

NOBIS 98-1-19  
RETROSPECTIEF ONDERZOEK AAN ARCHEO-  
LOGISCHE RESTEN NAAR DE AFBRAAK VAN  
PAK IN GROND EN BAGGERSPECIE

Eindrapport

dr.ir. S.W. Moolenaar (IWACO B.V.)  
drs. P.F. Middeldorp (Rijksuniversiteit Utrecht)  
dr.ir. C. Zevenbergen (Vermeer Environment)  
dr. A. van Zomeren (Energieonderzoek Centrum Nederland)  
dr. R.N.J. Comans (Energieonderzoek Centrum Nederland)  
prof.dr. J.P. Bradly (MVA Inc.)

juni 2001

Gouda, CUR/NOBIS

### **Auteursrechten**

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van CUR/NOBIS.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Retrospectief onderzoek aan archeologische resten naar de afbraak van PAK in grond en baggerspecie - Eindrapport", juni 2001, CUR/NOBIS, Gouda."

### **Aansprakelijkheid**

CUR/NOBIS en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en CUR/NOBIS sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens CUR/NOBIS en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

### **Copyrights**

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of CUR/NOBIS.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Retrospective research into degradation of PAH in soil and dredged material using archeologic samples - Final report", June 2001, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

### **Liability**

CUR/NOBIS and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and CUR/NOBIS hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of CUR/NOBIS and/or the contributors.

**Titel rapport**

Retrospectief onderzoek aan archeologische resten naar de afbraak van PAK in grond en baggerspecie  
Eindrapport

**CUR/NOBIS rapportnummer**

98-1-19

**Project rapportnummer**

98-1-19

---

**Auteur(s)**

dr.ir. S.W. Moolenaar  
drs. P.F. Middeldorp  
dr.ir. C. Zevenbergen  
dr. A. van Zomeren  
dr. R.N.J. Comans  
prof.dr. J.P. Bradley

**Aantal bladzijden**

**Rapport:** 46  
**Bijlagen:** 14

---

**Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)**

IWACO B.V. (dr.ir. S.W. Moolenaar, 010-2865686)  
Provincie Zuid-Holland (ing. J.A. van der Griend, 070-4417674)  
Rijkswaterstaat - RIZA (dr. M. Ferdinandy, 0320-298411)  
Gemeenschappelijk Orgaan Baggerspecie Zuid-Holland (mr. M. Dijkgraaf, 0181-412566)  
Rijksinstituut voor Oudheidkundig Bodemonderzoek (mw. I. Joosten, 033-4227607)  
Energieonderzoek Centrum Nederland (dr. R.N.J. Comans, 0224-564218)  
MVA Inc., Verenigde Staten (prof.dr. J.P. Bradley, 001-770-6628509)

---

**Uitgever**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Samenvatting**

Bij de beoordeling van de (verspreidings)risico's van PAK wordt momenteel weinig rekening gehouden met het zelfreinigend vermogen van grond en baggerspecie en de mate waarin PAK (bio)beschikbaar is. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt doordat er nog weinig bekend is over het (langetermijn)gedrag van PAK.

In dit onderzoek is geprobeerd de langetermijnafbraak van PAK in bodem te bepalen. Hiervoor zijn voornamelijk archeologische resten van ijzerproductie gebruikt, die een tijdspanne bestrijken van enkele honderden jaren tot circa 6000 jaar oud. Bij al deze monsters zijn, ondanks de verschillen, nog steeds detecteerbare gehalten PAK aangetroffen. Uit deze monsters is een selectie gemaakt van vijf sites die nader onderzocht zijn. Deze vijf monsters hebben waarschijnlijk vergelijkbare PAK-vormings- en PAK-degradatiecondities gekend. Uit de resultaten van de (her)analyses op deze monsters blijkt dat de bulk van de PAK in de loop van de tijd is afgebroken, maar verdere afname in de tijd blijft uit. De PAK-resten lijken het bestaan van de zogenaamde 'bound residues' te bevestigen.

Om na te gaan of de PAK-gehalten van de archeologische monsters niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn, is geprobeerd deze te bepalen door analyse van een veenmonster uit Flevoland. Het is echter aannemelijk dat de hierbij gemeten waarden niet de natuurlijke achtergrondwaarden van PAK zijn en dus van antropogene oorsprong zijn.

Er is ook gekeken naar de eventuele contaminatie door inspoeling. Gebleken is dat er een redelijke kans is dat, bij de onderzochte site, het monster is verrijkt met naftaleen uit de bovengelegen grond. Het is echter onwaarschijnlijk dat dit voor de andere onderzochte PAK-vormen ook het geval is.

Onderzoek naar de macrodistributie op dezelfde site heeft, wegens contaminatie uit de directe omgeving, niets opgeleverd.

De PAK-distributie op microschaal is onderzocht met optische microscopie en een techniek die 'laser desorption mass spectroscopy' (LDMS) wordt genoemd. Hieruit blijkt dat de migratiesnelheden van PAK geen beperkende factor in de beschikbaarheid en afbreekbaarheid van PAK vormen, aangezien er geen verschil is gevonden tussen de PAK-verdeling in het centrum en aan de periferie van de kooldeeltjes.

Uit de selectieve PAK-extracties is gebleken dat de gebonden PAK voor ten minste een gedeelte beschikbaar zijn voor uitloging. Daarbij is de aanwezigheid van DOC in de bodem/uitloogoplossing van groot belang. In de bodem is de verhouding tussen het poriewater en het bodemmateriaal echter veel kleiner dan in het experiment. Ook is het DOC-gehalte in de bodem vele malen lager. Hierdoor zal een belangrijk deel van de PAK gebonden blijven aan de organisch-rijke matrix.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen:**

aging, archeologische vindplaatsen, biobeschikbaarheid, biodegradatie, PAK, retrospectief, risico's

**Vrije trefwoorden:**

-

---

**Titel project**

Retrospectief onderzoek aan archeologische resten naar de afbraak van PAK in grond en baggerspecie

**Projectleiding**

IWACO B.V.  
(dr.ir. S.W. Moolenaar, 010-2865686)

---

Dit rapport is verkrijgbaar bij:  
CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

**Report title**

Retrospective research into degradation of PAH  
in soil and dredged material using archeological  
samples  
Final report

**CUR/NOBIS report number**

98-1-19

**Project report number**

98-1-19

---

**Author(s)**

dr.ir. S.W. Moolenaar  
drs. P.F. Middeldorp  
dr.ir. C. Zevenbergen  
dr. A. van Zomeren  
dr. R.N.J. Comans  
prof.dr. J.P. Bradley

**Number of pages**

**Report:** 46

**Appendices:** 14

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**

IWACO B.V. (dr.ir. S.W. Moolenaar, 010-2865686)  
Province of Zuid-Holland (ing. J.A. van der Griend, 070-4417674)  
Department of Public Works - RIZA (dr. M. Ferdinandy, 0320-298411)  
Gemeenschappelijk Orgaan Baggerspecie Zuid-Holland (mr. M. Dijkgraaf, 0181-412566)  
Rijksinstituut voor Oudheidkundig Bodemonderzoek (mw. I. Joosten, 033-4227607)  
Energieonderzoek Centrum Nederland (dr. R.N.J. Comans, 0224-564218)  
MVA Inc., United States (prof.dr. J.P. Bradley, 001-770-6628509)

---

**Publisher**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Abstract**

When assessing the risks of PAH, the self-cleaning ability of soil and dredged material and the amount of PAH that is bioavailable, is considered too less. This is mainly caused by the poor knowledge about the (long term) behaviour of PAH.

