



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments : experiments and modelling

Haftka, J.J.H.

Publication date
2009

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Haftka, J. J. H. (2009). *Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments : experiments and modelling*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam]. Universiteit van Amsterdam.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Milieuvervuiling met polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) gedurende het grootste deel van de twintigste eeuw is hoofdzakelijk veroorzaakt door onvolledige verbranding van organisch materiaal en door industriële processen zoals vergassing van kolen. Voor vervuilde bodems en sedimenten is in de afgelopen decennia daarom steeds meer aandacht gekomen voor de mogelijkheid van herstel van vervuilde locaties. De aanwezigheid van PAK's in bodems en sedimenten kan een ernstig milieurisico vormen voor terrestrische en aquatische organismen afhankelijk van de biobeschikbare concentratie in tegenstelling tot de totale concentratie van PAK's. De biobeschikbare concentratie van PAK's refereert hier naar de vrij opgeloste concentratie van PAK's die kan worden opgenomen door organismen of die kan worden afgebroken door bacteriën. De biobeschikbaarheid van PAK's in de waterfase is afhankelijk van de hoeveelheid PAK's die aan verschillende fracties van organisch materiaal in bodems en sedimenten is gesorbeerd. Snelle en langzame desorptie van PAK's vanaf amorf organische koolstof en roet leiden tot partitie¹ naar opgelost organisch materiaal, biodegradatie door bacteriën of opname door organismen. De vrij opgeloste concentratie van PAK's in poriewater van bodems en sedimenten bepaalt daarom direct het risico van vervuilde milieus. In dit proefschrift is het milieugedrag van PAK's bestudeerd in processen zoals verdamping, oplossing, biodegradatie, partitie naar opgelost organisch materiaal en adsorptie aan roet. Het onderzoek beschreven in dit proefschrift is gericht op: het effect van opgelost organisch materiaal op de biodegradatie van PAK's in de waterfase (Onderzoeksvraag 1), de meting van vrij opgeloste PAK concentraties in de aanwezigheid van opgelost organisch materiaal met passieve monsternamen² (Onderzoeksvraag 2) en de ontwikkeling van een methode gebaseerd op computersimulaties om interacties tussen PAK's en modelstructuren van roet te bestuderen (Onderzoeksvraag 3).

De laatste onderzoeksvraag is afhankelijk van betrouwbare dampdrukgegevens van de onderzochte PAK's. Dampdrukken voor de vloeistoffase van PAK's en hun temperatuursafhankelijkheid zijn daarom in Hoofdstuk 2 van dit proefschrift bepaald met een gas-chromatografische³ methode. Verschillen in dampdruk (tot een factor 10) tussen experimentele waarden en literatuurwaarden die hierbij zijn waargenomen, worden veroorzaakt door verschillen in chromatografisch gedrag van referentiestoffen en PAK's in de stationaire fase van de gas-chromatograaf. Een stof- en temperatuurafhankelijke correctie is daarom toegepast op de experimentele waarden, die resulteert in dampdrukken die consistent zijn met

¹ Partitie = verdeling van een stof over twee fasen; de partiticoëfficiënt voor de verdeling van een stof tussen opgelost organisch materiaal en water wordt bijvoorbeeld uitgedrukt in de ratio tussen concentratie stof in opgelost organisch materiaal en de concentratie stof in water.

² Passieve monsternamen = vrije stroming van stof naar het monsternamen medium totdat evenwicht in het systeem is bereikt.

³ Gas-chromatografie = scheidingsmethode die een mengsel van gasvormige stoffen van elkaar scheidt met behulp van een stationaire fase waarop de stoffen afhankelijk van hun dampdruk en de omgevingstemperatuur retentie ondervinden.

literatuurwaarden die eveneens met gas-chromatografie zijn bepaald (binnen -0.15 en +0.15 log-eenheden).

Het effect van opgelost organisch materiaal op de biodegradatie van PAK's door bacteriën is in Hoofdstuk 3 bestudeerd waarin de kinetiek van biodegradatie door bacteriën wordt vergeleken met de kinetiek van absorptie door polydimethylsiloxaan⁴ (PDMS) fibers. In de aanwezigheid van opgelost organisch materiaal worden de absorptie- en desorptiesnelheden naar en van PDMS fibers verhoogd met een snellere evenwichtinstelling tussen fiber en water. De aanwezigheid van opgelost organisch materiaal zorgt daarnaast voor een toename van de mineralisatiesnelheid door bacteriën. Het wordt hierbij aangenomen dat het toegenomen effect van de biodegradatie van PAK's door de aanwezigheid van opgelost organisch materiaal wordt veroorzaakt door snellere opnamekinetiek (analoog aan het PDMS fiber experiment), gecombineerd met de mogelijkheid van directe toegankelijkheid van bacteriën tot PAK's die aan opgelost organisch materiaal zijn gesorbeerd.

