORZEMPA, 1982, HORZEMPA & DITORO 1983, KARICKHOFF et al. 1979, KARICKHOFF & MORRIS, 1985, VOICE & WEBER, 1985, O'CONNOR & CONNOLLY, 1980,

KARICKHOFF & MORRIS, 1985, WEBER et al., 1983). Sorption of the organic contaminant onto or into particulate material will depress the activity of the solute and complicate the estimation of mass transfer by volatilization (MATTER-MÜLLER et al., 1981).

High molecular weight organic matter or an increasing DOC concentration will enhance the apparent dissolved concentration of hydrophobic organic compounds (KILE & CHIOU, 1989). Addition of fulvic or humic acid can even decrease the dissolved concentration of the VOC (MACKAY et al., 1979) due to sorption. The interaction of the VOC with the organic material will affect the dissolved concentration of the VOC.

Therefore the dissolved organic compound will also have an affect on the volatilization of VOCs from water without any sorbent. It is also possible that an interaction with DOC does take place but is not rate limiting for the volatilization of a VOC.

We will test whether volatilization of CB is reduced by the amount of dissolved organic matter present in the water. It is possible that CB interacts with the humic acid and it may hold CB tightly in solution. This complexation would have an effect on the volatilization and on the sorption partition of the organic compound. If complexation is important, than a high humic acid concentration will reduce volatilization of CB in the water more than low humic acid concentration. In the experiments we chose a gradient of Humic Acid (HA) which was in the range of naturally occurring DOC-values. For CB and other hydrophobic organic compounds vessel wall adsorption can reduce the dissolved concentration significantly (DUURSMA et al., 1973, PIERCER et al., 1977, SULLIVAN et al., 1981). Therefore vessel wall adsorption must be taken into account. We present the results of volatilization under controlled conditions in competition with sorption on a well-defined vessel wall. It gives an elucidating picture of the mass-transfer of chlorobenzene. The results of the vessel wall sorption and volatilization experiments were modelled in a competitive first-order rate model.

2. MATERIALS AND METHODS

Volatilization and adsorption of CB was observed during two months for both open glass vessels and closed glass vessels. The concentration of CB due to adsorption to the vessel wall could be determined when the vessel were closed. When these vessel were opened the CB could volatilize to the open air. The concentration of CB was determined only in water. The equipment and the added compounds are visualized in fig. 1.

Water was demineralized and organic-free and was generated by using Milipore (Milli-Q) system. It was used in all experiments and a pH-buffer (7.00, Merck) was added. Humic acid sodium salt (Aldrich) was used for the preparation of DOC. The DOC concentrations were: 0, 0.006, 0.06, 0.62, 6.2 and 62 mg C.L⁻¹. The organic carbon content was analyzed with a Shimadzu (model TOC-500) analyzer according to the method of SUGIMURA & SUZIKI (1988). Potassium hydrogen phthalate was used as calibration standard for the DOC measurements.

To 2 ml hexane an amount of 39.6 mg chlorobenzene (Aldrich, spectrophotometric grade) and an amount of 50 mg of diluted high-specific active ¹⁴C-labelled chlorobenzene (Amersham) was added. The concentration of the label will be carrier-free compared to that of the inactive chlorobenzene. A relation between the inactive CB concentration and the radioactivity was established by weighing the samples and subsequently β -counting the samples. The activity could be directly related to the concentration of CB. The CB-hexane was added to 1 g of Chromosorb (G/NAW 0.18-0.25 mm, 60-80 mesh, Merck). Hexane was evaporated with N₂-gas in a closed system. The impregnated Chromosorb was removed to a 5 dm³ Erlenmeyer flasks, which was then filled with Milli-Q water, and was stirred for three hours.

After one day 250 ml erlenmeyer flask were filled and aliquots of concentrated humic acid were added to prepare the series of increasing HA contents. The 250 ml vessels were closed with glass stoppers and a clamp to ensure they were airtight. The volume of the headspace was equal in all vessels.

Sorption and volatilization

After the 250 ml erlenmeyers had been filled with water containing chlorobenzene and HA, half of the vessels were opened and allowed to volatilize during two months. The closed and open vessels were sampled almost simultaneously in time. Parallel vaporation experiments with only water showed only a slight water loss. Volatilization experiments were performed in a custom-made hood with active-coal filters to adsorb the volatilized ^{14}C -CB. Personal safety was assured by means of gas-masks fitted with active-coal filter.

Sampling was performed with precleaned Pasteur pipettes each with a volume of 2 ml. The samples were weighed accurately and samples were then mixed with 8 ml liquid scintillation cocktails (LSC-Safety Cocktail, Baker) in glass scintillation vials. Immediately after sampling ^{14}C -counting was carried out to prevent volatilization from the liquid scintillation cocktail.

β -counting was carried out with a Packard (minimaxiB, Tricarb 1000 series) counter. The ^{14}C -activity was counted using an energy channel ranging from 0-156 keV and calibrated against a Packard standard background vial. The samples were counted until an 0.5 % counting error was attained. An efficiency curve was made with five standard 100 kDPM (Packard) ^{14}C -quench vials and the activity of the samples were compared to an internal standard of a ^{226}Ra (0.37 MBq) external source. Using the efficiency the counts per minute (CPM) were recalculated to disintegration per second (Bq). Since the measured activity was related to the initial added concentration of CB the concentrations could be calculated.

Temperature was kept constant at 20 °C. The scintillation of the 62 mg C.L⁻¹ samples quenched significantly and gave less accurate results. Since the biodegradation half-lives of CB are longer than the observed volatilization rates (ANDERSON et al., 1991) and no biota were introduced, biodegradation is unlikely to interfere with the results significantly.

Kinetic rate model

Fig. 2 shows a system divided into five compartments: bulk air, an stagnant gas layer, a diffusive water layer, bulk water and the solid matter. The gas and the water compartment is considered as one compartment.

The results of the experiments were modelled with the kinetic consecutive first-order

model, as shown in fig. 3.

We used an exact solution, derived from the integration of the differential equations, in order to describe the change with time (t) of the concentration in the three compartments (SZABO, 1969).

For every compartment the differential equation is given by:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_{12}[A_1] + k_{21}[A_2] - k_{13}[A_1] + k_{31}[A_3]$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_{23}[A_2] + k_{32}[A_3] - k_{21}[A_2] + k_{12}[A_1]$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -k_{31}[A_3] + k_{13}[A_1] - k_{32}[A_3] + k_{23}[A_2]$$

The variables introduced are time(t), the initial concentration in the three compartments ($[A_1]_0$, $[A_2]_0$, $[A_3]_0$) and the rate constants (k_{12} , k_{21} , k_{23} , k_{32} , k_{31} , k_{13}). The solution in three compartments at time t is given.

$$[A_1] = [A_1]_0 - \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \left\{ \frac{\lambda_2 T'}{\Theta_1} (e^{-\Theta_1 t} - 1) - \frac{\lambda_1 T''}{\Theta_2} (e^{-\Theta_2 t} - 1) \right\}$$

$$[A_2] = [A_2]_0 - \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \left\{ -\frac{T'}{\Theta_1} (e^{\Theta_1 t} - 1) + \frac{T''}{\Theta_2} (e^{-\Theta_2 t} - 1) \right\}$$

$$[A_3] = [A_3]_0 - \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \left\{ -(\lambda_2 - 1) \frac{T'}{\Theta_1} (e^{-\Theta_1 t} - 1) + (\lambda_1 - 1) \frac{T''}{\Theta_2} (e^{-\Theta_2 t} - 1) \right\}$$

where:

$$\Theta_1 = \frac{S_1 + S_2}{2} + \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})}$$

$$\Theta_2 = \frac{S_1 + S_2}{2} - \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})}$$

$$S_1 = k_{12} + k_{31} + k_{13}$$

$$S_2 = k_{21} + k_{23} + k_{32}$$

$$\lambda_1 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \Theta_1}$$

$$\lambda_2 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \Theta_2}$$

$$T' = T_1 + \lambda_1 T_2$$

$$T'' = T_1 + \lambda_2 T_2$$

$$T_1 = (k_{12} + k_{13}) [A_1]_0 - k_{21} [A_2]_0 - k_{31} [A_3]_0$$

$$T_2 = -k_{12} [A_1]_0 + (k_{21} + k_{23}) [A_2]_0 - k_{32} [A_3]_0$$

Rate constants could be set to zero in order to eliminate compartments or transportation between compartments. For the open vessels this model was used where the compartment A_1 was the bulk air compartment, A_2 the water phase and A_3 the vessel wall compartment. At $t=0$ the whole concentration was in the water phase (A_2 , 1170 μM chlorobenzene).

For the closed system, only the water compartment A_2 and the vessel wall compartment A_3 were used. Also in this system the whole concentration was in the water phase (A_2 , 10.3 μM chlorobenzene) at $t=0$.

The exact solution was programmed in the modelling program STEM (ReMeDY, 1990). The rate constants were calibrated with the experimentally derived concentrations according to a least-squares fitting method. A copyright-free executable programme (MS-DOS) is available at the cost of material and mailing.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SORPTION ONTO THE VESSEL WALLS (CLOSED SYSTEM)

The dissolved CB concentration of a closed system versus time is presented in Fig. 4. The dissolved concentration of CB decreases quickly during the first days. After a few days the decrement of CB from solution is small compared to the initial decrement. Since there is no exchange with the atmosphere, the decrease in the dissolved CB concentration must be due to the adsorption to the vessel wall. There is practically no difference in the sorption onto the vessel wall for the various humic acid concentrations.

The results were modelled with the above described method (Fig. 3). The k values (k_{23} and k_{32}) were calibrated with the observed dissolved CB concentration. Calculated average, standard deviation and variation coefficients are given in Table 1 for the five HA concentrations. The k -values (k_{23} and k_{32}) are of the same order of magnitude for the different HA concentrations. Sorption onto the vessel wall is almost identical in all cases. Fig. 5 shows the calculated sorption onto the vessel wall according to the model where only vessel wall sorption is considered. Average values of vessel wall rate constants (k_{23} and k_{32}) of Table 1 were used in this calculation.

3.2. VOLATILIZATION (OPEN SYSTEM)

In Fig. 6 the dissolved CB concentrations in the water at the five DOC (humic acid) levels are given versus time. For the five humic acid concentration the dissolved CB concentration decreases to about one tenth of the initial added concentration within a few days. A comparison of Fig. 6 and Fig. 4 shows a much stronger initial decrement of the

dissolved CB in the open system (Fig. 6). The volatilization of CB from water is the only reason for such fast disappearance of CB. After about 8 days there is hardly any further decrease in dissolved CB.

The volatilization of dissolved CB together with the wall sorption was modelled with a three-compartment model (Fig. 3). The independently measured sorption rate constants (k_{23} and k_{32}) were used and only the volatilization rate constant k_{21} . In Fig. 7 the results of the modelling are shown for the three compartments. The model results (Fig. 7) show that the CB concentrations in the water compartment A_2 , reduce quickly to zero. The vessel wall (A_3) competes with the water compartment. The observed CB concentrations do not coincide with the model predictions. There must be some reversible phenomena which reduces the volatilization of the CB.

The retardation of the volatilization in the water may be due to diffusional limited transport by the gasphase above the water surface in the vessel. The exchange of CB is therefore limited by a relative thick gasphase, partially saturated with CB. This exchange is limited by diffusion. First this gas phase has to be saturated, a quick process (first order due to a concentration gradient) than the compound must penetrate the whole gasphase to reach the open air. The latter process is reflected by a decrease of CB in the water phase.

The diffusion limited process can be modelled by the Fick law:

$$q = D \left(\frac{d C}{d z} \right)$$

q = chlorobenzene flux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D = Diffusion coefficient ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C = concentration in the gasphase (mol.m^{-3})

z = distance (m)

The total flux between concentrations

$$q = D (C_1 - C_0) / L$$

L = Length of Diffusional limited transport

C₀ = concentration in the air compartment

C₁ = concentration in the gas phase just above the water surface.

If there is no concentration at C₀, which is the case in the our air compartment this relation is primairily depended on C₁. The concentration at the air compartment is directly related to the concentration just above the water surface (C₁) because of the fugacity principle (Mackay, 1979).

The new relation will than be:

$$q = D C_1 / L$$

The result is a constant flux of CB through the interface of the gasphase to the open air (assumption: C₁ is constant).

In our model we changed the process at t=55 hour. We chose this as our new zero-state and calculated a new value for our k₂₁ (water-air) exchange. In fig. 8 a new value of k₂₁ was calibrated with the observed concentration in the the water at t>55 hour. The air-water exchange constant (k₂₁) was dramatically reduced from 36.1 .10⁻³ h⁻¹ (t<55 hour) to 2.16 .10⁻³ h⁻¹ (t>55 hour). This kinetic model suits much better than that of fig. 7. There must be some retardation of volatilization.

Throughout all experiments the rate constants show no dependence on humic acid concentration. The humic acid, present at five orders of magnitude in concentration, shows no interaction with CB and the amounts of HA do not alter the rate of volatilization. Fig. 8 shows that, applying the model, sorption onto the vessel walls has no major impact on the fate of CB.

If a diffusional model is applied at t>55 hour, a linear decrease of the concentration in the waterfase would result. The diffioncoefficient D cannot be calculated because we do

not know C_1 exactly but is proportional to the CB concentration in the waterphase. With a start concentration of $1.77 \mu\text{M}$ CB at $t=55$ hour and an end concentration of $0.798 \mu\text{M}$ at $t=1468$ hour, and a total amount of 0.25 L in the vessel will give a flux of $3.81 \cdot 10^8 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. With $L=0.1 \text{ m}$ and a radius of the vessel of 28 mm will give a diffusion coefficient of $0.15 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} / C_0$.

3.3. FATE OF CHLOROBENZENE IN THE NATURAL ENVIRONMENT

Under natural conditions the fate of CB is controlled by physical and chemical transfer. As is shown schematically in Fig. 9, a natural system is very complicated, CB can be delivered by microbial degradation or supplied by desorption from the solid phase (LARSON, 1983, BRÜGGEMANN & TRAPP, 1988, SOUTHWOOD et al., 1989, MATTHIES et al., 1990, BOSMA et al., 1990).

This study shows that CB can volatilize quickly to the atmosphere. The rate of volatilization may be influenced by physical conditions which decrease the effective thickness of the stagnant film layer and the diffusive water layer. These effects may be due to wind blown along the surface of the water, which induces turbulence in both the air-film layer and diffusive water-layer. As mentioned before, compounds with a high Henry coefficient the exchange processes can be rate-limiting by the reduction of the compound in the diffusive water layer or the stagnant gas film.

DOC in natural environments can enhance the solubility of many hydrophobic compounds. But in this study it was found that HA will not affect the volatilization rate of CB. It indicates that either CB is not tightly bound to dissolved HA or that the interaction with HA is not rate-limiting with respect to the rate of volatilization.

The fate of CB For natural system the amount of HA in water is not rate-limiting for volatilization but physical induced mixing of the water with the air. For chlorobenzene surface aeration is the most important exchange process from water to air.

4. CONCLUSION

Chlorobenzene was allowed to volatilize from water containing various concentrations of dissolved humic acid (0, 0.006, 0.06, 0.62, 6.2 and 62 mg C/L). Chlorobenzene was partially adsorbed to the vessel wall. The experiments showed that volatilization of CB did not depend on dissolved humic acid concentrations.

The closed system was modelled by a two-compartment model, the open system by a three-compartment model with different first-order rate constants. Under the prevailing conditions volatilization of CB could not be modelled according to a single exponential function, there must be a resistance to volatilization.

If the results of the laboratory study are extrapolated towards field conditions, HA will not interfere with the volatilization of CB. Hydrodynamic conditions like wind, which induce turbulence in the water and air layer, might have a major impact on the exchange of CB between the water and the air compartment.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financed by the Dutch Ministry of Transport and Public Works, Tidal Water Division under contract no: DGW-996.

A.M.M. Jansen carried out the experiments and D. van de Meent-Olieman performed the DOC-analyses. S.M. McNab gave attention to style and language. G. Loch and B. Palsma helped to improve the manuscript.