In this research, an attempt is made to determine the long term degradation of PAH in soil. This is achieved by using archeologic samples of iron production. The age of the samples differ from several hundreds of years to 6000 years old. All these samples, despite their differences, still contain detectable PAH concentrations. Five sites, which probably have comparable PAH-forming conditons and PAH degradation conditions, have been selected for further analyses. The results of the additional analyses reveal that the majority of the PAH are degraded in time, but further decline in time does not occur. These residual PAH seem to confirm the existence of so-called 'bound residues'.

To examine the possibility that the measured PAH concentrations in the archeologic samples are the naturally occurring background concentrations, a peat sample from the Dutch polder Flevoland is analysed. It is not likely that the measured PAH concentrations in the peat sample are the naturally occurring background concentrations. It is more likely that their origin is antropogenic.

The possible contamination by illuviation is examined by analysing samples from a soil profile. It appeared that at the inspected site, there is a reasonable chance that the samples are enriched with naphthalene. On the other hand, it is unlikely that the same applies to the other PAH forms.

Research into the macrodistribution of PAH on the same site revealed nothing, because of contamination by the direct surroundings.

De microdistribution of PAH is investigated with optical microscopy and a technique called 'laser desorption mass spectroscopy' (LDMS). It appeared that the migration rate of PAH is not a limiting factor to the (bio)-availability en (bio)degradability of PAH, because no difference in PAH distribution between the centre and the edge of the coal particles was detected.

The availability of PAH is examined with a selective PAH extraction. The results of these leaching tests reveal that at least a part of bound PAH is available for leaching. The presence of DOC in the soil/leaching fluid appears to be very important. However, in a soil the ratio of soil porewater and soil material is much smaller than in the leaching experiment. Also, the DOC concentration in a soil is much lower. Because of this a significant part of PAH will stay bonded to the organic-rich matrix.

---

**Keywords****Controlled terms:**

aging, archeologic sites, bioavailability, biodegradation, PAH, retrospective, risks

**Uncontrolled terms:**

-

---

**Project title**

Retrospective research into degradation of PAH in soil and dredged material using archeological samples

**Projectmanagement**

IWACO B.V.  
(dr.ir. S.W. Moolenaar, 010-2865686)

---

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands  
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

# INHOUD

		SAMENVATTING	vii
		SUMMARY	ix
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
		1.1 Probleemdefinitie	1
		1.2 Doel van het onderzoek	2
		1.3 Opbouw van het rapport	2
Hoofdstuk	2	POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN	3
		2.1 Algemeen	3
		2.2 Kenmerken van de PAK in dit onderzoek	3
		2.3 PAK-'fingerprints'	6
		2.3.1 Conditie voor PAK-vorming	6
		2.3.2 Conditie voor PAK-degradatie	6
		2.4 Biomarkers	7
Hoofdstuk	3	MATERIAAL EN METHODEN	9
		3.1 Materiaal	9
		3.1.1 Monsters	9
		3.1.2 Geselecteerde sites	9
		3.2 Methoden	9
		3.2.1 Bepaling van de oorspronkelijke PAK-gehalten ( t = 0)	9
		3.2.2 Bepaling van de organische stofgehalten	11
		3.2.3 Bepaling van de achtergrondwaarden van PAK	11
		3.2.4 In- en uitspoeling van PAK	11
		3.2.5 Macro-distributie van PAK	11
Hoofdstuk	4	RESULTATEN EN DISCUSSIE	13
		4.1 PAK-analyses	13
		4.2 Bepaling van de oorspronkelijke PAK-gehalten ( t = 0)	13
		4.3 Bepaling van de organische stofgehalten	20
		4.4 Bepaling van de achtergrondwaarden van PAK	20
		4.5 In- en uitspoeling van PAK	21
		4.6 Macro-distributie van PAK	23
Hoofdstuk	5	CONCLUSIES	25
		5.1 PAK-gehalten van de archeologische monsters	25
		5.2 Organische stofgehalten	25
		5.3 Achtergrondwaarden van PAK	25
		5.4 In- en uitspoeling van PAK	26
		5.5 Macro-distributie van PAK	26
Hoofdstuk	6	PAK-DISTRIBUTIE OP MICROSCHAAL	27
		6.1 Introduction	27
		6.2 Experimental procedures	27
		6.3 Results	30
		6.4 Discussion	31

Hoofdstuk	7	SELECTIEVE PAK-EXTRACTIES	33
		7.1 Inleiding	33
		7.2 Materialen en methode	33
		7.2.1 Uitloogexperimenten	33
		7.2.2 PAK-extracties en meting	34
		7.3 Resultaten en discussie	34
		7.3.1 HPLC	34
		7.3.2 GC-MS	35
		7.3.3 Berekening van de concentratie van uitgeloopte PAK	35
		7.4 Conclusies	37
Hoofdstuk	8	SYNTHESE	39
		8.1 Conclusies	39
		8.2 Interpretatie	40
		8.3 Aanbevelingen	41
		LITERATUUR	43
Bijlage	A	ENKELE GEGEVENS VAN DE MONSTERS	
Bijlage	B	ANALYSERESULTATEN	
Bijlage	C	VOORSCHRIFTEN VOOR DE PAK-ANALYSES	
Bijlage	D	GC-MS-MS-GEGEVENS	
Bijlage	E	SCHEMATISCHE ILLUSTRATIE VAN DE LDMS-TECHNIEK	
Bijlage	F	MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN KOOLDEELTJE 1	
Bijlage	G	VAN NATURE VOORKOMENDE PAK	
Bijlage	H	MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN KOOLDEELTJES 2 EN 3	
Bijlage	I	MASSASPECTRA VAN HET INWENDIGE OPPERVLAK VAN GESPLETEN DEELTJES	
Bijlage	J	MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN DRIE HOGE VAART-DEELTJES	
Bijlage	K	MASSASPECTRA VAN DE IN- EN UITWENDIGE OPPER- VLAKKEN VAN DRIE DEELTJES VAN HET HOUTSKOOL- EXPERIMENT	



## SAMENVATTING

### **Retrospectief onderzoek aan archeologische resten naar de afbraak van PAK in grond en baggerspecie**

Bij de beoordeling van de (verspreidings)risico's van PAK wordt momenteel weinig rekening gehouden met het zelfreinigend vermogen van grond en baggerspecie en de mate waarin PAK (bio)beschikbaar is. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt doordat er nog weinig bekend is over het (langetermijn)gedrag van PAK.

In Nederland bevinden zich tal van resten van de productie en verwerking van ijzer, die dateren uit de Romeinse tijd (0-400 AD) en uit de vroege Middeleeuwen (700-1100 AD). Het betreft in hoofdzaak verbrandingsresten (c.q. houtskool- en steenkooldeeltjes, slakken en assen) en resten van ovens en smeedhaarden van keileem. Van dergelijke resten is bekend dat zij in meer of mindere mate PAK-verontreinigingen bevatten.

Het doel van dit onderzoek is het bepalen van de oorspronkelijk PAK-gehalten van een selectie van archeologische sites en het aan de hand daarvan bepalen van de langetermijnafbraak van PAK in bodem op basis van retrospectief onderzoek.

Het materiaal dat is onderzocht op PAK beslaat zowel het recente materiaal uit de door het ROB uitgevoerde experimenten met gereconstrueerde ijzerovens en meilers (aanmaakplaatsen van houtskool) als materiaal van archeologische vindplaatsen in Nederland en Duitsland. Het archeologische materiaal beslaat een tijdspanne van enkele honderden jaren tot 6000 jaar oud. Uit de PAK-analyses blijkt dat in alle monsters, ondanks de onderlinge verschillen, nog detecteerbare concentraties PAK zijn aangetoond.