Partitie van PAK's naar opgelost organisch materiaal van verschillende herkomst is in Hoofdstuk 4 met behulp van PDMS fibers bestudeerd. De bepaalde partiticoëfficiënten voor opgelost organisch materiaal in deze experimenten laten een hoge variabiliteit zien die afhangt van de herkomst van geëxtraheerd opgelost organisch materiaal. Het effect van temperatuur op het partitiedrag van PAK's naar PDMS fibers of opgelost organisch materiaal is hierbij ook bestudeerd. De invloed van temperatuur op het (non-specifieke) partitiedrag is echter relatief zwak en de interacties tussen PAK's en PDMS fibers of opgelost organisch materiaal zijn vergelijkbaar met PAK's in hun pure vloeistof.

Computersimulaties zijn in Hoofdstuk 5 toegepast om thermodynamische eigenschappen van gas, vloeistof en gehydrateerde fasen van aromatische koolwaterstoffen te berekenen. De elektrostatiche interacties zijn aangepast zodat het verschil in energie tussen gas- en vloeistoffasen van benzeen en water overeenkomt met literatuurwaarden van verdampingsenergieën. De energieën die nodig zijn voor verdamping van een gasvormig molecuul uit de pure vloeistof en voor oplossing van een gasvormig molecuul in water zijn vervolgens berekend voor fluorantheen. De resulterende verdampings-, hydratatie- en oplossingsenergieën voor fluorantheen zijn consistent met literatuurwaarden.

De simulatiemethode toegepast in Hoofdstuk 5 is in Hoofdstuk 6 uitgebreid om het sorptiedrag van PAK's aan roet te simuleren. De gebruikte modelstructuur voor roet is een vlakke aromatische structuur van koolstof die de structuur van roet nabootst. Bij de sorptie van PAK's aan roet zijn voornamelijk van der Waals interacties⁵ betrokken en de berekende sorpticoëfficiënten voor phenantheen, fluorantheen en benzo[*a*]pyreen komen nauw overeen met literatuurwaarden. Daarnaast komen de geometrische afstanden tussen PAK's en roet tijdens de simulaties goed overeen met een experimentele waarde uit de literatuur.

⁴ Polydimethylsiloxaan = polymeer gebruikt in coating van fibers (in passieve monsternamen) en als component in stationaire fasen in gas chromatografie.

⁵ van der Waals interacties = zwakke tot zeer zwakke interacties tussen atomen of moleculen; deze interacties omvatten in principe alle krachten die niet het gevolg zijn van covalente bindingen of elektrostatiche krachten tussen ionen.

Uit de belangrijkste onderzoeksvragen kunnen een aantal conclusies worden getrokken. Bioremediatie van vervuilde bodems en sedimenten kan worden belemmerd door de kleine hoeveelheid van vrij beschikbare PAK's in de water- en vaste fase. Niet-lineaire sorptie aan koolstofhoudende geosorbentia zoals roet verlaagt de biobeschikbaarheid van PAK's door (gedeeltelijke) immobilisatie in de vaste fase. De biobeschikbaarheid moet echter worden verhoogd om het uiteindelijke clean-up doel te bereiken in het geval van bioremediatie. Het bioremediatie-potentieel van vervuilde bodems en sedimenten zou verhoogd kunnen worden door de toevoeging van synthetisch of natuurlijk opgelost organisch materiaal om desorptie van PAK's vanaf de vaste fase mogelijk te maken en om vervolgens de biodegradatie van opgeloste PAK's te verhogen (Onderzoeksvraag 1).

In de risicobeoordeling van vervuilde bodems en sedimenten zijn vrij opgeloste PAK-concentraties meer relevant dan totale PAK-concentraties. Kwaliteitscriteria voor bodem en water zouden daarom moeten worden bijgesteld in milieu-risicobeoordeling door vrije opgeloste concentraties direct te vergelijken met kwaliteitscriteria voor water, omdat totale concentraties niet bruikbaar zijn om het risico van vervuilde locaties te karakteriseren. Passieve monsternamen vormen hierbij een geschikt middel in milieu-risicobeoordeling om vrij opgeloste concentraties van PAK's nauwkeurig te kunnen analyseren. De toepassing in dit proefschrift van passieve monsternamen in waterige oplossingen met opgelost organisch materiaal van verschillende herkomst heeft geresulteerd in variabele partiticoëfficiënten en de biobeschikbaarheid van PAK's is daarom sterk afhankelijk van het type en de hoeveelheid van opgelost organisch materiaal (Onderzoeksvraag 2).

De grootste nadruk wordt in dit proefschrift gelegd op de vrij opgeloste concentratie die het risico en de blootstelling van PAK's bepaalt voor bentische en terrestrische organismen in bodems en sedimenten. De vrij opgeloste PAK concentratie wordt beïnvloed door milieuprocessen zoals partitie naar opgelost organisch materiaal en adsorptie aan roet die de biobeschikbaarheid van PAK's verlagen. Deze evenwichtsprocessen kunnen door moleculaire simulatie worden berekend (Onderzoeksvraag 3), omdat de thermodynamische hoeveelheden (vrije energieën) direct zijn gekoppeld aan de partitie-eigenschappen (roet sorpticoëfficiënten). Experimentele gegevens van partitie-eigenschappen zijn echter nog steeds nodig om zinnige en realistische resultaten uit theorie te krijgen.