5. REFERENCES

- ASHWORTH R.A. 1988. Air-water partitioning coefficient of organics in dilute aqueous solutions. *J. Hazard. Mat.* 18:25-36.
- BOSMA T.N.P., te WELSCHER R.A.G., SCHRAA G., SMEENK J.MG.M.M. & A.J.B. ZEHNDER 1991. Microbial aspects of the behaviour of chlorinated compounds during soil passage. In: *Organic micropollutants in the aquatic environment. Proc. of the sixth European symposium, Lisbon, Portugal, May 22-24, 1990.* p 184-192.
- BRÜGGEMANN, R. & S. TRAPP 1988. Release and fate modelling of highly volatile solvents in the river Main. *Chemosphere* 17:2029-2041.
- BRUMMER S., HORNUNG E., SANTI H., WOLFF E., PIRINGER O.G., ALTSCHUH J. & R. BRÜGGEMANN 1990. Henry's law constant for PCBs: experimental determination and structure-properties relationships. *Environ. Sci. Technol.* 24:1751-1754.
- BURKHARD L.P, AMSTRON D.E. & A.W. ANDREN 1985. Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 19:590-596.
- DITORO D.M. & L.M. HORZEMPA 1982. Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 16: 594-602.
- DUINKER, J.C. & F. BOUCHERTALL 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapour phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.* 23:57-62.

-
- DUNNIVANT F.M., COATES J.T. & A.W. EIZERMAN 1988. Experimentally determined Henry's law constants for 17 polychlorobiphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 22:448-453.
- FAIRBANKS, B.C., O'CONNOR, G.A. & S.E. SMITH 1987. Mineralization and volatilization of polychlorinated biphenyls in sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 16: 18-25.
- FAIRBANKS D.F. & C.R. WILKE 1950. Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. *Ind. Eng. Chem.* 42: 471-475.
- GOSSETT J.M. 1987. Measurement of Henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 21:202-208.
- HARRIS, J.R.W., BALE, A.J. BALE, BAYNE, B.L., MANTOURA, R.F.C., MORRIS, A.W., NELSON, L.A., RADFORD, P.J., UNCLES, R.J., WESTON, S.A. & J. WIDDOWS 1983/1984. A Preliminary model of the dispersal and biological effect of toxins in the Tamar estuary, England. *Ecolog. Model.* 22:253-284.
- HATTULA, M.L. & O. KARLOG 1971. Adsorption of polychlorinated biphenyls (PCB) on glass surfaces., *Dan. Tidsskr. Farm.*, 45:259-261.
- HELLMANN H. 1985. Verhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Fliessgewässern. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, 18:210-216.
- HELLMAN H. 1987. Modellversuche zur Verflüchtigung organische Spurenstoffe in Oberflächengewässern. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 328: 475-479.
- HORZEMPA L.M. & D.M. DITORO 1983. The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. *Water Res.* 17: 851-859.
-

-
- KARICKHOFF S.W. & K.R. MORRIS 1985. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environ. Toxic. Chem.* 4:469-479.
- KARICHHOFF S.W., BROWN D.S. & T.A. SCOTT 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13:241-248.
- KILE D.E. & C.T. CHIOU 1989. Water-solubility enhancement of nonionic organic contaminants. In: *Aquatic Humic Substances*. I.H. Suffet & P. MacCarthy eds. ACS, Washington DC. Chapter 10 pp 131-157.
- KOBAYASHIK H. & B.E. RITTMANN 1982. Microbial removal of hazardous organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 16: 170A-183A.
- O'CONNOR D.J. & J.P. CONNOLLY 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Wat. Res.* 14:1517-1523.
- LARSSON, K., ODHAM, G. & S. SÖDERGREN 1974. On lipid surface films on the sea. I A simple method for sampling and studies of composition. *Mar. Chem.* 2:49-57.
- LARSSON P. 1983. Transport of ¹⁴C-labelled PCB compounds from sediment to water and from water to air in laboratory model systems. *Water Res.* 17:1317-1326.
- LISS P.S. & P.G. SLATER 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247:181-184.
- MACKAY D. & A.W. WOLKOFF 1973. *Environ. Sci. Technol.* 7: 611-614.
- MACKAY D. 1979. Finding fugacity feasible. *Environ. Sci. Technol.* 13, 1218-1223.

-
- MACKAY D. & W.Y. SHIU 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 10: 1175-1199.
- MACKAY D., SHIU W.Y. & R.P. SUTHERLAND 1979 Determination of air-water Henry's constant for hydrophobic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 13: 333-337.
- MACKAY, D. & S. PATERSON 1986. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water. *Environ. Sci. Technol.* 20:810-816.
- MATTER-MÜLLER C., GUJER W. & W. GIGER 1981. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. *Water Res.* 15: 1271-1279.
- MASUNAGA^a S., YONEZAWA Y. & Y. URUSHIGAWA 1991. The distribution of chlorobenzenes in the bottom sediments of Ise bay. *Wat. Res.* 25: 275-288.
- MASUNAGA^b S., YONEZAWA Y. & Y. URUSHIGAWA 1991. The behavior of chlorobenzenes in Ise bay, estimated from their concentration in various environmental media. *Wat. Res.* 25: 289-297.
- MATTHIES M., BRÜGGEMANN R., TRAPP S. & H. BEHRENDT 1990. Field testing of transport in surface and subsurface water. *Proc. of the sixth European symposium, Lisbon, Portugal, May 22-24, 1990.* p 184-192.
- NAMKUNG E. & B.E. RITTMANN 1987. Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works. *Journal WPCF* 59:670-678.
- PARK, K.S., SIMS, R.C., DUPONT, R.R., DOUCETTE, W.J. & J.E. MATTHEWS 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxic. Chem.* 9:187-195.
-

PERRY R.H. & D.W. GREEN 1987. Perry's, Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Book Company, New York, 50 ed, p 14-11

PICER, M., PICER, N. & P. STROHAL 1977. Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory sorption experiments., *Sci. Total Environ.*, 8:159-164.

REINEKE W. & H-J. KNACKMUSS 1984. Microbial metabolism of halaromatics: isolation and properties of a chlorobenzen-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:395-402.

ReMeDy Systems Modelling, 1990. STEM 2.0. Enschede, The Netherlands.

PETERSEN R. 1987. Chlorierte Benzole im Mittelrhein-Zum Problem einer Bilanzierung. *Deutsche Gewässerkundl. Mittl.* 13:43-48.

SEDLAK D.L. & A.W. ANDREN 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 25:777-782.

SOUTHWOOD, J.M., HARRIS, R.C. & D. MACKAY 1989. Modeling the fate of chemicals in an aquatic environment: the use of computer spreadsheet and graphics software. *Environ. Toxic. Chem.* 8:987-996.

SZABO Z.G. 1969. Kinetic characterization of complex reaction systems In: *Comprehensive Chemical Kinetics*, Bamford C.H. & C.F.H. Tipper (eds) Elsevier, Amsterdam, Chapter 1, p 31-32

SUGIMURA Y. & Y. SUZUKI 1988. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.* 24, 105-131.

SULLIVAN, K.F., ATLAS, E.L. & C.H-S. GIAM 1981. Loss of phthalic acid esters and polychlorinated biphenyls from seawater samples during storage. *Anal. Chem.* 53:1718-1719.

VOICE T.C. & Jr. W.J. WEBER 1985. Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 19:789-796.

WAKEHAM, S.G., DAVIS, A.C. & J.L. KARAS 1983. Mesocosm experiments to determine the fate and persistence of volatile organic compounds in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* 17:611-617.

WAKEHAM, S.G., CANUEL, E.A. & P.H. DOERING 1986. Geochemistry of volatile organic compounds in seawater: Mesocosm experiments with ¹⁴C-model compounds. *Geochem. Cosmochim Acta* 50:1163-1172

WEBER, W.J. Jr., VOICE, T.C., PIRBAZARI, M., HUNT, G.E. & D.M. ULANOFF 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-II sorbent evaluation studies. *Water Res.* 17:1443-1452.

YURTERI C., RYAN D.F., CALLOW J.J. & M.D. GUROL 1987. The effect of chemical composition of water on Henry's Law constant. *Journal WPCF*, 59: 950-956.

Table 1.

Sorption rate constants for the sorption of CB on the wall (k_{23} and k_{32}).

Humic acid concentration (mg/L)	Rate constant (h^{-1})	
	Liquid-wall	
	k_{23} ($*10^{-3}$)	k_{32} ($*10^{-3}$)
0	1.4	1.9
0.006	1.2	2.0
0.06	1.8	3.2
0.6	1.8	3.2
6.2	2.1	5.4
62	0.37*	0.47*
Average	1.6	3.2
sd	0.31	1.2
vc	19	41

* This humic acid concentration quenched significantly resulting in less accurate results.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1

Experimental equipment. Different concentrations of humic acid were added to water. Half of the amount of vessels were opened and half were kept close.

Figure 2

A three-compartment closed system, with air (bulk-air and stagnant layer), water (diffusion layer and bulk-water) and a solid phase. The exchange of contaminants is determined by the rate constants k_{21} , k_{12} , k_{32} , k_{23} and the initial concentration of the compartments.

Figure 3

A time-dependent three-compartment model. The system is determined by the initial concentrations in the compartments and the rate constants.

Figure 4

Decrease of chlorobenzene in solution versus time in a closed system at different humic acid concentrations (0, 0.006, 0.06 0.6 and 6.2 mg C.L⁻¹).

Figure 5

Modelling of the sorption of CB onto the vessel wall with calculated forward and reverse first order rate constants. The error bars denote the standard error of the mean for the observed concentrations for all of the humic acid levels (0, 0.006, 0.06 0.6 and 6.2 mg C.L⁻¹) A_2 , water compartment in the model, A_3 , wall compartment in the model.

Figure 6

Volatilization of dissolved chlorobenzene as a function of time as a result of various humic acid concentrations.(0, 0.006, 0.06 0.6 and 6.2 mg C.L⁻¹).

Figure 7

Modelling of chlorobenzene with interacts between three compartments, there is no reverse rate constant between the air compartment and the water compartment. The dots are average observed concentrations (error bars representing standard error of the mean).

Figure 8

Modelling of chlorobenzene which interacts between three compartments. At $t=0-55$ hour the $k_{21} = 36.1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ and $t > 55$ hour $k_{21} = 2.16 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ gave the optimum fit. With the observed concentration (squares) for 5 humic acid concentrations.

Figure 9

A dynamic interaction model where different compartments interact simultaneously. External hydrodynamic factors like wind can influence the fate of chlorobenzene in the water compartment.