Na de PAK-analyses zijn vijf sites geselecteerd, waaronder één uit het recente materiaal. Bij deze selectie is geprobeerd sites te selecteren die zoveel mogelijk dezelfde PAK-vormings- en PAK-degradatiecondities hebben gehad, om variatie in de originele fingerprint te voorkomen. De monsters van de vijf geselecteerde sites zijn nogmaals geanalyseerd op PAK. Uit de resultaten van deze (her)analyse blijkt dat de bulk van de PAK in de loop van de tijd is afgebroken, maar verdere afname in de tijd blijft uit. De PAK-resten lijken het bestaan van de zogenaamde 'bound residues' te bevestigen.

De monsters van de vijf geselecteerde sites zijn tevens geanalyseerd op het organisch stofgehalte. Er is echter geen relatie aangetoond tussen het PAK-gehalte en het organisch stofgehalte.

De PAK-gehalten van de monsters zijn zeer laag (ppb-niveau). Om er zeker van te zijn dat de gemeten waarden niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn, is besloten de achtergrondwaarden van PAK te bepalen. Hiervoor is een veenmonster uit Flevoland geanalyseerd op PAK. De gemeten PAK-gehalten in het veenmonster zijn in de meeste gevallen hoger dan de gehalten in de archeologische monsters. Het is aannemelijk dat de gemeten waarden niet de natuurlijke achtergrondwaarden van PAK zijn.

Om te controleren op inspoeling van contaminerende PAK uit de grondlagen boven de meiler zijn er, naast de bemonstering van de meiler zelf, op verschillende diepten boven de meiler monsters genomen. Ook onder de meiler zijn twee monsters genomen om na te gaan of er sprake is van een duidelijke PAK-uitspoeling uit de meiler. Gebleken is dat er een redelijke kans is dat, bij de onderzochte site, het monster van de meiler is verrijkt met naftaleen uit de boven-

gelegen grond. Het is echter onwaarschijnlijk dat dit voor de andere onderzochte PAK-vormen ook het geval is.

De verdeling van PAK op macroschaal (c.q. in en rondom de site) is vastgesteld door langs een raai 'over' de site monsters te nemen en te analyseren op PAK. Dit heeft helaas niets opgeleverd vanwege contaminatie uit de directe omgeving.

De PAK-distributie op microschaal is onderzocht met optische microscopie en een techniek die 'laser desorption mass spectroscopy' (LDMS) wordt genoemd. Hieruit blijkt dat de migratiesnelheden van PAK geen beperkende factor in de beschikbaarheid en afbreekbaarheid van PAK vormen, aangezien er geen verschil is gevonden tussen de PAK-verdeling in het centrum en aan de periferie van de kooldeeltjes.

Uit de selectieve PAK-extracties is gebleken dat de gebonden PAK voor ten minste een gedeelte beschikbaar zijn voor uitloging. Daarbij is de aanwezigheid van DOC in de bodem/uitloogoplossing van groot belang. In de bodem is de verhouding tussen het poriewater en het bodemmateriaal echter veel kleiner dan in het experiment. Ook is het DOC-gehalte in de bodem vele malen lager. Hierdoor zal een belangrijk deel van de PAK gebonden blijven aan de organischrijke matrix. De actuele beschikbaarheid van PAK is daarmee extreem laag. Dit laatste bevestigt het beeld dat PAK sterk kunnen worden gebonden aan vaste stof of organisch materiaal. Hoewel niet aangetoond in dit onderzoek, zou veroudering ('aging') dus kunnen leiden tot een sterke(re) binding van PAK aan dit materiaal.

## SUMMARY

### **Retrospective research into degradation of PAH in soil and dredged material using archeological samples**

When assessing the risks of PAH, the self-cleaning ability of soil and dredged material and the amount of PAH that is bioavailable, is considered too less. This is mainly caused by the poor knowledge about the (long term) behaviour of PAH.

In the Netherlands a lot of archeologic sites are situated, which originally were used for the manufacturing of iron. The sites are dated from the Roman time (0-400 AD) to the early Middle Ages (700-1100 AD). It mainly concerns burning residuals (e.g. charcoal, pitcoal, slag and ashes) of ovens and forging hearths of boulder clay. It is known that these residuals to some extent contain PAH contaminations.

The purpose of this research is to determine the original PAH concentrations of a selection of archeologic sites and to determine the long term degradation of PAH in soils based on retrospective research.

The soil material that is examined for PAH, covers both the recent material from experiments performed by the ROB with reconstructed iron ovens and meilers (placed where charcoal is produced) and the material from archeologic sites in the Netherlands and Germany. The archeologic material differ in age from several hundreds of years to 6000 years old. All these samples, despite their differences, still contain detectable PAH concentrations.

After having performed the PAH analyses, five sites have been selected, including one of the recent material. On selection the five sites, effort was taken to select sites which probably have comparable PAH-forming conditions and PAH degradation conditions, to prevent variation in the original fingerprint. The samples of the five selected sites have again been analysed on PAH. The results of the additional analyses reveal that the majority of the PAH are degraded in time, but further decline in time does not occur. These residual PAH seem to confirm the existence of so-called 'bound residues'.

The samples of the five selected sites have also been analyses on organic matter. However, it was not possible to detect a relationship between PAH concentration and organic matter content.

De PAH concentrations of the samples are very low (ppb-level). To be sure that the measured concentrations are not the naturally occurring background levels, it was decided to determine the background levels of PAH. For this purpose a peat sample form the polder Flevoland is analysed on PAH. De measured PAH concentrations in most cases are higher than the concentrations in the archeologic samples. It is not likely that the measured PAH concentrations in the peat sample are the naturally occurring background concentrations. It is more likely that their origin is antropogenic.

To verify whether illuviation of contaminating PAH from soil layers above the meiler is occurring, soil samples of several depths above the meiler were taken and analysed on PAH. Also, two samples beneath the meiler were taken, to check if a significant PAH leaching from the meiler is occurring. From the results it appeared that there is a reasonable chance that the samples are

enriched with naphthalene. On the other hand, it is unlikely that the same applies to the other PAH forms.

The macrodistribution of PAH (i.e. in and around the site) is determined by taking samples along line 'over' the site and analysing them on PAH. Unfortunately, no conclusions can be drawn from the results, because of contamination by the direct surroundings.

De microdistribution of PAH is investigated with optical microscopy and a technique called 'laser desorption mass spectroscopy' (LDMS). It appeared that the migration rate of PAH is not a limiting factor to the (bio)availability en (bio)degradability of PAH, because no difference in PAH distribution between the centre and the edge of the coal particles was detected.

The availability of PAH is examined with a selective PAH extraction. The results of these leaching tests reveal that at least a part of bound PAH is available for leaching. The presence of DOC in the soil/leaching fluid appears to be very important. However, in a soil the ratio of soil porewater and soil material is much smaller than in the leaching experiment. Also, the DOC concentration in a soil is much lower. Because of this a significant part of PAH will stay bonded to the organic-rich matrix. The actual availability of PAH is with that extremely low. The latter confirms the idea that PAH can be strongly bond to soil material or organic material. Although not proven in this research, it can be stated that it seems that aging could lead to a stronger bonding of PAH to this material.

## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

#### 1.1 Probleemdefinitie

Bij de beoordeling van de (verspreidings)risico's van PAK wordt momenteel zowel met het zelf-reinigend vermogen van grond en baggerspecie (natuurlijke afbraak [CUR/NOBIS, 1999]) als met de mate waarin PAK (bio)beschikbaar is nog weinig rekening gehouden. De reden hiervoor is dat nog betrekkelijk weinig bekend is over het (langetermijn)gedrag van PAK. Hierdoor is het niet goed mogelijk te beoordelen in hoeverre extensieve bioremediatietechnieken voor met PAK verontreinigde grond en baggerspecie zinvol zijn.

Uit diverse nationale en internationale onderzoeken blijkt dat de afbraak van met name de zwaardere PAK-verbindingen in grond en baggerspecie binnen een tijdsbestek van enkele jaren nauwelijks meetbaar is [Van den Toorn et al., 1998; Wilson en Jones, 1993]. Er zijn steeds meer aanwijzingen dat een deel van deze PAK-verbindingen op den duur 'irreversibel' wordt gebonden aan de gronddeeltjes ('bound residues') [Cornelissen et al., 1998]. Bij het bepalen van de natuurlijke afbraak zou daarom wellicht rekening moeten worden gehouden met het achterblijven van deze 'irreversibel' gebonden PAK-residu's in grond.

In Nederland bevinden zich tal van resten van de productie en verwerking van ijzer, die dateren uit de Romeinse tijd (0-400 AD) en uit de vroege Middeleeuwen (700-1100 AD). Het betreft in hoofdzaak verbrandingsresten (c.q. houtskool- en steenkooldeeltjes, slakken en assen) en resten van ovens en smeedhaarden van klei(leem). Van dergelijke verbrandingsresten is bekend dat deze in meer of mindere mate PAK-verontreinigingen bevatten. Door het Rijksinstituut voor Oudheidkundig Bodemonderzoek (ROB) zijn tientallen vindplaatsen nauwkeurig onderzocht op onder andere ouderdom en de voor de ijzerproductie gebruikte grondstoffen. Om meer inzicht te krijgen in de vroege technologie van het productieproces zijn recentelijk door het ROB experimenten uitgevoerd met gereconstrueerde meilers (aanmaakplaatsen van houtskool) en ijzerovens, waarbij in relatief kleine charges houtskool en ijzer is geproduceerd. De houtskool uit de meilers is aangemaakt om de ovens mee te stoken.

Deze ijzerproductieplaatsen en resten van smeedhaarden worden met name aangetroffen op dekzanden en in mindere mate op klei. In het algemeen mag worden aangenomen dat de procesomstandigheden van een aantal opgravingen in de loop der tijd vrijwel niet zijn veranderd en in ieder geval goed te reconstrueren zijn. De archeologische resten lenen zich bij uitstek voor een retrospectief onderzoek naar de afbraak en beschikbaarheid van PAK in grond. Redenen hiervoor zijn onder meer:

1. van de resten van een ovenwand, houtskool, steenkool en ijzerslakken afkomstig van deze archeologische sites is naar verwachting vrij goed te achterhalen (op basis van zowel recentelijk uitgevoerde experimenten als de relatieve verdeling van de individuele PAK-verbindingen) wat het oorspronkelijke PAK-gehalte is geweest;
2. deze resten zijn zeer nauwkeurig gedateerd en bestrijken een leeftijd van enkele honderden jaren tot circa 6000 jaar;
3. deze resten zijn deel gaan uitmaken van de bodem en komen in zowel anaërobe als aërobe bodemlagen voor.

## 1.2 Doel van het onderzoek

Het doel van dit onderzoek is het bepalen van de oorspronkelijke PAK-gehalten van een selectie van archeologische sites en het aan de hand daarvan bepalen van de langetermijnafbraak van PAK in de bodem op basis van retrospectief onderzoek.

## 1.3 Opbouw van het rapport

Dit rapport is opgebouwd uit verschillende onderdelen, te weten hoofdstuk 2 tot en met 5, hoofdstuk 6 en hoofdstuk 7.

De hoofdstukken 2 tot en met 5 vormen de basis van het onderzoek. In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de algemene aspecten met betrekking tot PAK. In hoofdstuk 3 worden de gebruikte materialen en methoden beschreven, waarna in hoofdstuk 4 de resultaten en discussie volgen. De eerste conclusies worden vervolgens beschreven in hoofdstuk 5.

Naast de conventionele technieken, zoals gebruikt in hoofdstuk 3, zijn ook enkele zeer specialistische detectiemethoden toegepast. Deze worden beschreven in de hoofdstukken 6 en 7. In hoofdstuk 6 staat de PAK-distributie op microschaal centraal. In hoofdstuk 7 volgt een beschrijving van de selectieve PAK-extracties in de archeologische monsters.

De synthese van deze verschillende onderdelen (2 tot en met 5, 6 en 7) wordt beschreven in hoofdstuk 8.

### POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN

#### 2.1 Algemeen

PAK zijn verbindingen die bestaan uit twee of meer benzeenringen die lineair, onder een hoek of als een cluster, met elkaar gefuseerd zijn. Het zijn koolwaterstoffen die per definitie alleen uit koolstof en waterstof bestaan. PAK worden gevormd wanneer organisch materiaal wordt verbrand, waarbij de temperatuur de specifieke samenstelling en verhouding van de gevormde PAK beïnvloedt [Wilson en Jones, 1993]. Ook ontstaan PAK bij thermische geologische reacties, geassocieerd met de productie van fossiele brandstoffen en mineralen.

In Nederland is slechts een klein deel van de PAK in het milieu afkomstig van natuurlijke bronnen. PAK komen bijvoorbeeld vrij bij vulkanische activiteit, bosbranden of worden gevormd door enkele schimmels die PAK produceren bij de afbraak van hout of bij de hierboven genoemde thermische geologische reacties [Volkering, 1996]. Het grootste deel van de PAK in het milieu is echter afkomstig uit antropogene bronnen die in drie categorieën zijn te verdelen, te weten:

1. de incomplete verbranding van organische verbindingen (fossiele brandstoffen, hout, afval, enz.), hetgeen resulteert in de atmosferische depositie van PAK;
2. de depositie van vaste of vloeibare PAK-houdende industriële producten en afval, zoals olie-lekkage of koolteer bij gasproductie;
3. het gebruik van PAK-houdende producten, zoals asfalt, coatings voor schepen, isolatie van elektrische kabels en houtpreservatie (creosoot/antraceenolie).

PAK zijn hydrofobe verbindingen. De hydrofobiciteit neemt toe met toenemend molecuulgewicht, hetgeen ook te zien is aan de hoge  $\log K_{ow}$ -waarden en de lage oplosbaarheden in tabel 1. Dit heeft tot gevolg dat PAK een grote affiniteit hebben voor de vaste fase en met name voor organisch materiaal en kleideeltjes. PAK zijn hierdoor slecht (bio)beschikbaar. Deze slechte (bio)beschikbaarheid, samen met hun stabiele structuur, verklaren hun grote persistentie in het milieu. De reden dat PAK ongewenst zijn in het milieu is hun toxiciteit. PAK ontleen hun toxiciteit aan de carcinogene en/of mutagene effecten die deze kunnen hebben [Den Ambtman, 1995; Volkering, 1996]. In organismen kunnen PAK, via een aantal reacties, worden omgezet in epoxiden. Deze epoxiden reageren met DNA-structuren, hetgeen tot kanker of mutaties kan leiden. Eigenlijk zijn het dus de ontstane metaboliëten en niet de PAK zelf die voor de carcinogene en/of mutagene effecten zorgen.

#### 2.2 Kenmerken van de PAK in dit onderzoek

In Nederland wordt voor het formuleren van het beleid met betrekking tot PAK gebruik gemaakt van de 10 van VROM [Zwart, 1995]. De analysepakketten, waarop wordt geanalyseerd ten behoeve van het karakteriseren van milieuproblemen, bevatten over het algemeen de uitgebreidere 16 van de Environmental Protection Agency (EPA), die dus ook de 10 van VROM omvatten. In dit onderzoek zijn 18 PAK onderzocht, te weten de 16 van EPA en daarnaast benzo(e)pyreen en coroneen (zie fig. 1 en tabel 1). Coroneen is extra gemeten voor de bepaling van de nul-situatie ( $t = 0$ ), oftewel de oorspronkelijke PAK-gehalten, omdat bij houtverbranding relatief veel coroneen vrijkomt [Baek et al., 1991] en coroneen zeer persistent is. Benzo(e)pyreen is bepaald, omdat de verhouding hiervan ten opzichte van benzo(a)pyreen een bekende ratio is voor PAK-vorming [Fang et al., 1999; Gschwend en Hites, 1981].





Fig. 1. Structuren van de onderzochte PAK.

Tabel 1. Enkele fysische eigenschappen van de onderzochte PAK.

PAK	log K <sub>ow</sub> <sup>1)</sup>	oplosbaarheid (mg/l, 30 °C) <sup>1)</sup>	molecuulgewicht <sup>4)</sup>	CAS-nummer <sup>4)</sup>
naftaleen* (Naf)	3,37	31,7	128,17	91-20-3
acenaftyleen (Acty)	4,07	3,93	152,20	208-96-8
acenafteen (Acte)	4,33	3,47	154,21	83-32-9
fluoreen (Flu)	4,18	1,98	166,22	86-73-7
fenantreen* (Fen)	4,46	1,29	178,23	85-01-8
antraceen* (Ant)	4,45	7,3 E-2	178,23	120-12-7
fluoranteen* (Fla)	5,33	2,6 E-1	202,26	206-44-0
pyreen (Pyr)	5,32	1,35 E-1	202,26	129-00-0
benzo(a)antraceen* (BaA)	5,61	4,0 E-2	228,29	56-55-3
chryseen* (Chry)	5,61	0,2 E-2	228,29	218-01-9
benzo(a)pyreen* (BaP)	6,04	4,0 E-3	252,31	50-32-8
benzo(e)pyreen (BeP)	6,44 <sup>2)</sup>	6,31 E-3 <sup>3)</sup>	252,31	192-97-2
benzo(k)fluoranteen* (BkF)	6,57	5,5 E-4	252,31	207-08-9
benzo(b)fluoranteen (BbF)	6,84	1,2 E-3	252,31	205-99-2
dibenz(ah)antraceen (DahA)	5,97	5,01 E-4 <sup>3)</sup>	278,35	57-70-3
benzo(ghi)peryleen* (BghiPe)	7,23	2,6 E-4	276,34	191-24-2
indeno(123cd)pyreen* (123cd)	7,66	6,2 E-2	276,34	193-39-05
coroneen (Cor)	7,65 <sup>2)</sup>	1,40 E-4 <sup>3)</sup>	300,36	191-07-1

\* De 10 van VROM

1) [Volkering, 1996]

2) Environmental science center databases (zie literatuur: internet)

3) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) data base in order of F number (zie literatuur: internet)

4) Chemfinder.com (zie literatuur: internet)

## 2.3 PAK-'fingerprints'

### 2.3.1 *Conditie voor PAK-vorming*

Wanneer PAK bij een bepaald proces worden gevormd, ontstaan deze in een voor dat proces specifieke relatieve verdeling van de individuele PAK-verbindingen [Howsam en Jones, 1998; Khalili et al., 1995; Zwart, 1995]. Deze relatieve verdeling is specifiek, omdat het ontstaan ervan afhankelijk is van een groot aantal variabelen. Deze specifieke verdeling wordt ook wel aangeduid als de 'fingerprint' van de PAK.

Voor het verbranden en verkolen van hout zijn de belangrijkste condities:

- de temperatuur [Wilson en Jones, 1993];
- het soort hout [Jenkins et al., 1996a; Jenkins et al., 1996b; Simoneit et al., 1998];
- het gebruik van hout, takken of bladeren [Freeman en Cattell, 1990];
- het al dan niet stoken (toevoegen van hout tijdens het branden) van het vuur (Jenkins et al, 1996a; Jenkins et al, 1996b);
- het vochtpercentage van het hout (Jenkins et al, 1996a; Jenkins et al, 1996b);
- de verbrandingssnelheid (Jenkins et al, 1996a; Jenkins et al, 1996b);
- het seizoen tijdens het verbranden of verkolen (Freeman and Cattell, 1990).

### 2.3.2 *Conditie voor PAK-degradatie*

Ondanks dat PAK in het milieu zich op bepaalde algemene manieren gedragen, heeft elke individuele PAK-verbinding zijn eigen unieke set van fysische en chemische eigenschappen [Wilson en Jones, 1993]. Daardoor degraderen PAK niet allemaal even snel, met het gevolg dat de 'fingerprint' in de loop van de tijd langzaam verandert. Om nu verschillende monsters onderling goed te kunnen vergelijken, moeten niet alleen de vormingscondities maar ook de organische en anorganische degradatiecondities van de bemonsterde sites zoveel mogelijk gelijk zijn.

Voor de degradatie van PAK in de bodem zijn de volgende condities het belangrijkste:

- de biobeschikbaarheid ( $K_{ow}$ ) van de PAK [Cerniglia, 1992; Volkering, 1996];
- de persistentie van de PAK [Cerniglia, 1992; Wilson en Jones, 1993];
- de aanwezigheid van andere PAK [Beckles et al., 1998];
- de Henry-constante van de PAK [Park et al., 1990; Zwart, 1995];
- de pH van de bodem [Cerniglia, 1992; Malizewska-Kordibach, 1995; Volkering, 1996];
- het bodemtype/bodem materiaal [Cerniglia, 1992; Malizewska-Kordibach, 1995; Park et al., 1990; Volkering, 1996];
- het organische stofgehalte van de bodem [Malizewska-Kordibach, 1995; Park et al., 1990; Volkering, 1996];
- het kleipercentage van de bodem [Malizewska-Kordibach, 1995];
- de temperatuur van de bodem [Cerniglia, 1992; Park et al., 1990; Volkering, 1996];
- de beschikbare nutriënten in de bodem [Cerniglia, 1992];
- de beschikbare zuurstof in de bodem [Cerniglia, 1992; Volkering, 1996];
- het beschikbare water in de bodem [Cerniglia, 1992; Park et al., 1990; Volkering, 1996];
- het seizoen [Cerniglia, 1992];
- de luchtdruk in de bodem [Volkering, 1996];
- de diepte van de PAK in de bodem [Cerniglia, 1992].

## 2.4 Biomarkers

Bij verbrandingsprocessen komen ook andere (groepen van) stoffen vrij die aan de PAK 'gerelateerd' zijn. Enkele van deze stoffen zijn specifiek voor hun bron en kunnen daarom gebruikt worden als 'biomarker'. Een 'biomarker' is een aan de bron gerelateerde stof die gelijktijdig ontstaat, specifiek is en moeilijk afbreekt. De meeste ontstaan doordat de verbranding van biomassa niet compleet is voor organische componenten.