Figure 1

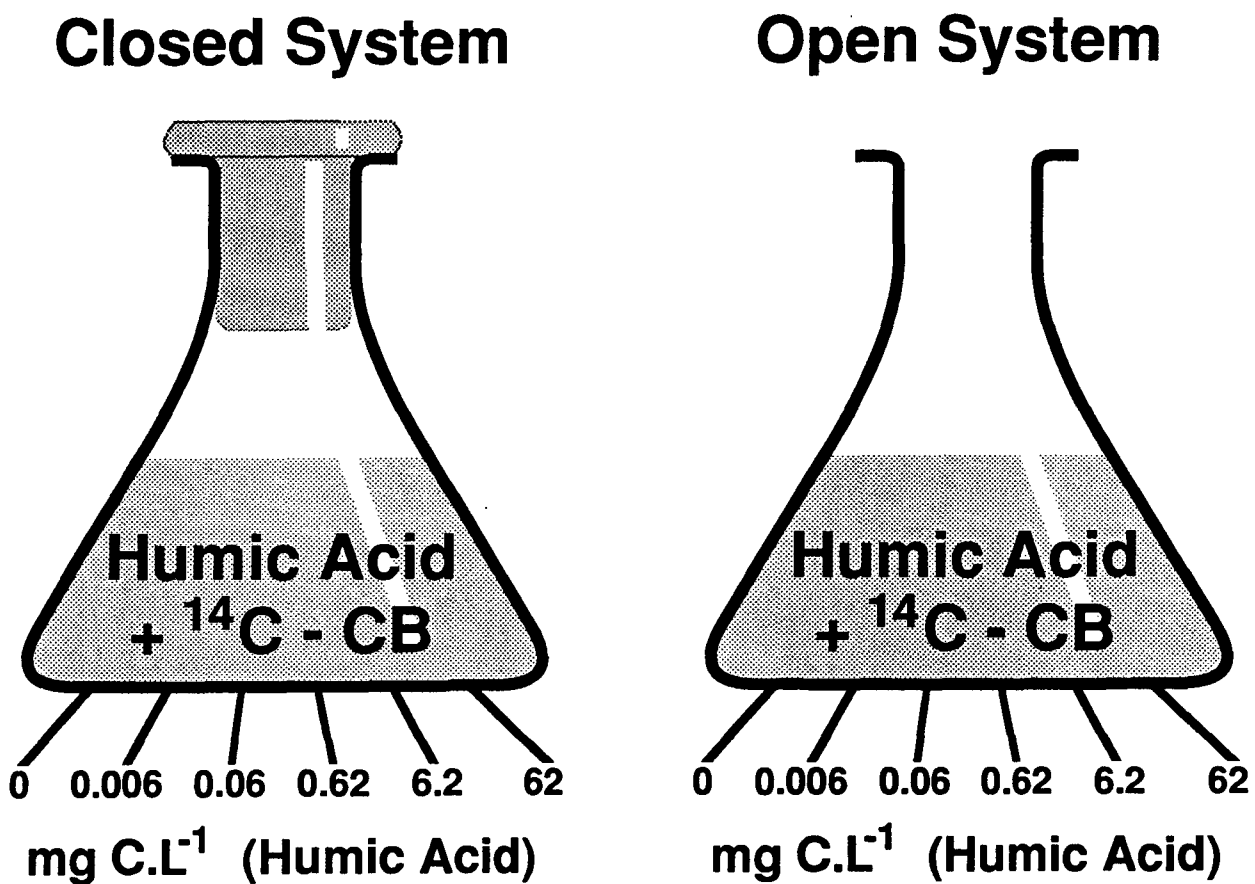


Figure 2

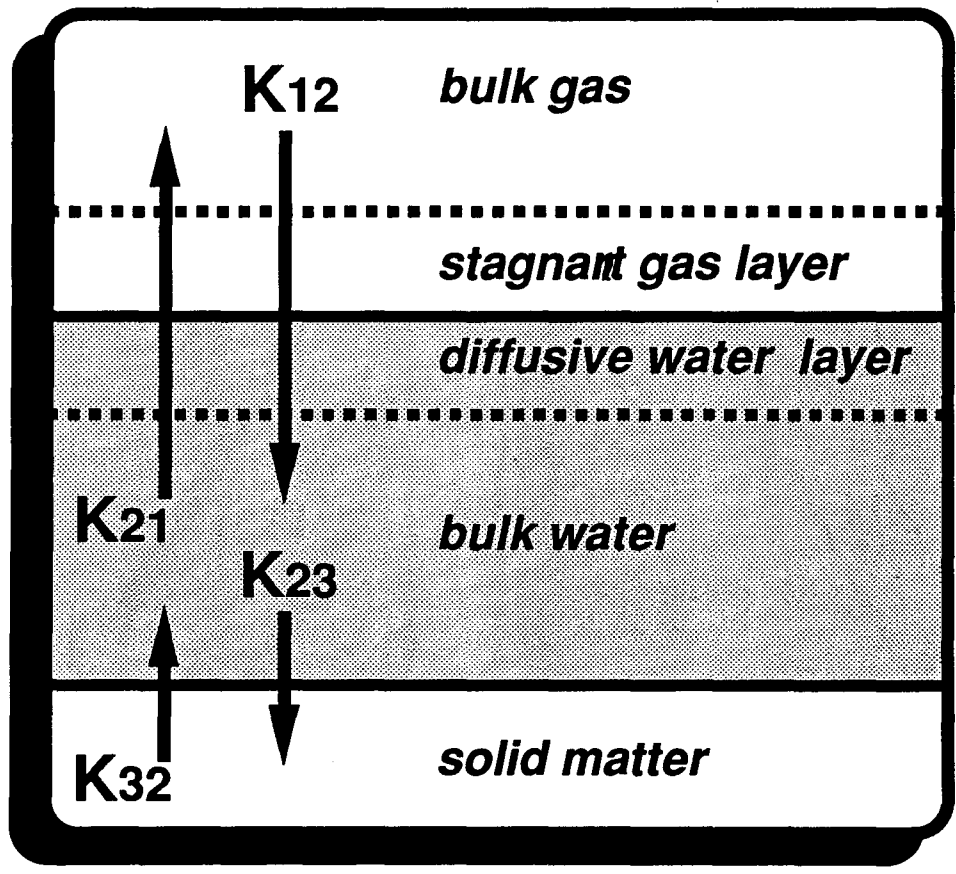


Figure 3

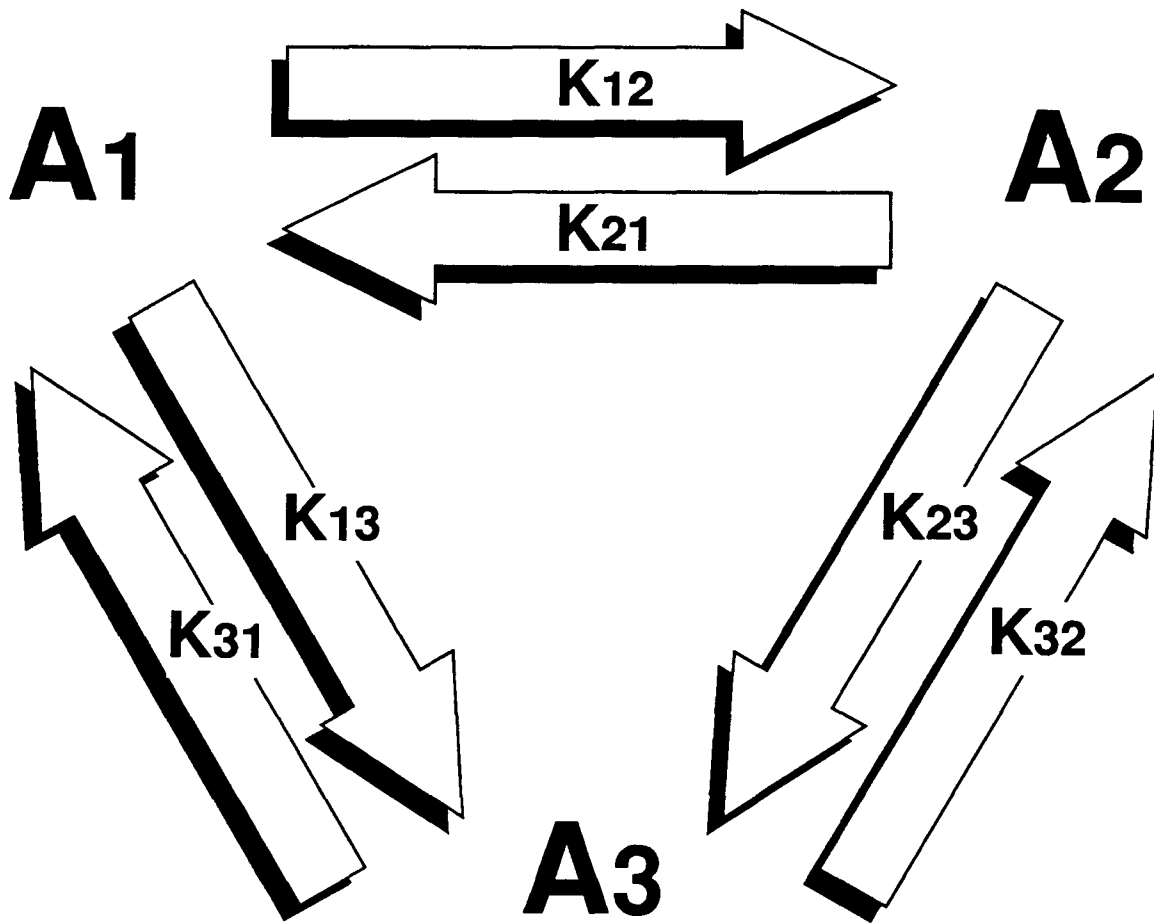


Figure 4

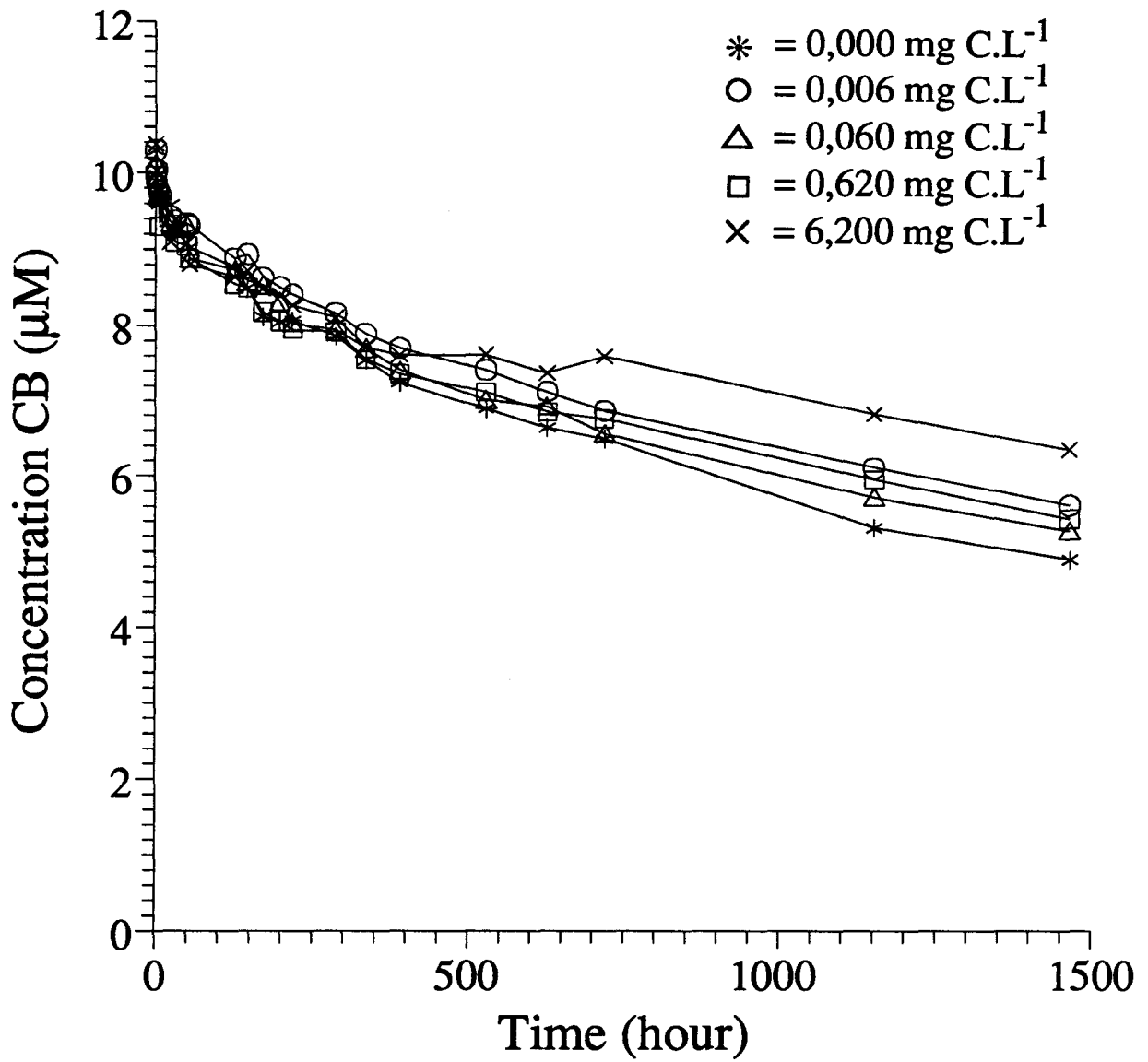


Figure 5

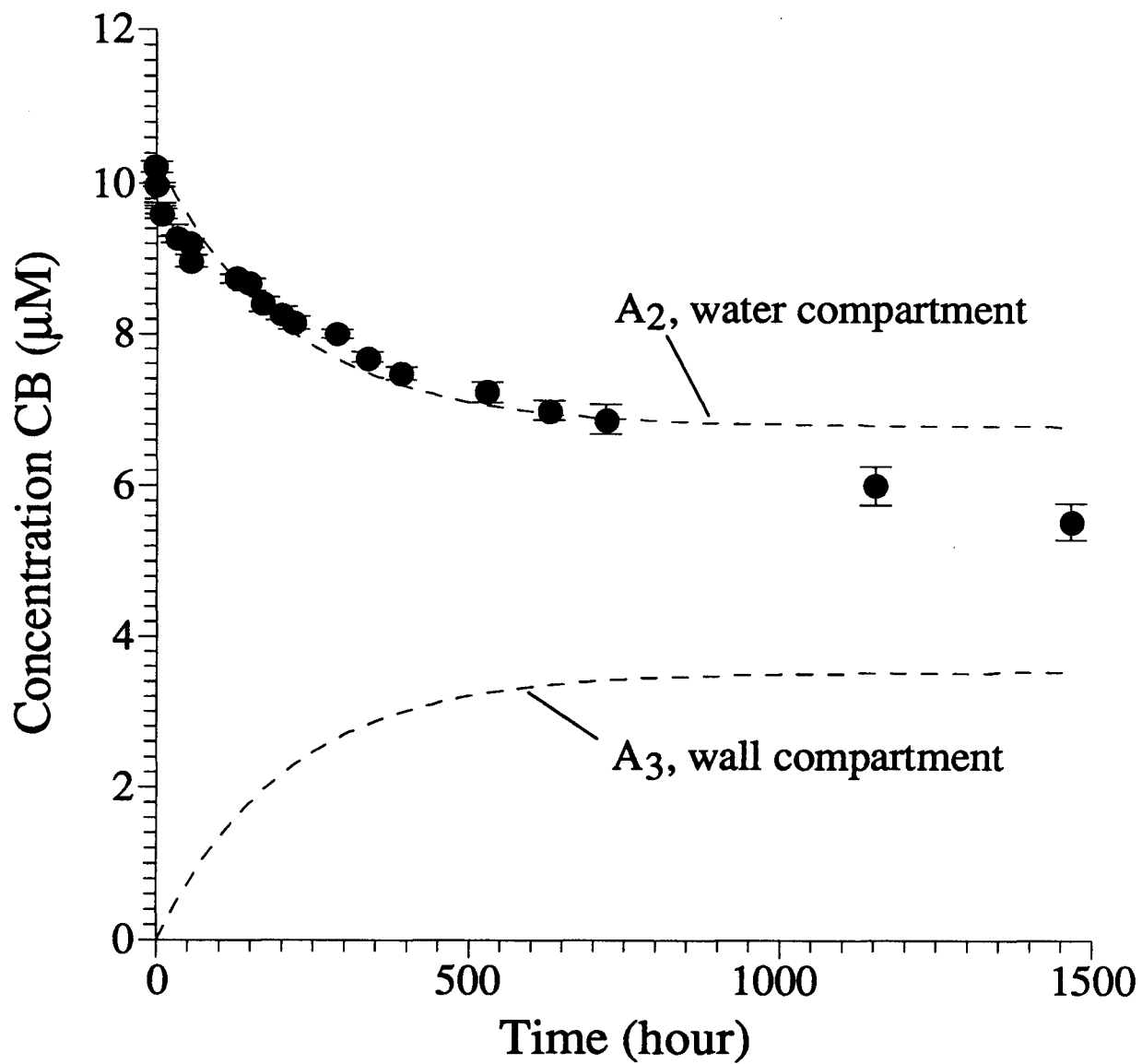


Figure 6

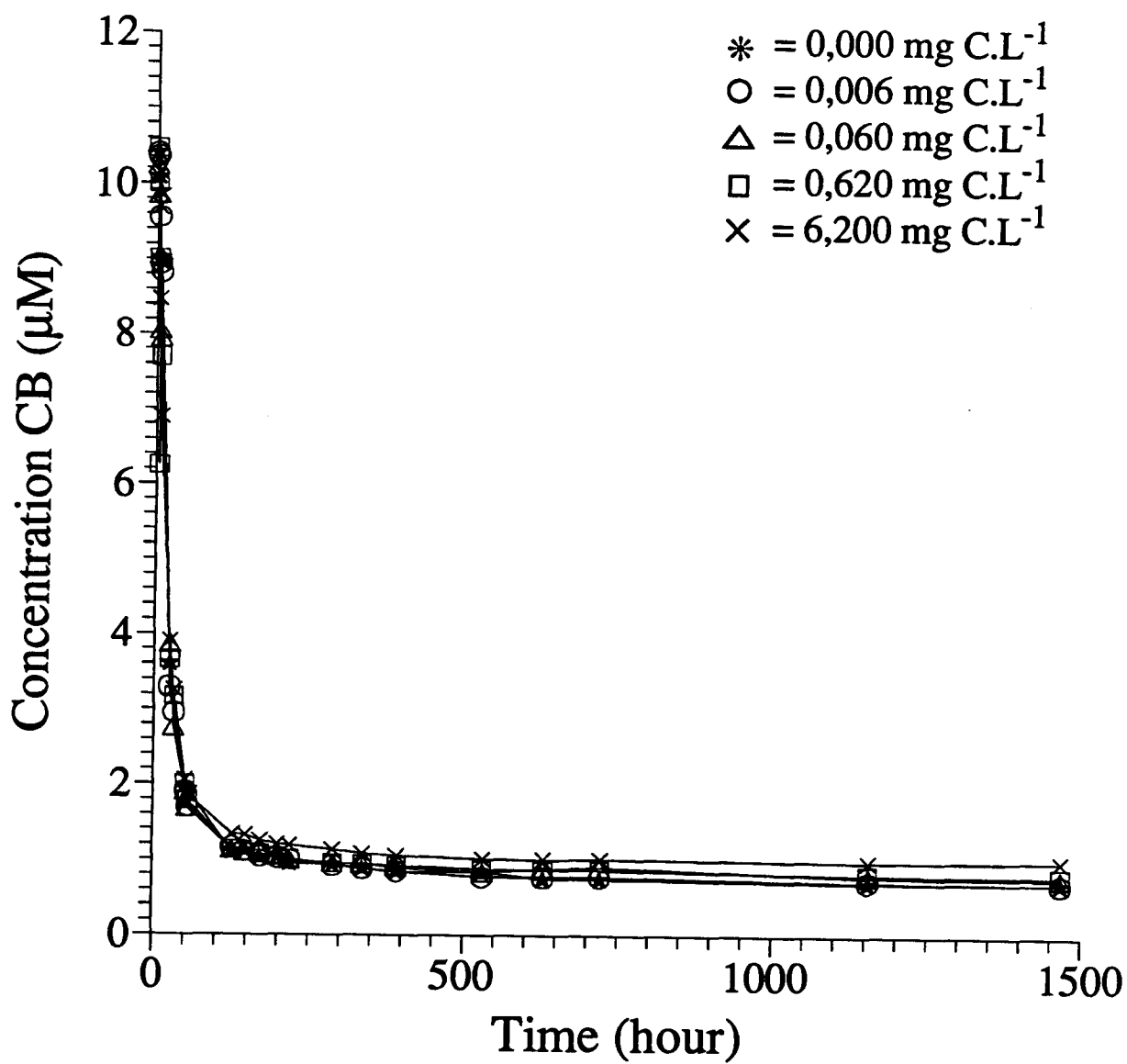


Figure 7

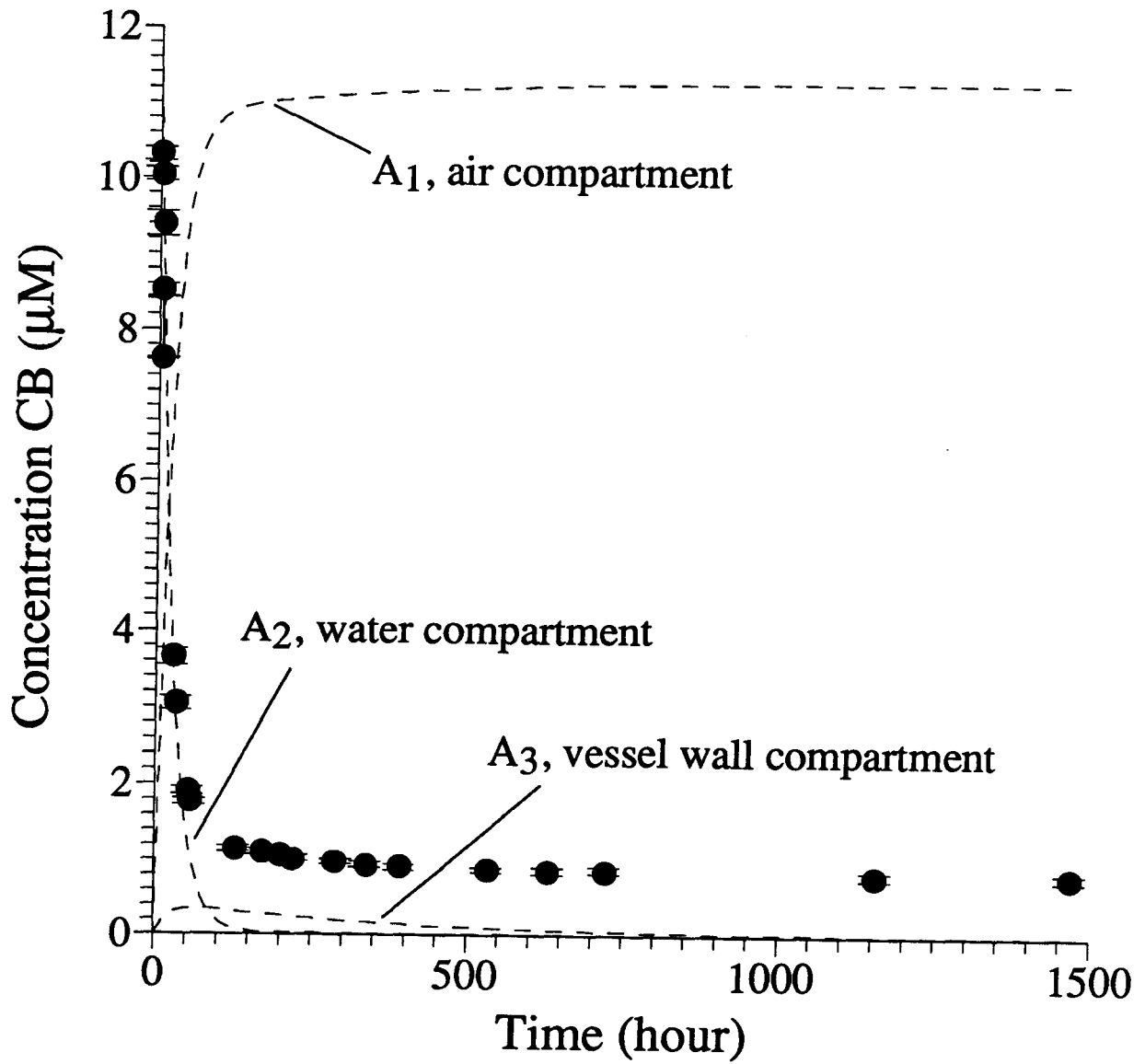


Figure 8

Volatilization of Chlorobenzene Models and measurements

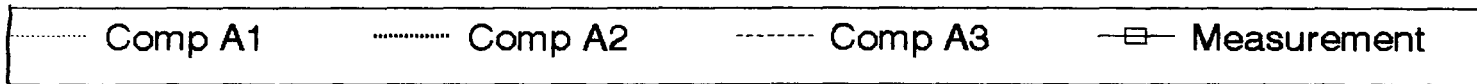
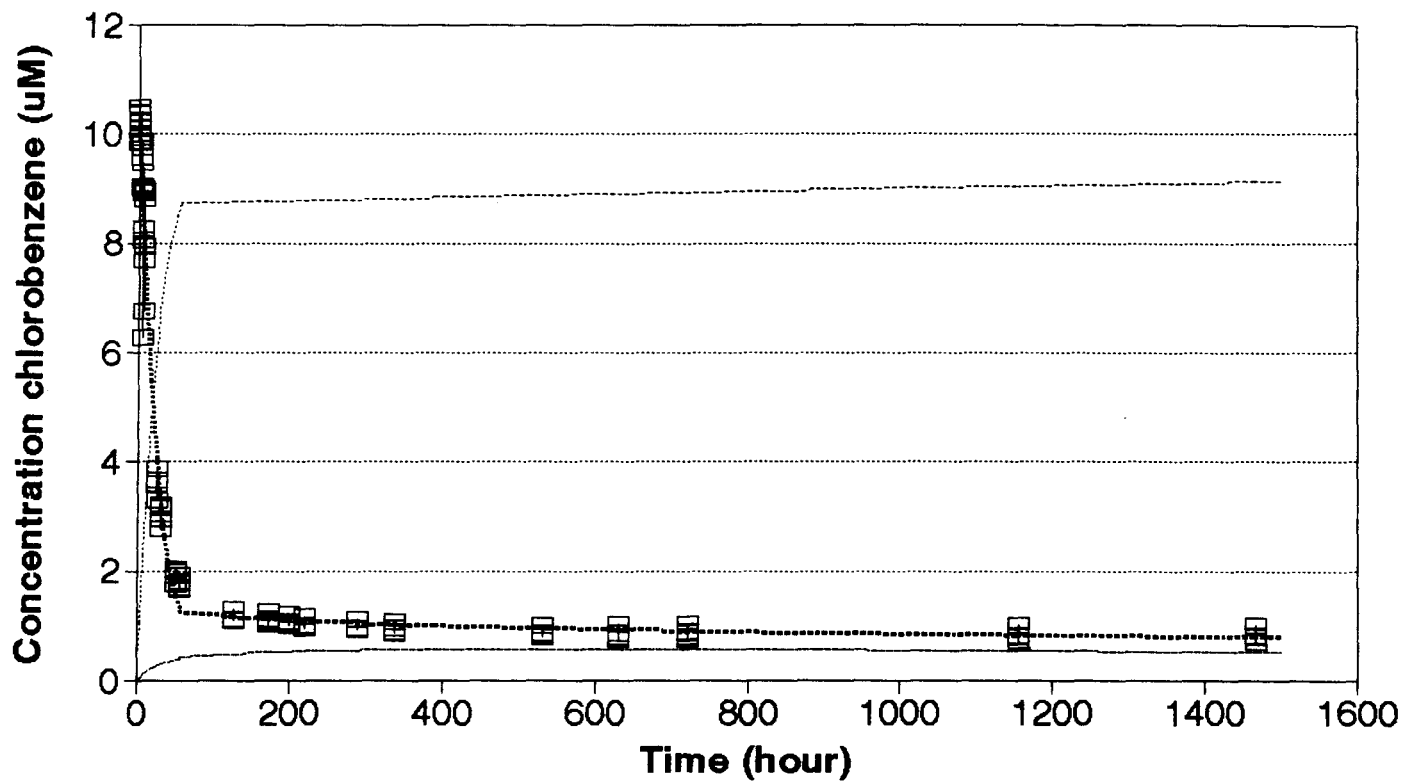
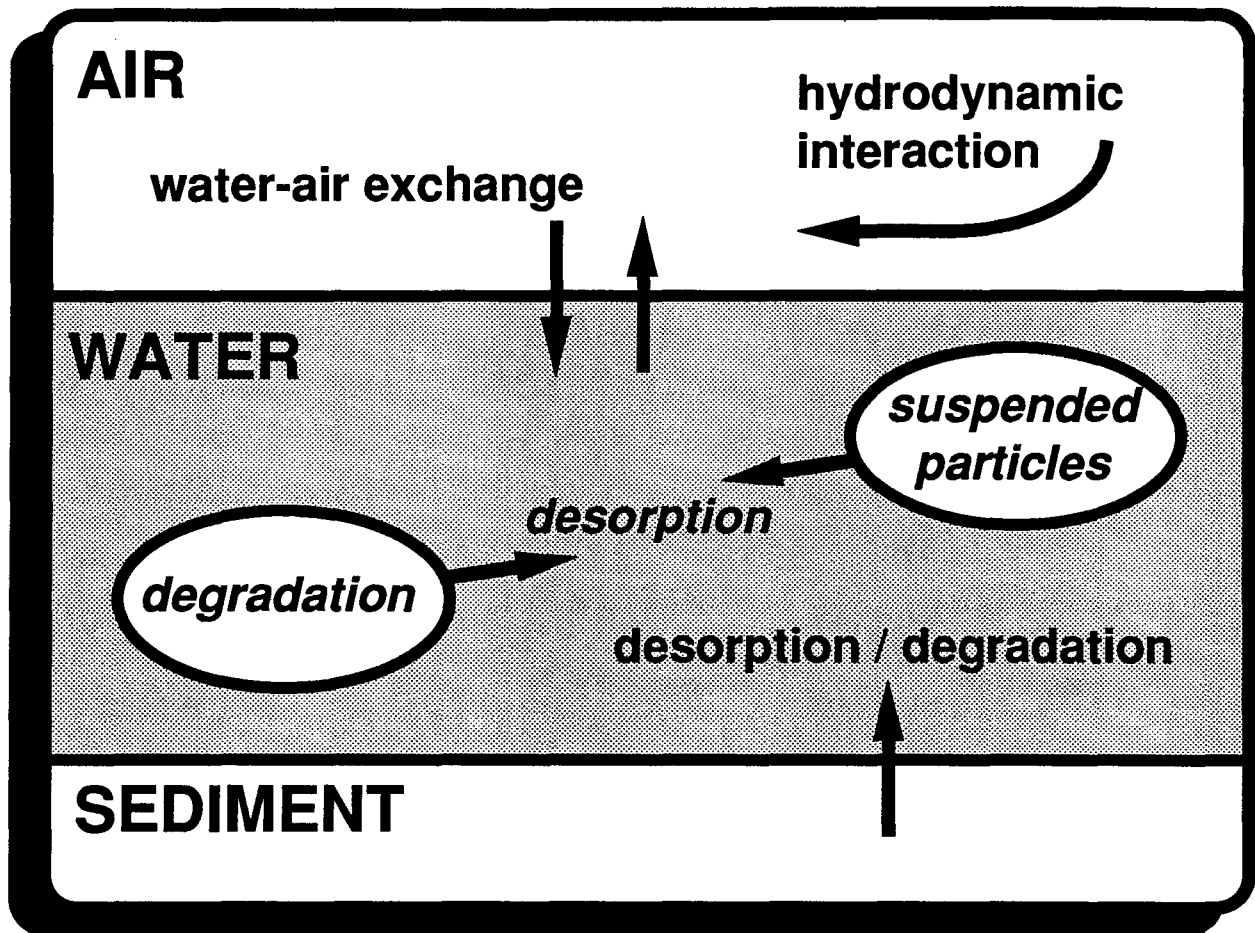


Figure 9



Hoofdstuk 5

INFLUENCE OF THE IONIC STRENGTH ON THE SORPTION OF CHLOROBENZENE AND BENZO(A)PYRENE ONTO SUSPENDED MATTER FROM THE RHINE AND RESUSPENDED HARBOUR SLUDGE

ABSTRACT

The partition coefficients (K_p) of chlorobenzene (CB) and benzo(a)pyrene (BaP) were measured in solutions with an increasing ionic strength. The suspended matter (Rhine water suspended matter and resuspended harbour sludge) was immersed in a salt concentration almost equal to the ionic strength of seawater and BaP was immersed in a gradient of diluted seawater. The K_p increased when de NaCl concentration was added to the suspension. The K_p of chlorobenzene increased from 500 L/Kg to about 2300 L/Kg when the ionic strength of the suspension was increased from 0 to 0.6. Identical results were observed for BaP in a salinity range of 0 to 35 practical salinity scale. The change of the partition coefficient is particularly important in the low salinity range.

1. INTRODUCTION

The world rivers are the main suppliers of organic contaminants to the coastal seas. Part of these contaminants is transported in solution and another part in suspension. The partition between water and solid phase is dependent on several properties like, organic carbon

concentration. Also the exchange between water and air can influence the water concentration and therefore also the partition coefficient. The main property for the sorption partition process is the hydrophobicity of the organic compound. The hydrophobicity is mostly expressed as the Log Kow (the 1-octanol water partition coefficient).

In estuaries contaminants are subject to complex physical and chemical processes. LAANE & KLAMER (1991) and VAN ZOEST & VAN ECK (1990) investigated the sorption of PAH and PCBs in estuaries and found conservative mixing of the contaminants, no additional effect of an increasing ionic strength was observed.

According to EGANHOUSE & CALDER (1976), aromatic hydrocarbons enter aqueous solutions in a manner similar to other non-electrolytes. This dissolution is a consequence of a net decrease in entropy. It has been interpreted as being due to the increased structuring of water molecules in the proximity of the solute. Addition of salt to an aqueous non-electrolyte solution results in either a decrease in solubility (salting-out) or an increase (salting-in). These effects result from the disruption or enhancement, respectively, of structured water. The hydration of salt ions cause electrostriction of the water solution and 'squeeze out' the solute molecules.

The relation between the salt concentration and molar solubility of an organic compound is given by the expression:

$$\text{Log } S_i^\circ/S_i = K_s C_s$$

Where: S_i is the molar solubility in salt solution,

S_i° is the molar solubility in pure water,

K_s is the empirical salting parameter, and

C_s is the molar salt concentration.

The empirical salting-out parameter (K_s) can be obtained by measuring the solubility of organic compound at various salt concentrations.

Studies with 1,3-dichlorobenzene showed no dependence of the sorption coefficient on the pH value (WIENBERG et al, 1987). An increase of salt concentration showed a increase of the sorption coefficient of 1,3-dichlorobenzene. The sorption coefficient was increased exponentially with an increasing concentration of NaCl. There was no influence of relatively