Enkele voorbeelden van biomarkers zijn:

- azeranen [Howsam en Jones, 1998]; vormen bij verbrandingsprocessen;
- thiaranen [Howsam en Jones, 1998]; vormen bij verbrandingsprocessen;
- amyronen [Simoneit, 1998]; vormen bij de verbranding van biomassa;
- levoglucosan [Simoneit et al., 1999]; vormt bij de verbranding van cellulose;
- reteen [Ramdahl, 1983; Zwart, 1995]; vormt bij de thermische afbraak van hars uit het hout van coniferen;
- cadaleen [Simoneit, 1998; Zwart, 1995]; vormt uit sesquiterpenoiden bij de thermische afbraak van biomassa;
- pimantreen [Simoneit, 1998, Zwart, 1995]; vormt uit diterpenoiden bij de thermische afbraak van coniferen.

Deze biomarkers kunnen worden gebruikt om de bron van de PAK te herleiden. De biomarkers zouden ook kunnen worden gebruikt voor het bepalen van de oorspronkelijke PAK-gehalten van de archeologische resten. Dit zou dan moeten gebeuren aan de hand van hun relatieve vormingsgehalten ten opzichte van de individuele PAK-verbindingen (zie 3.2.1). De biomarkers, die daarvoor in aanmerking komen, zijn echter minder persistent dan de PAK die daarvoor in dit onderzoek gebruikt zijn. Daarom is er in dit onderzoek geen gebruik gemaakt van biomarker(s).



## HOOFDSTUK 3

### MATERIAAL EN METHODEN

#### 3.1 Materiaal

##### 3.1.1 *Monsters*

Het recente materiaal, dat is gebruikt in dit onderzoek, is afkomstig van recentelijk door het ROB uitgevoerde experimenten met gereconstrueerde ijzerovens en meilers (aanmaakplaatsen van houtskool), waarbij in relatief kleine charges ijzer en houtskool is geproduceerd. Het archeologische materiaal is afkomstig van archeologische sites in Nederland en Duitsland (Flögeln). Het veenmonster, dat is gebruikt voor het bepalen van de natuurlijke achtergrondwaarden, is veen uit een veenpakket in Flevoland genomen op een diepte van 3,98 tot 4,08 m-mv (-7,17 tot -7,27 m NAP). De bodemmonsters, die zijn genomen voor het bepalen van de macrodistributie en de in- en uitspoeling van PAK, komen uit Spelderholt. Een overzicht van de soorten materiaal, de dateringen en de procesomstandigheden van de experimenten, de sites, het veen en de bodemmonsters, is te vinden in de tabellen A1 tot en met A4 (zie bijlage A).

##### 3.1.2 *Geselecteerde sites*

Een selectie van vijf sites is gemaakt, waarvan één uit het recente materiaal (HK *Quercus* experiment), twee uit het materiaal afkomstig van de archeologische sites (Spelderholt 3 meiler aanleg vlak (MAV) en Wehl meiler 1) en twee niet eerder geanalyseerde sites (Flögeln 4918 en Flögeln 653) (zie tabel A2 in bijlage A). Van deze vijf sites worden, na (her)analyse op PAK-gehalten, de oorspronkelijke PAK-gehalten ( $t = 0$ ) bepaald. Bij deze selectie is geprobeerd sites te selecteren die zoveel mogelijk dezelfde PAK-vormingscondities en PAK-degradatiecondities hebben gehad om variatie in de originele fingerprint te voorkomen. Daarvoor is gekozen voor meilers die alle gestookt zijn met eikenhout en in dekzand, boven het grondwater, bewaard zijn gebleven (en er in het verleden ook niet onder hebben gelegen).

#### 3.2 Methoden

##### 3.2.1 *Bepaling van de oorspronkelijke PAK-gehalten ( $t = 0$ )*

In alle monsters van het recente en archeologische materiaal zijn PAK-gehalten gemeten boven de detectiegrens, nadat deze waren geanalyseerd volgens het voorschrift voor PAK-analyses (1) (zie bijlage C). Dit is voor de meeste monsters echter alleen het geval voor de PAK met 2 en 3 ringen (zie de tabellen B1 en B2 in bijlage B). Voor de PAK met 4 en vooral voor de PAK met 5 of 6 ringen lagen de meeste gehalten onder de detectiegrens. Dit laatste bemoeilijkt het vaststellen van de nulsituatie ( $t = 0$ ). Daarom zijn monsters van de vijf geselecteerde sites ge(her)analyseerd volgens het voorschrift voor PAK-analyses (2) (zie bijlage C). Hierbij is een grotere hoeveelheid monster geëxtraheerd (bij Spelderholt 3 meiler aanleg vlak was dit 37,4 gram in plaats van 50,0 gram) en zijn de extracten extra geconcentreerd. Het nadeel hiervan is dat verontreinigingen (niet-PAK) ook geconcentreerd worden. Daarom zijn deze extracten opgeschoond met aluminiumoxide volgens het voorschrift voor het opschonen van PAK-extracten (zie bijlage C), om zodoende de meeste verontreinigingen uit de extracten te krijgen. Pas bij deze nieuwe meetronde zijn naast de 16 PAK van EPA ook de gehalten aan benzo(e)pyreen en coroneen (7 ringen) bepaald. De gehalten aan benzo(b)fluoranteen en benzo(k)fluoranteen zijn cumulatief bepaald, aangezien het met de gebruikte analysetechniek niet mogelijk was om deze twee verbindingen te scheiden. De gebruikte analysetechniek is GC-MS-MS (zie bijlage D), waarbij gebruik is gemaakt van een Star 3400 CX gaschromatograaf met een Rester Rtx 5MS glasvezelkolom (30 m; 0,25 mm ID; 0,25  $\mu$ m df) en een Varian Saturn 3 massaspectrometer.

De oorspronkelijke PAK-gehalten van de sites zijn berekend aan de hand van de relatieve verdeling van de onderlinge PAK-verbindingen van het recentelijk door het ROB uitgevoerde experiment (HK *Quercus* experiment). Dit is  $t = 0$ . De aanname hierbij is dat dezelfde 'fingerprint' bij de vorming van de archeologische monsters is ontstaan. Verder is aangenomen dat de meest persistente PAK waarop de monsters zijn geanalyseerd (coroneen) niet is afgebroken en dus dat de gemeten coroneengehalten gelijk zijn aan de oorspronkelijke coroneengehalten. Met behulp van de 'fingerprint' van  $t = 0$  zijn nu de oorspronkelijke gehalten van de overige individuele PAK-verbindingen ( $PAK_{(arch)}$ ) berekend met behulp van de volgende formule:

$$PAK_{(arch)} = \frac{PAK_{(rec)}}{COR_{(rec)}} COR_{(arch)}$$

waarin:

$PAK_{(rec)}$  is het gehalte van een individuele PAK in het recente monster;  
 $COR_{(rec)}$  is het coroneengehalte in het recente monster;  
 $COR_{(arch)}$  is het coroneengehalte in het archeologische monster.

Het verschil tussen de gemeten en de oorspronkelijke waarden is de hoeveelheid van de individuele PAK-verbindingen in de archeologische monsters die in de loop van de tijd is afgebroken of uitgespoeld.

Deze berekeningen zijn ook uitgevoerd met benzo(a)pyreen als meest persistente PAK. De formule wordt dan:

$$PAK_{(arch)} = \frac{PAK_{(rec)}}{BaP_{(rec)}} BaP_{(arch)}$$

waarin:

$PAK_{(rec)}$  is het gehalte van een individuele PAK in het recente monster;  
 $BaP_{(rec)}$  is het benzo(a)pyreengehalte in het recente monster;  
 $BaP_{(arch)}$  is het benzo(a)pyreengehalte in het archeologische monster.