low concentrations of complexing agents like NTA and only deviation of the partition coefficient until the critically micelle concentration was reached, which was in the range of 1 g/L. This value is far much higher than natural DOC concentration (0-30 mg C/L) (WIENBERG et al, 1987).

A partition coefficient is often assumed to be a constant. In sorption studies (Mansunaga et al., 1991 a,b) it is shown that volatile chlorobenzenes in solution are often not in equilibrium with the solid phase. Slow desorption during a time scale of days can follow an initial rapid desorption (PAVLOSTATHIS & MATHAVAN, 1992).

In estuaries worldwide contaminants present in a freshwater will be transferred in brackish waters. The ionic strength of the solution will increase from 0 to 0.65 which is equal to that of seawater. In this study we simulated estuarine sorption of a very volatile compound (chlorobenzene) and a very hydrophobic compound (benzo(a)pyrene) in the absence of other particle interaction which will normally occur in estuarine chemistry.

2. MATERIALS AND METHODS

Water was demineralized organic-free water (Milli-Q, Millipore) system. A pH-buffer (7.00, Merck) was added.

Methanol: Spectroscopic grade methanol (Westburg, Leusden) was used in all experiments.

Radiotracers: [7-10-¹⁴C]-Benzo(a)pyrene (Amersham; specific activity: 2.16 GBq/mmol) with a chemical purity of >98% was used. This label was eluted over a C18-kolom (SPE, J.T. Baker, 0.5 g) with water/acetonitrile gradient from 0% to 100% acetonitrile, the elution fractions were collected and the elution fraction with the highest β -activity was used in the experiments. The purity was confirmed with gradient elution on HPLC followed by with β -counting. No other activity peaks were observed than that of BaP.

Analysis. BaP was analyzed as reported by van Zoest & van Eck (1990); 570 mg BAP/kg. To 2 ml pentane, 39.6 mg chlorobenzene (Aldrich, spectrophotometric grade) and 50 mg of diluted high-specific active ¹⁴C-labelled chlorobenzene (Specific activity: 23.4 GBq/mmol, Amersham) were mixed. The concentration of the label will be carrier-free compared to that of the inactive chlorobenzene. The total activity was not measured because activity losses due

to volatilization could interfere the results. Therefore, a relation between the inactive CB concentration and the radioactivity was established by weighing a few samples of the stock-solution and subsequently β -counting these samples. The regression line is shown in figure 1. From this empirical relation the activity could be directly related to the concentration of added CB (39.6 mg). The CB-hexane was added to 1 g of Chromosorb (G/NAW 0.18-0.25 mm, 60-80 mesh, Merck). Pentane was evaporated with N_2 -gas in a closed system. The impregnated Chromosorb was removed to a 5 dm³ Erlenmeyer flask, which was then filled with Milli-Q water, and was stirred for three hours.

After one day 250 ml erlenmeyer flask were filled with 200 ml of this water. The 250 ml vessels were closed with glass stoppers and a clamp. Personal safety was assured by means of gas-masks fitted with active-coal filter.

Sorption of chlorobenzene

After the 250 mL erlenmeyers had been filled with water containing CB the adsorption was observed during 12 days. The concentration of CB due to adsorption to the vessel wall could be determined by sampling the vessels with a precleaned Pasteur pipette, 1 mL sample was directly pipetted into the scintillation counting vial. The concentration of CB was determined only in water. After one day in parallel experiments Rhine water suspended matter (RWSM) collected at Lobith was added to the water. For other experiments NaCl was added to give a concentration of 35 g/L. Sampling of chlorobenzene was performed with a 5 mL glass syringe, stainless steel filterholder with glass filters (0.7 μ m, Whatman). From the suspension the dissolved fraction was collected directly into the scintillation vial.

The samples were weighed accurately and were then mixed with 8 ml liquid scintillation cocktail (LSC-Safety Cocktail, J.T. Baker). Immediately after sampling ¹⁴C-counting was carried out to prevent volatilization from the liquid scintillation cocktail.

Sorption of Benzo(a)pyrene

Dilutions of volume fractions methanol (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100 %) and water (0, 2.5, 5, 10, 20, 35 pss) were made in glass erlenmeijers with glass-ground stoppers to avoid volatilization of MeOH. An amount of 1.5 mL was pipetted in 1.7 mL glass HPLC-sample vials and 0.1 mL of a suspension was added to the vial. To this suspension the contents of

a HPLC-injection syringe with 25 μL BaP stock solution was added. The vial was closed with a screw-cap sealed with teflon liner. The sediment was kept in suspension by axial rotating of the vial at a slow speed (± 60 rpm) in the dark. Temperature was 21 $^{\circ}\text{C}$.

After 14 days of rotation, separation between the suspended matter and the dissolved concentration was performed by putting the vial into a high speed centrifuge using 3000 rpm (4.10^3 g) during 15 minutes, the vials were placed in polyethylene vials to avoid contamination of the centrifuge, then 3 phases were measured.

Liquid phase. About 800 μL of the clear solution was siphoned off with glass Pasteur pipettes and directly injected into the scintillation vials.

Solid phase. The sediment in the vial was resuspended and the suspension (± 800 μL) was removed to 10 mL glass vials containing 5 mL MeOH. Another 800 μL water was added to the 1.7 mL vial, shaken vigorously to resuspend the sediment which adsorbed to the wall of the vial. This amount was also added to the 10 mL vial. The 10 mL vial was capped and rotated for 2 hours. After this extraction with MeOH the vials were centrifuged (3000 rpm) and 0.8 mL was moved to the scintillation cocktail. The latter is used to calculate the suspended matter concentration. This extraction was performed to reduce quenching of the radiolabel in a LSC-cocktail.

Vessel wall. To the empty vial 0.8 mL MeOH was added. The vial was rotated during 2 hours and contents was pipetted with pasteur pipettes to the scintillation vials and β -counting was performed.

The partition coefficient (K_d) was calculated as the measured activity in de solid phase $A(s)$ divided by the liquid phase $A(l)$ and the suspension concentration (m , kg/L):

$$K_d = (A(s) / A(l)) * m^{-1}$$

Liquid Scintillation Counting (LSC)

β -counting was carried out with a Packard (minimaxiB, Tricarb 1000 series) counter. The ^{14}C -activity was counted using an energy channel ranging from 0-156 keV and calibrated against a Packard standard background vials. The samples were counted until an 0.5 % counting error was attained. An efficiency curve was made with five standard 100 kDPM (Packard) ^{14}C -quench vials and the activity of the samples were compared to an internal standard of a ^{226}Ra (0.37 MBq) external source. Using the efficiency the counts per minute

(CPM) were recalculated to disintegration per second (Bq). Since the measured activity was related to the initial added concentration of the compound the concentrations could be calculated. Temperature was kept constant at 20 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 ADOPTION TO SUSPENDED MATTER

Figure 2 shows the decrease of dissolved chlorobenzene due to the adsorption of chlorobenzene onto the glass container. An initial quick adsorption onto the wall was followed by a slow adsorption. This phenomenon is typical for the adsorption of compounds on solid surfaces.

A quick decrease in the dissolved concentration of chlorobenzene of a parallel experiment is observed when Rhine Water Suspended Matter (RWSM) was added.

These sorption results are typically for solid phases. The most reactive sites are occupied during the first hours or even minutes. In addition the sorption sites of inner sites will be occupied (Van de Meent, 1990). This process needs more time and is will be slower than the adsorption to the readily available surface sites. Desorption, the opposite process, acts in a reverse manner where desorption is quickly during the first minutes or hours and slower when time will increase (PAVLOSTATHIS & MATHAVAN, 1992).

3.2. SALT EFFECTS

The dissolved concentration of CB was followed during 9 days (Fig. 3). When the dissolved concentration was constant (65 hour) suspended matter was added. When a pseudo-equilibrium was reached and NaCl (t=95 hour) was added. There is a decrease of CB in solution due to the addition of 35 g/L NaCl (ionic strength: 0.6). Fig. 3 shows that there is an immediate change in the dissolved concentration when the salt was added. The amount of chlorobenzene which will disappear in the waterphase will adsorb onto the suspended matter. Therefore the apparent K_p of the CB was increased from 500 L/Kg to 2300 L/Kg. This change took place within several hours and a new "pseudo"-equilibrium was reached (t > 100 hour).

We also studied the partition of BaP in a salinity gradient (Fig. 4). The partition of BaP is higher when salinity was increased from 0 to 35 pss. All distribution coefficients in the range from 2.5 to 35 pss are significantly higher than in pure water. The difference between the results at 0 pss and those in the range from 2.5 to 35 pss may be caused by other precesses than salting-out of BaP. Incomplete separation of colloid or dissolved organic carbon can also play a role.

For estuaries an increase of the K_p in the low salinity range occurs often in combination with the flocculation of the suspended matter in estuaries (Duinker, 1980). This scavenging of contaminants results in higher concentrations of contaminants in the suspended matter can give relatively high contaminant concentrations if the suspended matter is deposited in the estuary.

In the estuary of the river Rhine conservative mixing of hydrophobic organic compounds was observed (KLAMER & LAANE, 1991). In-situ formation of suspended particles at the low salinity in estuarine chemistry can act as sorption site for a hydrophobic compound. This effect can compensate the effect of an increased sorption onto particle due to an increasing salinity.

4. CONCLUSIONS

The partition coefficient for suspended matter from the river Rhine for chlorobenzene was increased from 500 to 2300 (L/kg) when the ionic strength was increased from 0 to 0.6 . The partition coefficient of benzo(a)pyrene showed an increase when the salinity increased from 0 to 35 pps.

5. REFERENCES

- Apte, S.C. & H.R. Rogers (1992). Speciation and partitioning of atrazine and gamma-hexachlorocyclohexane in estuarine waters (concept)
- Eganhouse, R.P. & J.A. Calder (1976). The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons on the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochimi. Cosmochimi. Acta* 40, 555-561.
- Chiou, C.T., Peter, L.J. & V.H. Freed (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic compounds. *Science* 206, 831-832.
- Duinker J. 1980, Processes affecting the behaviour of contaminants (metals and organochlorines) during estuarine mixing and in coastal areas with particular reference to the southern North Sea. International council for the exploration of the sea. Marine Environmental quality committee C.M. 1980/E:34
- Edwards, D.A. & R.G. Luthy (1991). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.* 25, 127-133.
- Gomez-Belinchon, J., Grimalt, J.O. & Albaiges J. (1991) Volatile organic compounds in two polluted rivers in Barcelona(Catalonia, Spain). *Water Res.* 25, 577-589.
- Gossett .J.M. (1987). Measurements of Henry's Law constant for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci.Technol.* 21, 202-208.
- Hegeman W.J.M. (1992) Volatilization of chlorobenzene from water containing various humic acid concentrations. Chapter in this report.
- Kile, D.E. & C.T. Chiou (1989). Water-solubility enhancement of nonionic organic contaminants. *Uit: Aquatic Humic Substances. Suffet IH chapter 10,*

-
- Klamer, J.C. & R.W.P.M. Laane (1990) The behaviour of dissolved and particulate polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Rhine estuary, 1988/1989. Presented at the 4th International Conference on Environmental Contamination, Barcelona 1990, pp 98-100.
- Mansunaga, S., Urushiguwa, Y. & Y. Yonezawa (1991). The behaviour of chlorobenzenes in Ise Bay, estimated from their concentration in various environmental media. *Wat. Res.* 25, 289-297.
- Masunaga, S., Yonezawa, Y. & Y. Urushigawa (1991). The distribution of chlorobenzene in the bottom sediments of Ise Bay. *Wat. Res.* 25, 275-288.
- McDevit, W.F. & F.A. Long (1952). The activity coefficient of benzene in aqueous salt solutions. *Journal of American Chemical Society* 74, 1773-1777.
- Meent, van de D., Den Hollander, H.A. & J.H. Verboom (1990). Sorption kinetics of micropollutants from suspended particles: experimental observations and modelling. In: *Organic micropollutants in the aquatic environment*. G. Angeletti & A Bjorseth. 6th European Symposium 22-24 May 1990. Kluwer.
- Smedes F. & Tor (1992). Determination of partition coefficients by the use of cosolvents. Preliminary Report No. GWIO-92.601X. of the Tidal Waters Division, P.O. Box 20907, 2500 EX The Hague, The Netherlands, 1991.
- Van Zoest R. & Van Eck G.T.M. (1990). Behaviour of particulate polychlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt estuary. *Neth. J. Sea Res.* 26, 89-96.

Wienberg, R., Förstner, U., Haug, T., & W. Kienz (1987). Sediment-Wasser-Gleichgewichte: Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten. Berichte aus dem Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. ISSN 0933-3711.

Zitko, V. (1970). Polychlorinated biphenyls (PCB) solubilized in water by Nonionic surfactants for studies of toxicity of aquatic animals. Bull. Environ. Contam. 5, 279-285.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1

Activity versus the added chlorobenzene (in pentane) solution.

Figure 2

Decrease of dissolved chlorobenzene versus time as a result of sorption to the wall (upper line) and sorption onto suspended matter (lower line). Suspended matter concentration: 0.1 g Rhine water suspended matter/L.

Figure 3

Dissolved concentration of chlorobenzene versus time with subsequently addition of suspended matter and addition of a concentration of 35 g NaCl. Suspension concentration: 0.1 g rhine water suspended matter/L.

Figure 4

Apparent activity distribution of Benzo(a)pyrene ($K_d(\text{activity})$) versus the salinity. Suspension concentration: 13 g resuspended harbour sludge /L.

Figure 1

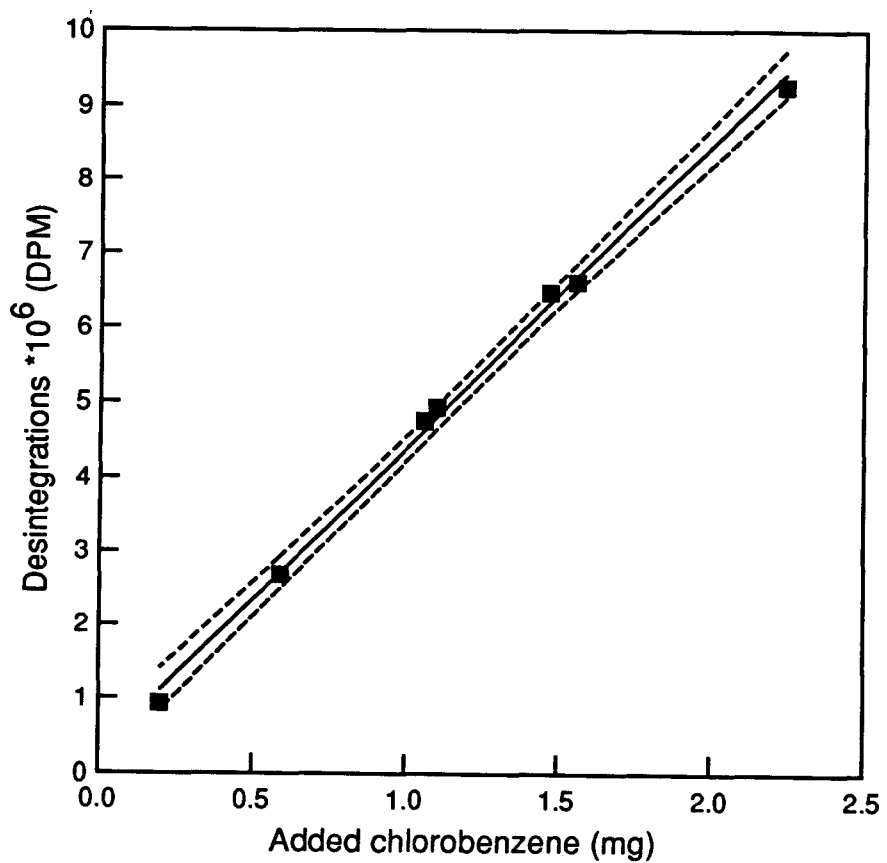


Figure 2

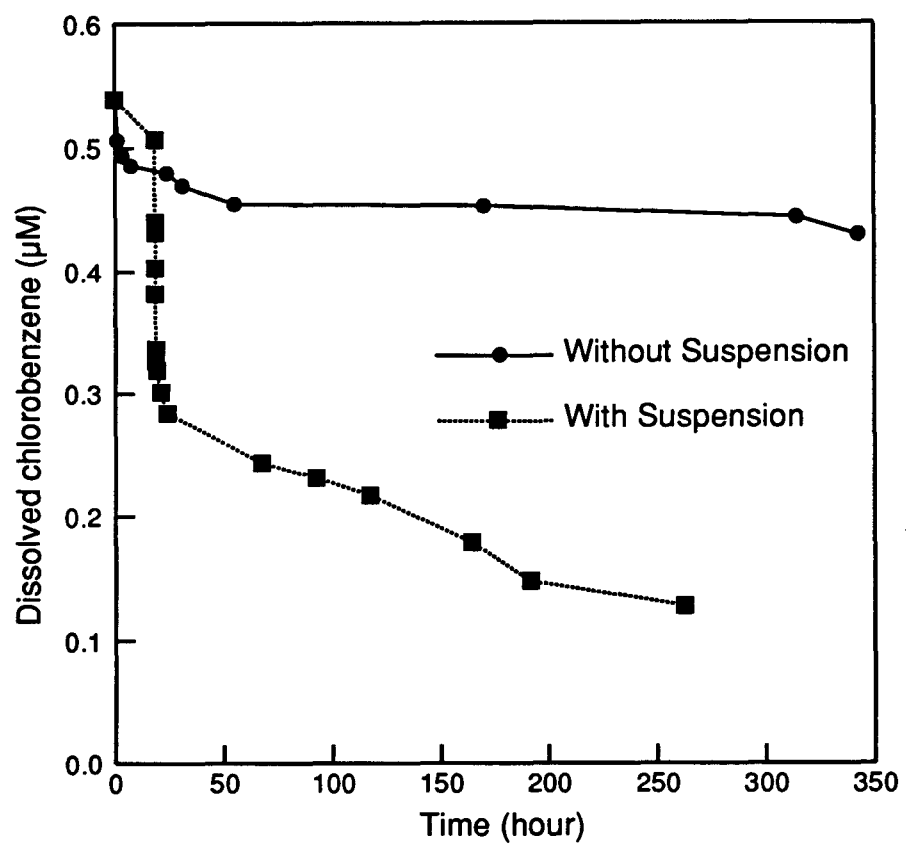


Figure 3

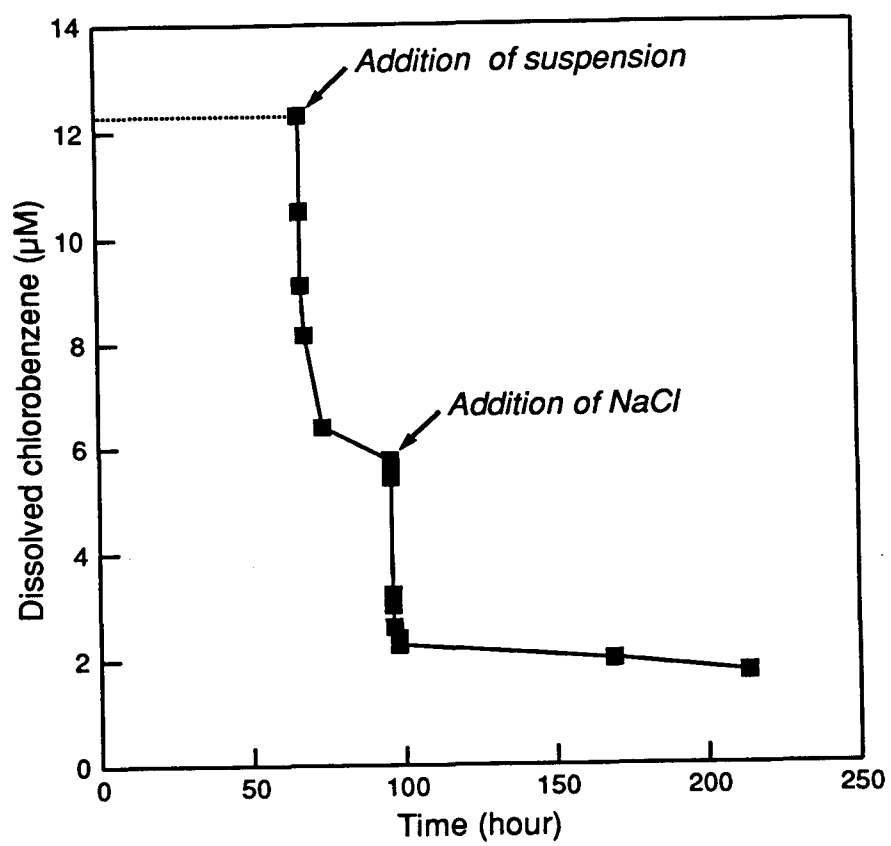
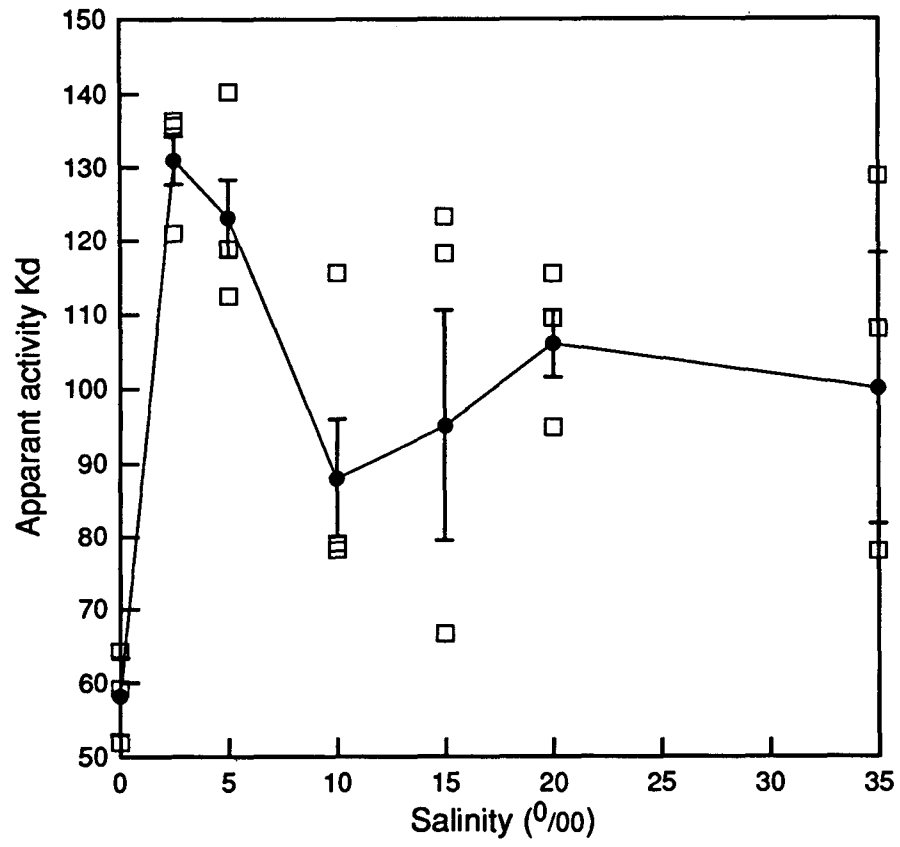


Figure 4



Hoofdstuk 6

COMPARISON OF THEORETICAL AND EXPERIMENTAL HYDROPHOBICITY DEPENDENT PARAMETERS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS)

ABSTRACT

Experimental hydrophobicity parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were related with zero-order molecular connectivity indices (MCI). The relations were established between theoretical structure topology parameters (MCI) with well-defined experimental gradient reverse-phase HPLC retention times. In addition MCI were related with experimentally derived cosolvent sorption parameters.

The HPLC gradient capacity factor ($\text{Log } k'$) showed a power relation with the zero-order MCI. The combinations of these methods will give a set of relations for different hydrophobic dependent properties. These relations can be use for the prediction sorption of the hydrophobicity of the compounds.

Keywords: sorption, n-octanol partition coefficients, $\text{Log } K_{ow}$, HPLC-retention times, gradient RP-HPLC capacity factors, molecular connectivity index, cosolvent $\text{Log } K_p$, cosolvent

1. INTRODUCTION

In environmental chemistry and other disciplines like pharmacology and medicine properties of compounds are related with their molecular structure. Properties which are well-defined, such as the boiling point, melting point and HPLC retention times are related with structure topological properties (KIER & HALL, 1976, BHANICK & DOECETTE, 1988).

Molecular connectivity can be used for the quantification of molecular structure that encodes information about size, branching, cyclization, unsaturation and heteroatom content. KIER & HALL (1981) studied the physical basis for valence molecular connectivity. The valence MCI can describe both the volume and electronic characteristics of bonds in molecules.

The hydrophobicity of PAH-components, expressed as the 1-octanol/water partition coefficient ($\text{Log } K_{ow}$), were linearly related with the reverse-phase thin-layer chromatography retention parameters (BRUGGEMAN et al., 1982). The solubility together with the melting point of these compounds could be related with the retention capacity parameters. Braumann (1986) related hydrophobic parameters with RP-liquid-chromatography retention parameters and quantitative structur-activity relationships. Vowles and Montoura (1987) showed that the partition coefficients of alkylbenzenes and PAHs correlated better with the capacity factors of a mildly polar phase (alkylcyano) than with either octadecylsilane (C_{18}) or with the octanol-water partition coefficients. Opperhuizen et al. (1987) concluded that hydrophobicity predictions of compounds with isocratic MeOH HPLC retention data (capacity factors) is limited. Veith et al. (1979) showed that the $\text{Log } K_{ow}$ was related with the (gradient) retention volume K with a power function:

$$\text{Log } K_{ow} = a(\text{Log } K)^b$$

where a and b are fitting parameters.

SABLJIC (1987) introduced the application of molecular topology in relation with sorption coefficients. A good linear relation of the molecular free surface areas with the first-order molecular connectivity indexes ($^1\chi$) could be established. It was shown that

experimental observed sorption coefficients (K_{om}) could be related accurately with the first-order MCI. DOUCETTE and ANDREN (1988) examined methods for $\text{Log } K_{ow}$ prediction utilizing molecular weight (MW), HPLC retention times, molecular connectivity index and total molecular surface area. WOODBURN et al., (1992) combined the Hydrophobic surface area of several aromatic hydrocarbons with the (isocratic) HPLC-capacity factors, $\text{Log } K_{ow}$ and MCI. The parameters could be related with linear models. WOODBURN et al., (1989) showed with enthalpy-entropy parameters that hydrophobic sorptive mechanisms were different for PAHs and monohalobenzenes compared with alkylbenzenes in methanol water RP-HPLC systems. It was suggested that sorptive mechanisms were similar for PAH retention by RP-HPLC sorbents and sorption results on soil in a binary mixed solvent. GÜSTEN et al. (1991) showed that hydrophobicity ($\text{Log } K_{ow}$) could be related with MCI in combination with the number of branching points in the carbon skeleton. Even less hydrophobic compounds like s-Triazine herbicides could be related with GC and HPLC retention times and MCI (FINIZIO et al., 1991). RUEPERT et al. (1985) use retention data, molecular weight (MW), MCI and Rekker fragments for the prediction of K_{ow} partition coefficients. GOVERS et al. (1984) use these quantitative structure-activity relationships in combination with bioconcentration factors or lethal concentrations in *Daphnia Pulex*. Even bioconcentration factors and hydrophobic dependent parameters show a high correlation with terrestrial organisms (KENAGA, 1980). EVERS et al., (1990) showed relations of the association coefficient of several organic hydrocarbons in relation with MCI.

WISE et al., (1981) used the length-to-breadth ratio in combination with the MCI to predict relative HPLC retention index, which is a measurement for LC-elution orders. All these relations show the ability of MCI to predict the experimental obtained properties.

In this study we relate exact-defined parameters (molecular connectivity, Length-to-breadth ratio etc.) with experimental sorption parameters. It is a challenge to reduce the number of constants operating in the model. Therefore a straightforward relation was calculated to combine hydrophobic related properties. We show that these relations can predict the sorption properties of PAH compounds when only the molecular formula or the HPLC-retention times are known.

2. MATERIAL AND METHODS

Material

HPLC-quality acetonitrile (Westburg, Leusden) and HPLC-water (Merck) was used for HPLC gradient elution. These acetonitrile-water mixtures had the lowest blank value (extinction) on the chromatograph with different excitation and emission wavelengths. A PAH sample were from Analytical Standards AB Kungsbacka, Sweden. The PAH standard is identical with the Standard Reference Material (SRM) 1647b. These PAH are the 16 identified by the U.S.A. Environmental Protection Agency as priority pollutants. To this standard a small amount of benzene (Pro Analyse, PA) and chlorobenzene (PA) were added. The concentration of this PAH mixture was 0.1 mg/mL in methanol solution.

Analysis of PAHs

A Hewlett Packard 1050 pump was connected with a remote control Vectra computer. Injection was automated with a HP-autoinjector (1050). Before analysis started, both the water and acetonitrile was degassed for 24 hours with Helium (5.0) .

All analysis were performed on a high specific area octadecyl C₁₈-HPLC column (Vydac 201 column, 5 μm. 4.6 mm x 25 cm). The column temperature was kept constant at 30 °C in and thermostated oven which was controlled by the remote computer. The elution flow was 1 mL/minute and pressure was constant at isocratic composition.

Detection of the PAH was performed with a variable excitation and emission fluorescence detector (HP-1050) was used. The excitation wavelength was 240 nm the emission wavelength was 440 nm throughout all experiments. Wavelength switching was turned off to obtain a continuous signal during elution.

Integration was performed with the HP Chemstation (A.01.02) HPLC integration software (shoulder detection and threshold -5)

Gradient analysis

Standards with the added compounds were analyzed in duplicate for the linear gradient with 5, 10, 20 and 40 minutes gradient elution times. Injection volume was 5 μL. For the gradient time of 15 minutes (3 - 18 min.) the samples were injected 50 times in which

every external parameters like gasflow, addition of non-degassed acetonitrile was changed. From this series a selection of 12 samples were selected for our retention times.

Method

Gradient elution: HPLC retention times were measured from the start of injection until the last PAH compound was detected. A gradient (acetonitrile/water) with different slope was started at t_0 , the time when an unretained compound was detected.

The t_0 -retention time was determined with a 25 g/L NaNO₃ solution and where 25 μ L was injected. The maximum peak was detected at $t=3.47$ minutes. From $t=0$ to t_0 the mixture was isocratic (Methanol/water; 50/50). After t_0 a gradient was started to 100 % acetonitrile. The time in which the gradient was in operation was: 5, 10, 15, 20 and 40 minutes.

Capacity factor

From the retention time (t) a capacity factor (k') was calculated:

$$k' = (t - t_0) / t_0 \dots \dots \dots (1)$$

and the logarithm of the capacity factor:

$$\text{Log}k' = \text{Log}((t - t_0) / t_0) \dots \dots \dots (2)$$

Molecular connectivity index

Calculation of molecular connectivity indexes (zero-order ${}^0\chi$, first-order ${}^1\chi$ and second-order ${}^2\chi$) were calculated according to method of KIER & HALL (1976) and GÜSTEN et al (1991):

$${}^0\chi = \sum_{i=1}^n \delta_i^{-1/2} \dots \dots \dots (3)$$

${}^0\chi$: the zero-order molecular connectivity index.

δ_i : cardinal numbers of atom i

n : atoms in the molecule which contribute the connectivity index

For these PAHs the valence molecular connectivity

index (χ^v) are the same as the normal connectivity index because only Carbon and Hydrogen are involved for the calculation. An exception is chlorobenzene, the δ_i for Cl was 0.78 (KIER & HALL, 1983).

1-Octanol water partition coefficient

The 1-octanol/water distribution coefficients were taken from the literature values (GERSTL, 1990, GÜSTEN et al, 1991, PAVLOU, 1984). When available the "slow-stirring" Log K_{ow} values of DE BRUIN et al, (1989) and DE BRUIN (1990) were used because of the high precision of the determination (BROOKE et al., 1990).

Cosolvent partition coefficient

Cosolvent partition coefficients ($K_{p_{oc}}$) and σ values were from SMEDES & TOR (1992) calculated with the formula of FU & LUTHY (1986 a,b):

$$\text{Log}Kp_{oc}^{\text{exp}} = \text{Log}Kp_{oc,w} - \alpha \sigma z \dots \dots \dots (4)$$

Where:

Kp_{oc}^{exp} = organic carbon normalized solute sorption coefficient (L/kg)

$Kp_{oc,w}$ = organic carbon normalized solute sorption coefficient in pure water (L/kg)

z = volume fraction of cosolvent (L/L)

$\alpha \sigma$ = slope of a plot of Log Kp_{oc} versus z , hereafter referred to as σ because α is close to unity.

These Log Kp_{oc} values are calculated with equation (4) for Rotterdam harbour sludge and here denoted as: cosolvent partition coefficients.

Length-to-Breadth ratio

The ratio Length-to-Breadth (L) was defined as the ratio of the length to width of a box of minimum area enclosing the molecule (L=Length / Breadth). L was calculated according to a method of SANDER & WISE (1990). In figure 1 the distances are given in Angstroms. The molecule, including Van der Waals radii, is enclosed in a rectangle.

Molecules with have a $L/B=1$ elute before molecules that have $L/B \gg 1$, often this property L could be use in a combination with molecular weight of the compounds (Wise et al., 1981).

Statistics

3Linear regression, with 95 % error intervals were evaluated with ROHLF & SOKAL (1981). Nonlinear and linear models were evaluated with either a Quasi-Newton or Simplex minimization algorithms on a personal computer with the program SYSTAT (WILKINSON, 1988).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. PARAMETERS USE FOR INTERRELATIONS

In this study we make a separation between three different properties of the compounds, these separations are shown in figure 1*. A compound can have several theoretical parameters which are exact defined according to the postulation of this parameter (KIER & HALL, 1976). In this study we use three molecular connectivity indexes ($^0\chi$, $^1\chi$, $^2\chi$), molecular weight and the length-to-breadth ratio (L).

For the experimental derived parameters we made a division of a well-defined experimental parameters, and experimental parameters which were used for sorption properties of several compounds. All of these parameters are related with the hydrophobicity of a compound. Therefore the PAH compounds were selected in a broad range of hydrophobicity, expressed as the Log K_{ow} partition coefficient.

Reliable experimental partition coefficients between water and suspended matter for hydrophobic compounds are often difficult to obtain. The partition coefficient ($K_{p_{oc}}$) which we use is the cosolvent partition coefficient (SMEDES & TOR, 1992), a extrapolated partition coefficient determined with increasing volume fractions MeOH. The partition coefficient is extapolated to 0% MeOH from the observed partition coefficient with at increasing volume fraction MeOH. This parameter in not influenced by

experimental artifacts such as colloids and is not dependent on the amount of dissolved organic carbon in the water. Therefore we consider this value as an experimental determined sorption parameter with high precision (SMEDES & TOR, 1992).

On the other hand reverse-phase HPLC retention times can be obtained readily with high precision. These well-defined experimental sorption systems have not the disadvantage that compounds can not be determined. An other well-defined experimental parameters is the 1-octanol/water partition coefficient, although it has the same analytical problems as sorption partition coefficients. The determination of this hydrophobic parameter has been improved by DE BRUIN (1989, 1990) using a "slow-stirring" method.

3.2. HPLC-RETENTION TIMES

Table 1 shows the reversed-phase retention times of the organic compounds. The time in which an increasing gradient was in operation was increased from 5 minutes till 40 minutes. The precision of the retention times was approximately 0.03 minutes. The injection with the 15 minutes gradient was performed in twelve-fold. It can be concluded that the retention times of the reverse phase HPLC columns had very small deviations and were reproducible.

Compounds with a high 1-octanol/water partition coefficient ($\text{Log } K_{ow}$) have higher HPLC retention times. This is due to the interaction of the compounds with the hydrophobic C_{18} -column. The sorption, and therefore the retention times, on this column can be considered as well-defined experimental parameters (National Institute of Standards and Technology 1990, SANDER & WISE, 1988, WISE et al., 1981).

The PAH compounds were selected according to a broad range in the 1-octanol/water partition coefficient. Table 1 shows that benzene and chlorobenzene were practically not retained by the composition of the eluent. The compounds with a high 1-octanol-water partition coefficient have relatively high retention times. The retention times were influenced to a greater extent by an higher slope times than benzene and chlorobenzene.

3.3. LINEAR RELATIONS BETWEEN PARAMETERS

With the retention times, capacity factors were calculated according to equation (1) and transformed as Log k' parameters with equation (2). The retention time parameters were correlated with MCI (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$), L, MW and the experimental derived parameters Log Kp_{oc} and σ . The value for the parameters are shown in table 2. A Pearson correlation matrix was calculated and gave a linear correlation between these parameters. All of these parameters, except L, correlate high. The parameter L could be used in combination with other parameters as was performed by WISE et al. (1981).

An example of the linear relation was shown in figure 2 of the zero-order connectivity index (${}^0\chi$) and the Log Kp_{oc} . Table 3 shows the linear relations between the different parameters. The constants (A and B) were calculated with linear regression based on least square-fitting. Table 3 showed that the linear model between parameters gave significant correlations. Other polynomial models did not given better statistical results when the constants for the models were minimized.

Several theoretical parameters (MCI, MW) correlated very high. Therefore we decided to focus on only one, the connectivity index (${}^0\chi$). This parameter can be related directly with the other parameters: MCI (${}^1\chi$, ${}^2\chi$) and the MW. Therefore one theoretical parameter can be compared with the experimental parameters.

Correlations of experimental sorption parameters will be less significant because these parameters suffer from experimental and operational errors. In table 3 this is shown for Log Kp_{oc} and σ which had a lower correlation coefficient with the theoretical parameters.

3.4. POWER RELATIONS

The HPLC gradient parameters (k' and Log k') are calculated from the retention times. We use only log k' to relate them with theoretical and experimental parameters.

For the Log k' and the zero-order MCI a linear model was not the most suitable model. Therefore we tried several empirical models which could related these parameters. The empirical models should contain only one or two constants. The same model must predict the relation with the different gradient times. The best relation that could predict this

relation was a power relation:

$$\text{Log}k' = 0.297 * ({}^0\chi - 3.46)^B - 0.32 \dots \dots \dots (5)$$

Where:

B is a constant

The Log k' versus zero-order MCI (${}^0\chi$) could be predicted with only one constant (B), which is different for the different gradient times. In figure 3 Log k' is related with the zero-order MCI (${}^0\chi$). The predicted results for the different times where a gradient was operated are also shown. In table 4 the constants for B of equation (5) are calculated. Addition of constants to the model did not increase the significance of the model. The models showed that experimentally well-defined parameters (Log k') could be related with one theoretical parameter, the zero-order MCI (${}^0\chi$). The relation can be used for the prediction of gradient retention times of PAHs when the operational conditions are almost the same. Often one of these HPLC gradient elution times are used for the determination of PAHs or the gradient elution times is within our range (between 5-40 minutes).

3.5. COMBINATION BETWEEN EXPERIMENTAL PARAMETERS

We related the dependence of the theoretical parameter (${}^0\chi$) with both the logarithm of the HPLC-capacity factors and the experimentally derived sorption parameters. Therefore it is likely that there is also a relation between the two experimental parameters. The log k' can be related with the sorption results. This was performed use the two relation: equation (5) was combined with the following linear relation:

$$({}^0\chi) = 0.366 + 1.304 * \text{Log}Kp_{oc} \dots \dots \dots (6)$$

The theoretical parameter ${}^0\chi$ will be eliminated by the substitution of (6) in (5) en will give:

$$\text{Log}k' = 0.297 * ((0.366 + 1.304 * \text{Log}Kp_{oc}) - 3.46)^B - 0.32 \dots \dots (7)$$

The Log Kp_{oc} is directly related with Log k' for the different gradient retention times. These relations are visualized in figure 1**. If there is a relation between the zero-order

MCI and the capacity factors and there is a relation of the MCI with the $\text{Log } K_{p_{oc}}$ than there is a dependency of $\text{Log } K_{p_{oc}}$ with $\text{Log } k'$. Equation (7) was used for the prediction of the sorption parameters. The equation could be related only with the constants which were calculated in table 4. We tried to improve the value of constants with non-linear regression but no better value of the constant was obtained. Therefore the zero-order molecular connectivity index (${}^0\chi$) was able to connect these parameters properly.

In figure 4 the capacity factor ($\text{Log } k'$) is plotted as a function of the sorption partition coefficient ($\text{Log } K_{p_{oc}}$). The estimations calculated with equation (7) are given by the plotted lines for the different gradient operation times.

It could be expected that $\text{Log } k'$ and the experimental sorption parameter $\text{Log } K_{p_{oc}}$ were related in a similar way because the sorption is performed with the same electrostatic forces of the hydrocarbon. The substrate, C_{18} -column or organic material in the sediment, may be different but sorption properties or sorption interactions are similar. Therefore interaction of the sorbent and the sorbate is dependent on the molecular structure of the hydrocarbon.

Although the zero-order MCI has no pure physical dependency, this parameter is able to predict the sorption properties. It can be used as an intermediate to relate relations between several sorption depended properties.

4. CONCLUSION

In this study we tried to establish relations between several hydrophobic depended parameters. Several parameters such as molecular connectivity indices (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$, MW, $\text{Log } K_{ow}$, $\text{Log } k'$ and σ correlated high in a linear way. After a first exercise we reduced the amount of parameters. We selected three subgroups: theoretically exactly determined parameters, well-defined experimental parameters ($\text{Log } k'$) and experimentally derived sorption parameters.

Linear relations were found between the zero-order MCI (${}^0\chi$) and $K_{p_{oc}}$. A power relation was more suitable between ${}^0\chi$ and the gradient $\text{Log } k'$. The ${}^0\chi$ could serve as an intermediate to establish relations between the gradient capacity factors ($\text{Log } k'$) and the experimental sorption parameters. The model was simplified so that only a few constants

could be use to evaluate the model.

All the relations can be used to calculated HPLC retention times but can also be used for the prediction of sorption coefficients for aromatic compounds which has Log K_{ow} value from 3 to 7.

Although molecular connectivity indices are exactly determined and are based on topological properties of molecules these parameters were useful for the prediction of sorption related parameters.

REFERENCES

- Bahnick D.A. and Doecette W.J. (1988). Use of molecular connectivity indices to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere* 17, 1703-1715.
- Bondi A., (1968). Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. John Wiley & Sons, Inc. pp 502.
- Braumann T. (1986). Determination of hydrophobic parameters by reversed-phase liquid chromatography: theory, experimental techniques, and application in studies on quantitative structure-activity relationships. *J. Chromatogr.* 373, 191-225.
- Brooke D., Nielson I. De Bruin J. & Hermens J. (1990). An interlaboratory evaluation of the stir-flask method for the *Chemosphere* 21, 119-133.
- Bruggeman W.A., Van der Steen J. Hutzinger O. (1982). Reversed phase thin-layer chromatography of polynuclearhydrocarbons and chlorinated biphenyls. Relationship with the hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficient. *Journal of Chromatography* 238, 335-346.
- De Bruin J., Busser F., Seinen W. Hermens J. (1989). Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring" method. *Environ. Toxic. Chem.* 8, 499-512.
- De Bruin J. & Hermens J. (1990). Relationships between octanol/water partition coefficient and total molecular surface area and total molecular volume of hydrophobic organic chemicals. *Quant. Struct.-Act. Relat.* 9, 11-21.

-
- Doucette W.J & Andre A.W. (1988). Estimation of octanol/waterpartition coefficients: Evaluation of six methods for highly hydrophobic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 17, 345-359.
- Evers, E.H.G., Velzen, M.J.M. v., Oele, M.C., Govers, H.A.J. In *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*; Angeletti, G., Björseth, A., Eds.; Proceedings of the Sixth European Symposium, Lisbon, Portugal, May 22-24, 1990; p 437.
- Finizio A., Di Guardo A., Arnoldi A., Vighi M., Famelli R. (1991). Different approaches for the evaluation of K_{ow} for s-Triazine herbicides. *Chemosphere* 23, 801-812.
- Fu J-K.A. & Luthy G. (1986) a. Aromatic compound solubility in solvent/water mixtures. *J. Environ. Eng.* 112, 328-345.
- Fu F-K.A.M. & Luthy R.G. (1986) b. Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. *Journal of Environmental Engineering* 112, 346-366.
- Gerstl Z. (1990). Estimation of organic chemical sorption by soils. *J. Contam. Hydrol.* 6, 357-375.
- Govers H.A.J. and Evers E.H.G. (1992). Prediction of distribution properties by solubility parameters: description of the method and application to methylbenzenes. *Chemosphere* 24, 453-464.
- Govers H., Ruepert C. and Aiking H. (1984). Quantitative structure-activity relationships for polycyclic aromatic hydrocarbons: correlation between molecular connectivity, physico-chemical properties, bioconcentration and toxicity in daphna pu. *Chemosphere* 13, 227-236.
-

-
- Güsten H., Horvatic D. Sabljic A. (1991). Modelling n-octanol/water partition coefficients by molecular topology: polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl derivatives. *Chemosphere* 23, 199-213.
- Hall L.H., Maynard E.L.Kier L.B. (1989). Structure-activity relationship studies on the toxicity of benzenederivatives: III Predictions and extension to new substituents. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 431-436.
- Kenaga E.E. (1980). Correlation of bioconcentration factor of chemicals in aquatic and terrestrial organisms with their physical and chemical properties. *Environmental Science and Technology* 14: 553-556.
- Kier L.B. & Hall L.H. (1976). *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic, New York, N.Y.
- Kier L.B. and Hall L.H. (1981). Derivation and significance of valence molecular connectivity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 70, 583-589.
- Kier L.B. and Hall L.H. (1983). General definition of valence delta-values for molecular connectivity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 72, 1170-1173.
- Lane W.F., and Loehr R.C. (1992). Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear Aromatic Hydrocarbons in complex mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 26, 983-990.
- National Institute of standards and Technology (1990), Certificate of Analyses, Standard Reference Material 1647b, Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (in Acetonitrile). Department of Commerce, 1-8.

-
- Opperhuizen A., Sinnige T.L., Van der Steen J.M. and O. Hutzinger. (1987) Differences between retentions of various classes of aromatic hydrocarbons in reversed-phase high-performance liquid chromatography. Implications of using retention data for characterizing hydrophobicity. *J. Chromatogr.*, 388, 51-64.
- Pavlou S.P. (1984). The Use of the Equilibrium Partitioning Approach in Determining Safe Levels of Contaminants in Marine Sediments. In: *Fate and Effects of Sediment-bound Chemicals in aquatic systems*. K.L. Dikson, A.W. Maki, W.A. Brungs. Pergamon Press, pp 449.
- Ruepert C. Grinswis A. and Govers H. (1985). Prediction of partition coefficients of unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons from C18 chromatographic and structural properties. *Chemosphere* 14, 279-291.
- Sabljić .A. (1984). Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology. *J. Agric. Food Chem.* 32, 243-246.
- Sander L.C. & Wise S.A. (1988). Investigations of selectivity in RPLC of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Chromatography*, 25, 139-218.
- Sander L.C. & Wise S.A. (1984). Influence of substrate parameters on column selectivity with alkyl bonded-phasesorbents. *Journal of Chromatography* 316, 163-181.
- Sander L.C. & Wise S.A. (1990). Evaluation of shape selectivity in liquidchromatography. *LC-GC* 8, 378-390.
- Smedes F. & Tor P. 1992 Determination of partition coefficients by the use of cosolvents. Report No. GWIO-92.601X of the Tidal Waters Divisions, P.O. Box 207, NL-9750 AE Haren, The Netherlands.
-

Szabo G., Farkas G. and Bulman R.A. (1992). Evaluation of silica-humate and alumina-humate HPLC stationary phases for estimation of the adsorption coefficient, K_{oc} , of soil for some aromatics. *Chemosphere* 24, 403-412.

Veith, G.D., Austin N.M. and Morris R.T. (1979). A rapid method for estimating Log P for organic chemicals. *Wat. Res.* 13, 43-47.

Vowles P.D. and R.F.C. Mantoura (1987). Sediment-water partition coefficient and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 16, 109-116.

Wise S.A., Bonnett W.J., Guenther F.R., & May W.E. (1981) A relation between reversed phase C_{18} Liquid chromatographic retention and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chromatogr. Sci.*, 19, 457-465.

Woodburn K.B., Lee L.S., P.S.C. Rao & Delfino J.J. (1989).
Comparison of sorption energetics for hydrophobic organic chemicals by synthetic and natural sorbents from Methanol/water solvent mixtures.

Woodburn R.B. Delfino J.J. & Rao P.S.C. (1992). Retention of hydrophobic solutes on reverse-phase liquid chromatography support: correction with solute topology and hydrophobicity indices. *Chemosphere* 24, 1037-1046.

Weast (1981) *Handbook of chemistry and physics* 65 ed, 1984.

Wilkinson L., (1988). *SYSTAT: The system for Statistics*. Evanston IL: SYSTAT, Inc.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1

Calculation of L (length to breadth ratio: $L = \text{length} / \text{breadth}$) of the chlorobenzene. Intermolecular distances from Weast (1981); Van der Waals radii are from Bondi(1968)

Figure 2

Relation of the sorption parameters $\text{Log } K_{p_{oc}}$ versus zero-order molecular connectivity index (${}^0\chi$). The solid line represents the regression line and the dashed lines are the 95% confidence interval.

Figure 3

Logarithm of capacity factors ($\text{Log } k'$) versus the zero-order molecular connectivity index (${}^0\chi$). The lines are the predicted values according for the different gradient times. Best fits according to equation (5), B values from table 4.

Gradient time: 40 minutes (open squares), 20 minutes (solid squares), 10 minutes (open circle), 5 minutes (solid circles).

Figure 4

The cosolvent sorption $\text{Log } K_{poc}$ in relation with the HPLC capacity factor ($\text{Log } k'$). The lines denote the predicted value with different gradient times. The lines were calculated with the model of equation (6), B values from table 4.

Gradient time: 40 minutes (open squares), 20 minutes (solid squares), 10 minutes (open circle), 5 minutes (solid circles).

Figure 1*

Schematic representation of the three parameter groups the arrows denote different relations between the different groups.

Figure 1**

Relations between parameters between the three main parameter groups and the used constant use for the models.

Table 1

Summary of values for the parameters which were applied for the model.

Molecular Connectivity Indices ($^0\chi$, $^1\chi$, $^2\chi$), Molecular Weight (MW), Length-to-Breadth ration (L), 1-octanol/water partition coefficient (Log K_{ow}), organic carbon normalised cosolvent partition coefficient (Log $K_{p_{oc,w}}$) and slope (σ) of $K_{p_{oc}}$ versus fraction MeOH (z).

Compound ^(a)	$^0\chi$ ^(b)	$^1\chi$ ^(b)	$^2\chi$ ^(b)	MW	L ^(b)	Log K_{ow}	Log $K_{p_{oc,w}}$ ⁽ⁱ⁾	σ ⁽ⁱ⁾
Benzene	3.4641	2.0000	1.1547	78	1.11	2.186 ^(d)	-	-
Chlorobenzene	4.5190 ^(c)	2.4768 ^(c)	1.7311 ^(c)	112	1.20	2.898 ^(d)	-	-
Acenaphthene	6.8783	4.4451	3.4224	154	1.05	3.920 ^(f)	-	-
Fluorene	7.3259	4.6118	3.4910	166	1.57	4.180 ^(e)	-	-
Phenanthrene	7.7735	4.8154	3.5078	178	1.46	4.562 ^(f)	5.69	-0.044
Anthracene	7.7735	4.8094	3.5465	178	1.57	4.500 ^(f)	5.93	-0.046
Fluoranthene	8.7735	5.5654	4.2549	202	1.22	5.155 ^(d)	6.12	-0.051
Pyrene	8.7735	5.5594	4.2896	202	1.27	5.920 ^(g)	6.60	-0.057
Benzo(a)anthracene	9.9282	6.2201	4.7072	228	1.58	5.910 ^(f)	7.36	-0.067
Chrysene	9.9282	6.2261	4.6685	228	1.72	5.860 ^(f)	7.18	-0.067
Benzo(b)fluoranthene	10.9283	6.9761	5.1015	252	1.40	6.570 ^(e)	7.96	-0.073
Benzo(k)fluoranthene	10.9282	6.9701	5.0405	252	1.48	6.840 ^(e)	8.50	-0.063
Benzo(a)pyrene	10.9282	6.9701	5.4537	252	1.50	6.350 ^(f)	8.37	-0.073
Dibenz(a,h)anthracene	12.0829	7.6308	5.8679	278	1.79	6.550 ^(g)	8.57	-0.072
Benzo(ghi)perylene	11.9282	7.7201	6.2003	276	1.12	6.900 ^(g)	8.70	-0.079
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	11.9280	7.7201	6.2003	276	1.40	7.660 ^(e)	8.95	-0.079

^(a) PAH listed in order of increasing HPLC retention time.

^(b) Connectivity indices: $^0\chi$, $^1\chi$, $^2\chi$ from RUEPERT et al. (1985) and KIER & HALL (1976)

^(c) Connectivity index from KIER & HALL (1983) (δ_i (CI) = 0.78)

^(d) Log K_{ow} from DE BRUIN et al. (1989)

^(e) Log K_{ow} from PAVLOU (1984)

^(f) Log K_{ow} from GÜSTEN et al. (1991)

^(g) Log K_{ow} from GERSTL (1990)

^(h) L (length-to-breadth ratio) from SANDER & WISE (1990).

Benzene, Chlorobenzene, Acenaphthene made graphically with interatomic radii from WEAST (1984) and Van der Waals radii from BONDI (1986).

⁽ⁱ⁾ Cosolvent Log $K_{p_{oc,w}}$ and σ values from SMEDES & TOR (1992).

Table 2

Reversed-phase HPLC retention times with different gradient.

The time in which a gradient operates was increased from 5 minutes till 40 minutes. The gradient acetonitrile/water (50% / 50%) was increased to 100 % acetonitrile in: 5, 10, 20, 40 and 15 minutes. The 15 minutes increase gradient was performed in twelve-fold. Standard deviation (SD) in minutes.

Compound	Time of gradient (minutes)				
	5	10	20	40	15 ± SD
Benzene	5.119	5.114	5.103	5.086	-
Chlorobenzene	6.525	6.515	6.499	6.475	-
Acenaphthene	9.491	10.320	11.175	11.780	-
Fluorene	9.685	11.605	11.580	12.300	-
Phenanthrene	10.128	11.339	12.697	13.966	11.825 ± 0.068
Anthracene	10.550	12.055	13.847	15.678	12.775 ± 0.051
Fluoranthene	10.965	12.798	15.105	17.663	13.781 ± 0.036
Pyrene	11.287	13.334	15.960	18.962	14.502 ± 0.029
Benzo(a)anthracene	12.108	14.949	19.034	24.380	16.914 ± 0.015
Chrysene	12.367	15.354	19.730	25.516	17.507 ± 0.016
Benzo(b)fluoranthene	13.169	16.585	22.157	30.051	19.365 ± 0.021
Benzo(k)fluoranthene	13.698	17.238	23.373	32.372	20.278 ± 0.024
Benzo(a)pyrene	14.273	17.834	24.251	33.851	21.055 ± 0.024
Dibenz(a,h)anthracene	15.010	18.733	25.893	37.639	22.318 ± 0.029
Benzo(ghi)perylene	15.955	19.573	26.680	38.521	23.133 ± 0.028
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	16.524	20.181	27.464	40.183	23.901 ± 0.031

Table 3

Linear relations between the variables with coefficients and statistical parameters.

Linear relation: $Y = A * X + B$

R is correlation coefficient,

Sign: significance level expressed as probability.

*** = $P \leq 0.001$; NS is not significant

SE: standard error of estimate.

X	Y	A ± SE	B ± SE	R	Sign.
$^0\chi$	$^1\chi$	0.673 ± 0.0093	-0.382 ± 0.093	0.997	***
$^0\chi$	$^2\chi$	0.55 ± 0.018	-0.703 ± 0.199	0.991	***
$^0\chi$	MW	22.4 ± 0.876	8.148 ± 8.79	0.989	***
$^0\chi$	L	0.0392 ± 0.020	1.050 ± 0.204	0.457	NS
$^0\chi$	Log K_{ow}	0.582 ± 0.0328	0.141 ± 0.329	0.978	***
$^0\chi$	Log Kp	0.734 ± 0.0489	0.0499 ± 0.255	0.979	***
$^0\chi$	σ	-0.00734 ± -0.0096	0.0102 ± 0.0042	0.944	***
Log K_{ow}	Log Kp	1.17 ± 0.12	0.400 ± 0.387	0.949	***
Log K_{ow}	σ	-0.0116 ± 0.0017	0.00624 ± 0.0054	0.910	***
Log Kp_{oc}	σ	-0.00963 ± 0.0012	0.0079 ± 0.0047	0.929	***

Table 4

Power relations between the variables with statistical parameters.

Relation: $\text{Log } k' = 0.297 * ({}^0\chi - 3.46)^B - 0.32$

(0.279 was calculated as an optimum value for a power model for the different gradient times)

Parameter B is fitted according to a nonlinear simplex method (WILKINSON, 1988)

Log k' (gradient time); gradient time 5, 10, 20, 40 and 15 minutes.

Number of points used for parameter optimization

(5, 10, 15, 40 min.): 16; (15 min.): 12.

X	Y	B	Sign
${}^0\chi$	Log k' (5)	0.492	***
${}^0\chi$	Log k'(10)	0.564	***
${}^0\chi$	Log k'(20)	0.637	***
${}^0\chi$	Log k'(40)	0.703	***
${}^0\chi$	Log k'(15)	0.642	***

Figure 1

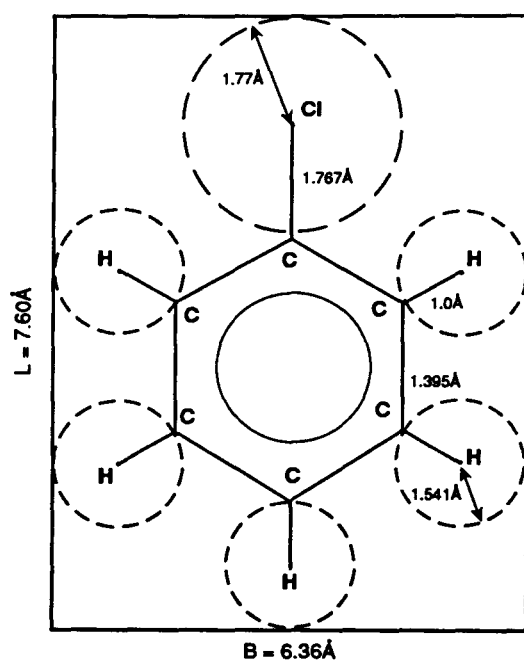


Figure 2

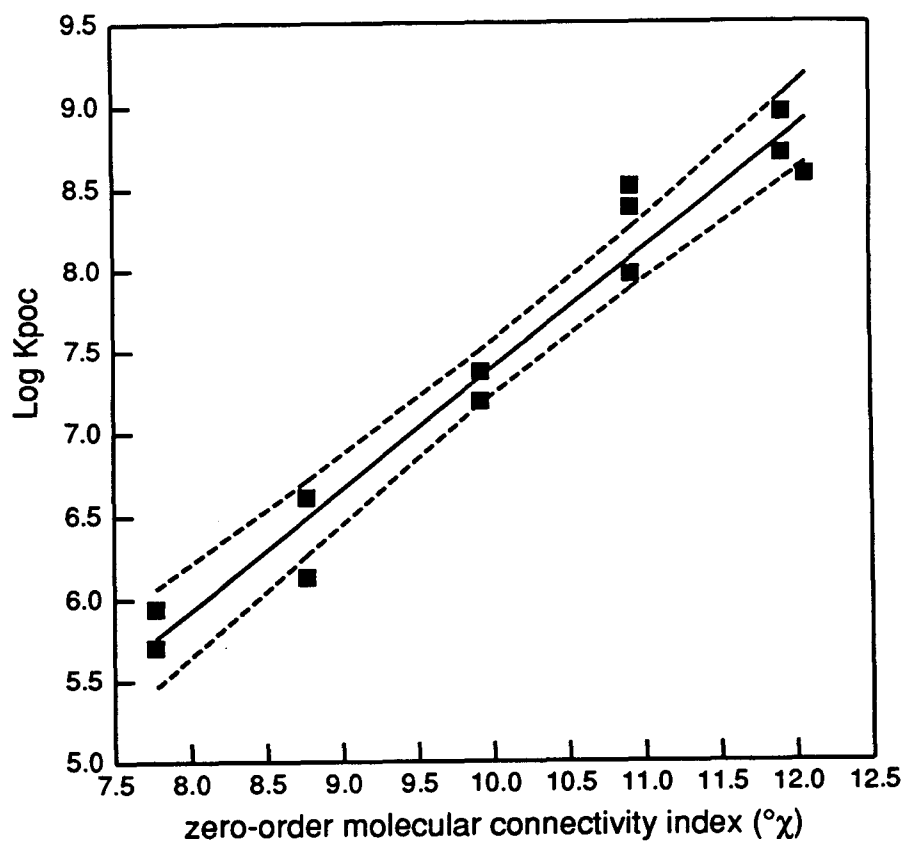


Figure 3

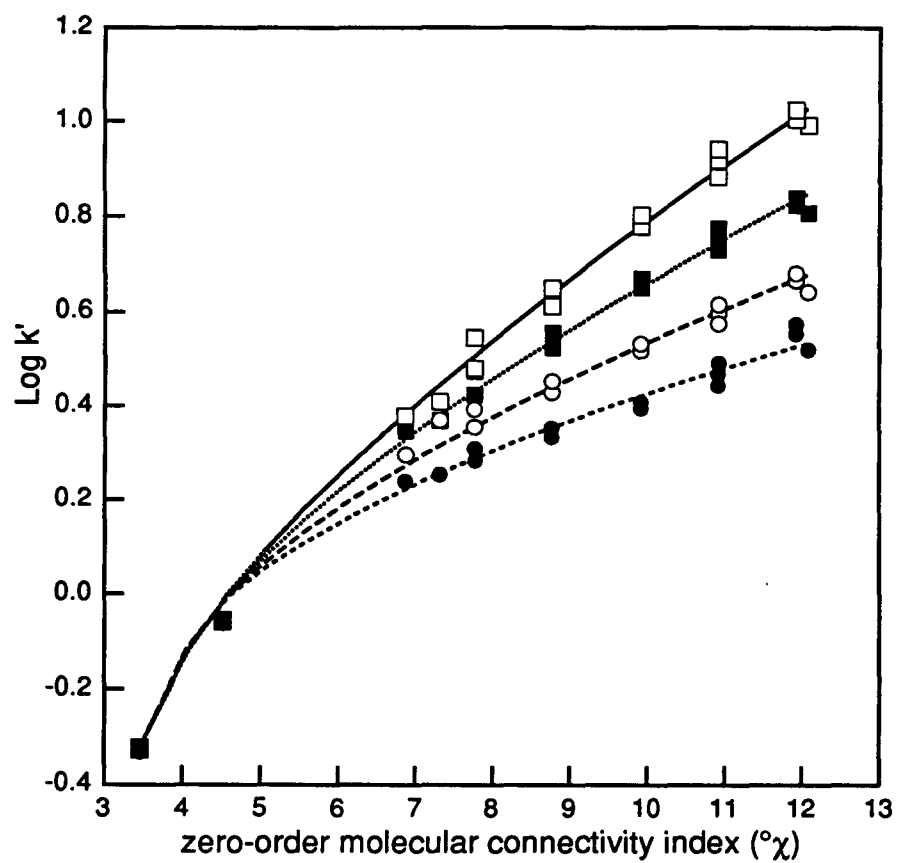
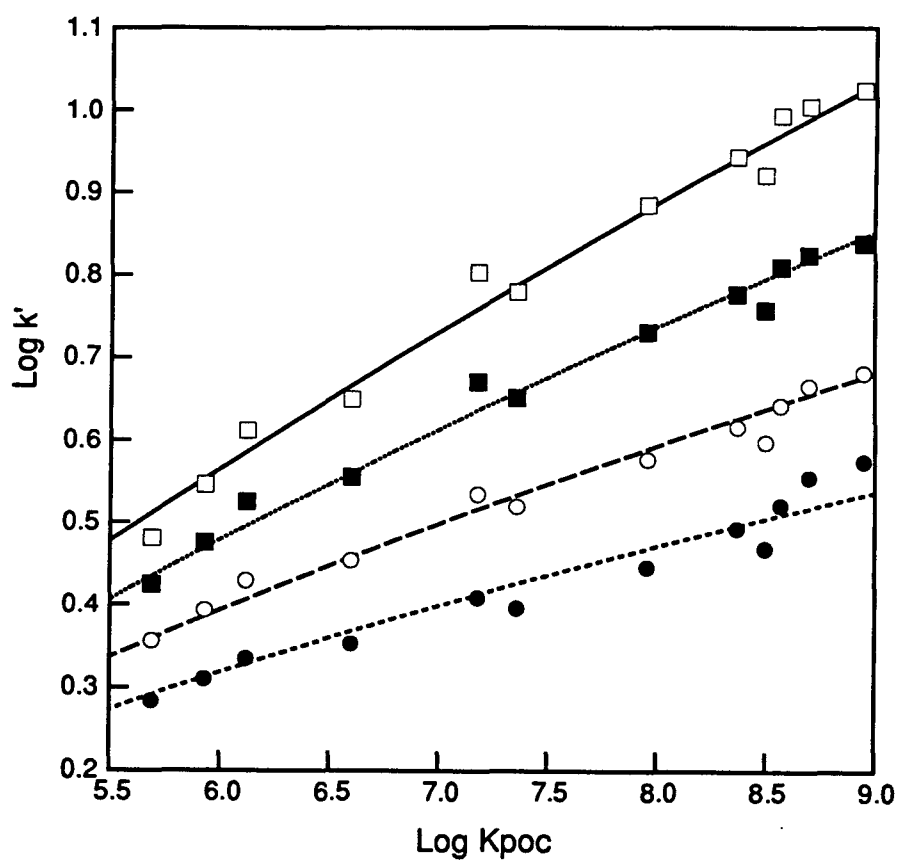
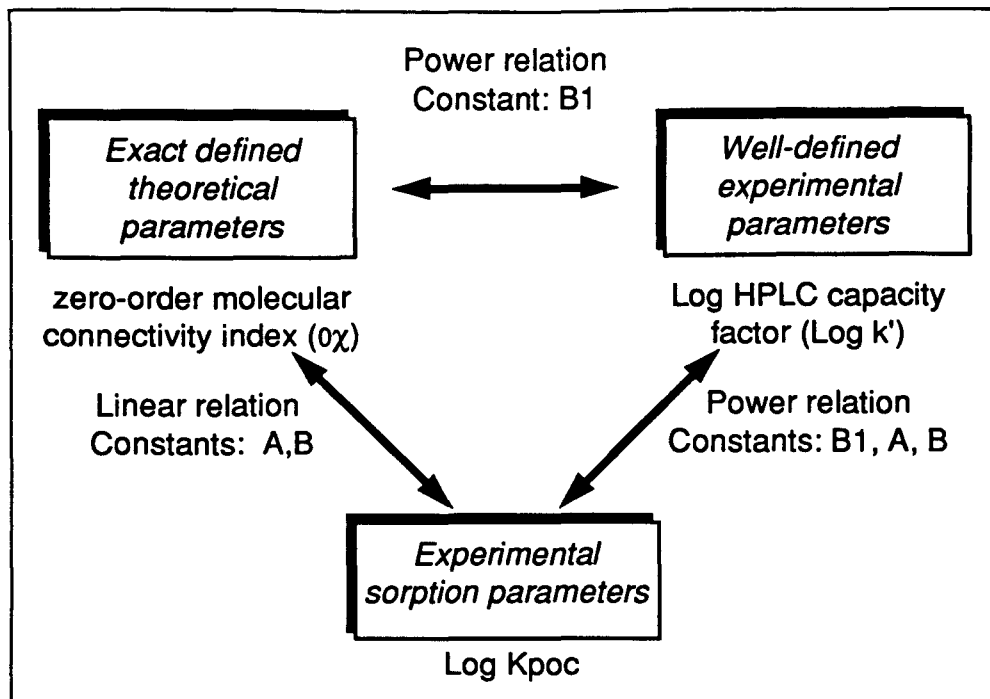


Figure 4



1 *



1 **