De afnamen van de ratio's van de individuele PAK-verbindingen ten opzichte van een nauw verwante PAK-verbinding, die relatief gelijke fysische en chemische eigenschappen heeft (bijvoorbeeld Fen/Ant in plaats van Fen/Cor) [Gschwend en Hites, 1981] ten opzichte van dezelfde ratio van het recente monster, zijn ook berekend. Op deze manier zijn de berekende gehalten niet meer afhankelijk van één PAK-verbinding (coroneen of benzo(a)pyreen), waardoor er een meer betrouwbare uitspraak over het gedrag van de individuele PAK-verbindingen kan worden gedaan. Door de relatieve gelijkheid worden de ratioafwijkingen ten gevolge van de individuele analyse ook geminimaliseerd. Voor het berekenen van de procentuele afname van de ratio's van de individuele PAK-verbindingen ( $Afname_{(ratio)}$ ) is de volgende formule gehanteerd:

$$Afname_{(ratio)} = \frac{ratio_{(rec)} - ratio_{(arch)}}{ratio_{(rec)}} \cdot 100 \%$$

waarin:

$ratio_{(rec)}$  is de ratio in het recente monster;  
 $ratio_{(arch)}$  is de ratio in het archeologische monster.

De afname van de PAK-gehalten zijn ook berekend zonder gebruik te maken van de 'fingerprints'. De aanname hierbij is dat er in de archeologische monsters oorspronkelijk evenveel ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ ) van de individuele PAK-verbindingen is gevormd als bij het HK *Quercus* experiment. De procentuele absolute afnamen van de PAK-gehalten ten opzichte van het recente monster ( $\text{Afname}_{(\text{absoluut})}$ ) zijn berekend aan de hand van de volgende formule:

$$\text{Afname}_{(\text{absoluut})} = \frac{\text{PAK}_{(\text{rec})} - \text{PAK}_{(\text{arch})}}{\text{PAK}_{(\text{rec})}} \cdot 100 \%$$

waarin:

$\text{PAK}_{(\text{rec})}$  is het gehalte van de desbetreffende PAK-verbinding in het recente monster;  
 $\text{PAK}_{(\text{arch})}$  is het gehalte van de dezelfde PAK-verbinding in het archeologische monster.

### 3.2.2 *Bepaling van de organische stofgehalten*

Van de vijf geselecteerde monsters is het gehalte aan organische stof bepaald. Dit is gebeurd op basis van het gloeiverlies van de monsters. Deze bepaling is gedaan om na te gaan of er een relatie is tussen het organische materiaal en de PAK. De monsters zijn geanalyseerd volgens het voorschrift voor het gloeiverlies (zie bijlage C).

### 3.2.3 *Bepaling van de achtergrondwaarden van PAK*

De PAK-gehalten van de monsters zijn zeer laag (ppb-niveau). Om er zeker van te zijn dat de gemeten waarden niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn, is besloten de achtergrondwaarden van PAK te bepalen. Hiervoor is een veenmonster uit Flevoland, dat is genomen uit een veenpakket op een diepte van 3,98 tot 4,08 m-mv (-7,17 tot -7,27 m NAP), geanalyseerd op PAK. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat het veenmonster ongecontamineerd is en representatief is voor de natuurlijke achtergrondwaarden van PAK zonder antropogene invloed. Het veenmonster is geanalyseerd volgens het voorschrift voor PAK-analyses (2) (zie bijlage C).

### 3.2.4 *In- en uitspoeling van PAK*

Om te controleren op inspoeling van contaminerende PAK uit de grondlagen boven de meiler is er naast de bemonstering van de meiler zelf op verschillende diepten boven de meiler een drietal monsters genomen. Ook onder de meiler zijn twee monsters genomen om na te gaan of er sprake is van een duidelijke uitspoeling van PAK uit de meiler. De monsters zijn geanalyseerd volgens het voorschrift voor PAK-analyses (2) (zie bijlage C).

### 3.2.5 *Macro-distributie van PAK*

Naast de distributie van PAK op microschaal is tevens de distributie van PAK op macroschaal (c.q. in en rondom de site) vastgesteld. Hiertoe zijn langs een raai 'over' de site monsters getrokken (zie tabel A4 in bijlage A). Aangezien er van de vijf geselecteerde sites slechts één site was die zich hiervoor leende, is alleen van die site (Spelderholt 3 meiler aanleg vlak) de ruimtelijke verdeling van de individuele PAK-verbindingen op macroschaal bepaald. De monsters zijn geanalyseerd volgens het voorschrift voor PAK-analyses (2) (zie bijlage C).





## HOOFDSTUK 4

### RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 4.1 PAK-analyses

Zoals eerder is vermeld, zijn van zowel de recente als de archeologische monsters uit tabel A2 in bijlage A bijna alleen de lichtere PAK met 2 en 3 ringen boven de rapportagegrens gedetecteerd (zie de tabellen B1 en B2 in bijlage B). Desalniettemin valt over deze analyses nog een aantal dingen op te merken:

- Van de lichtere PAK wordt bij houtverbranding meer gevormd dan van de zwaardere PAK [Khalili et al., 1995]. Hiervan worden dan ook hogere gehalten gemeten. Daarentegen degraderen lichtere PAK sneller dan zwaardere PAK [Cerniglia, 1992; Volkering, 1996; Wilson en Jones, 1993]. Dit staat kennelijk niet in verhouding tot de hogere gevormde gehalten, aangezien zelfs na 2500 jaar de gehalten van de lichtere PAK nog steeds significant hoger zijn dan de gehalten van de zwaardere, meer recalcitrante en minder biobeschikbare PAK.
- Na 300 (Alkmaar) tot 2500 jaar (Maastricht) zijn er nog detecteerbare hoeveelheden PAK in de sites aanwezig. Zelfs na zo'n lange periode zijn nog steeds niet alle PAK afgebroken of uitgespoeld. Dit kan een aanwijzing zijn dat een deel van de PAK-verbindingen inderdaad op den duur, onder normale bodemomstandigheden, 'irreversibel' gebonden is aan de gronddeeltjes ('bound residues').
- De monsters bestaan uit verschillend materiaal (as, roet, houtskool en cultuurlaag), die onder verschillende condities bewaard zijn gebleven (aëroob/anaëroob). Ook deze verschillen hebben bij geen enkele site geleid tot volledige (tot onder de detectiegrens) afbraak of uitspoeling van de PAK.

#### 4.2 Bepaling van de oorspronkelijke PAK-gehalten ( $t = 0$ )

De monsters van de vijf geselecteerde sites (zie tabel A2 in bijlage A en 3.1.2) zijn ge(her)analyseerd. De analyseresultaten zijn vermeld in tabel 2.

Tabel 2. Analyseresultaten van de vijf geselecteerde sites en het veenmonster.

PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )	HK <i>Quercus</i> experiment	Spelderholt 3 MAV	Wehl meiler 1	Flögeln 4918	Flögeln 653	Almere (veen)
naftaleen	310	12,6	6,12	10,4	57,6	3,59
acenaftyleen	17,4	0,06	< 0,01	0,33	1,61	0,29
acenaftteen	23,0	0,63	0,15	0,38	9,15	1,38
fluoreen	52,8	0,46	0,11	3,45	4,87	1,84
fenantreen	173	2,12	4,62	11,3	11,8	6,76
antraceen	24,5	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,01
fluoranteen	31,6	3,25	1,40	1,60	2,12	5,50
pyreen	46,2	0,86	0,79	0,59	0,90	4,87
benzo(a)antraceen	7,73	0,22	0,34	0,10	0,08	0,69
chryseen	8,75	1,73	1,18	0,70	0,49	0,93
benzo(b+k)fluoranteen	2,14	0,78	0,60	0,16	0,30	1,06
benzo(a)pyreen	5,41	0,01	0,28	0,12	0,27	1,07
dibenz(ah)antraceen	0,22	0,07	0,10	0,18	0,11	0,28
benzo(ghi)peryleen	3,96	0,18	0,24	0,06	0,08	0,85
indeno(123cd)pyreen	1,10	0,27	0,30	0,06	0,09	1,06
benzo(e)pyreen	< 0,01	0,47	0,31	< 0,01	< 0,01	1,17
coroneen	6,80	0,23	0,17	< 0,01	< 0,01	0,93

De oorspronkelijke PAK-gehalten ( $t = 0$ ) zijn bepaald aan de hand van de individuele PAK-gehalten van het recente monster (HK *Quercus* experiment) en de coroneengehalten (zie 3.2.1). Dit was echter niet mogelijk voor de beide monsters uit Flögel, aangezien daarvan de coroneengehalten onder de detectiegrens liggen. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Oorspronkelijke PAK-gehalten berekend aan de hand van de coroneengehalten en de procentuele afname ten opzichte van het recente monster.

PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )	Spelderholt 3 MAV		Wehl meiler 1	
	oorspronkelijk	afname (%)*	oorspronkelijk	afname (%)*
naftaleen	10,49	-20,2	7,75	21,0
acenaftyleen	0,59	89,8	0,44	n.v.t.
acenaftteen	0,78	19,0	0,58	73,9
fluoreen	1,79	74,2	1,32	91,7
fenantreen	5,85	63,8	4,33	-6,8
antraceen	0,83	92,8	0,61	n.v.t.
fluoranteen	1,07	-204,1	0,79	-77,2
pyreen	1,56	45,0	1,16	31,6
benzo(a)antraceen	0,26	15,9	0,19	-75,9
chryseen	0,30	-484,5	0,22	-439,4
benzo(b+k)fluoranteen	0,07	-977,6	0,05	-1021,5
benzo(a)pyreen	0,18	94,5	0,14	-107,0
dibenz(ah)antraceen	0,01	-840,7	0,01	-1718,2
benzo(ghi)peryleen	0,13	-34,4	0,10	-142,4
indeno(123cd)pyreen	0,04	-625,7	0,03	-990,9
benzo(e)pyreen	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
coroneen	0,23	0	0,17	0

\* een negatieve afname is een toename

Om toch de oorspronkelijke PAK-gehalten voor de beide monsters uit Flögel te achterhalen, zijn alle oorspronkelijke PAK-gehalten ook berekend aan de hand van de benzo(a)pyreen-gehalten in plaats van de coroneengehalten (zie 3.2.1). Benzo(a)pyreen is namelijk ook een zeer recalcitrante PAK en zou in eerste instantie al worden gebruikt voor het berekenen van de oorspronkelijke PAK-gehalten. De resultaten zijn weergegeven in de tabellen 4 en 5.

Wat als eerste opvalt aan de resultaten uit de tabellen 3, 4 en 5 is dat er een groot aantal negatieve waarden is bij de berekende procentuele afnamen van de individuele PAK-verbindingen ten opzichte van het recente monster. Dit zou betekenen dat het gehalte van de desbetreffende PAK relatief gezien in de tijd is toegenomen in plaats van afgenomen. Een mogelijkheid is dat er sprake is van contaminatie. Dit zou dan echter betekenen dat alle monsters gecontamineerd zijn en niet alleen met de lichtere, maar ook met de zwaardere, immobielere PAK. Aangezien dit niet het geval is, is het veel aannemelijker dat er een afwijking van de coroneen- en benzo(a)pyreenwaarden is bij het recente monster of bij de archeologische monsters. Een afwijking in één van deze waarden heeft een afwijking in alle daarmee berekende gehalten tot gevolg (zie de tabellen 2 tot en met 4).

Tabel 4. Oorspronkelijke PAK-gehalten berekend aan de hand van de benzo(a)pyreengehalten en de procentuele afname ten opzichte van het recente monster (1).

PAK-vorm (µg/kgds)	Spelderholt 3 MAV		Wehl meiler 1	
	oorspronkelijk	afname (%)*	oorspronkelijk	afname (%)*
naftaleen	0,573	-2099	16,04	61,9
acenaftyleen	0,032	-86,6	0,901	n.v.t.
acenaftteen	0,043	-1382	1,190	n.v.t.
fluoreen	0,098	-371,3	2,733	96,0
fenantreen	0,320	-563	8,954	48,4
antraceen	0,045	-32,5	1,268	n.v.t.
fluoranteen	0,058	-5464	1,635	14,4
pyreen	0,085	-907,1	2,391	67,0
benzo(a)antraceen	0,014	-1440	0,400	15,0
chryseen	0,016	-10596	0,453	-160,6
benzo(b+k)fluoranteen	0,004	-19619	0,111	-441,7
benzo(a)pyreen	0,010	0	0,280	0
dibenz(ah)antraceen	0,007	-2359	0,205	-17,1
benzo(ghi)peryleen	0,002	-13179	0,057	-426,9
indeno(123cd)pyreen	0,000	-17114	0,011	-778,2
benzo(e)pyreen	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
coroneen	0,013	-1730	0,352	51,7

\* een negatieve afname is een toename

Tabel 5. Oorspronkelijke PAK-gehalten berekend aan de hand van de benzo(a)pyreengehalten en de procentuele afname ten opzichte van het recente monster (2).

PAK-vorm (µg/kgds)	Flögeln 4918		Flögeln 653	
	oorspronkelijk	afname (%)*	oorspronkelijk	afname (%)*
naftaleen	6,876	-51,2	15,47	-272,3
acenaftyleen	0,386	14,5	0,868	-85,4
acenaftteen	0,510	25,5	1,148	-697,1
fluoreen	1,171	-194,6	2,635	-84,8
fenantreen	3,837	-194,5	8,634	-36,7
antraceen	0,543	n.v.t.	1,223	n.v.t.
fluoranteen	0,701	-128,3	1,577	-34,4
pyreen	1,025	42,4	2,306	61,0
benzo(a)antraceen	0,171	41,7	0,386	79,3
chryseen	0,194	-260,7	0,437	-12,2
benzo(b+k)fluoranteen	0,047	-237,1	0,107	-180,9
benzo(a)pyreen	0,120	0	0,270	0
dibenz(ah)antraceen	0,088	31,7	0,198	59,5
benzo(ghi)peryleen	0,024	-145,9	0,055	-63,9
indeno(123cd)pyreen	0,005	-3589	0,011	-901,9
benzo(e)pyreen	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
coroneen	0,151	n.v.t.	0,339	n.v.t.

\* een negatieve afname is een toename

Wanneer de gemeten gehalten aan coroneen en benzo(a)pyreen van het HK *Quercus* experiment in de buurt van de gehalten van de archeologische monsters zouden hebben gelegen, zouden er (bijna) geen negatieve afnamen (toenamen) zijn geweest. Daarom zijn de afnamen van de ratio's van de individuele PAK-verbindingen ten opzichte van een nauw verwante PAK-verbinding, die relatief gelijke fysische en chemische eigenschappen heeft (bijvoorbeeld Fen/Ant in plaats van Fen/Cor) [Gschwend en Hites, 1981], alsmede ten opzichte van dezelfde ratio's van het recente monster berekend (zie 3.2.1). Op deze manier zijn de berekende gehalten niet meer afhankelijk van één PAK-verbinding (coroneen of benzo(a)pyreen), waardoor er een meer

betrouwbare uitspraak over het gedrag van de individuele PAK-verbindingen kan worden gedaan. Door de relatieve gelijkenis worden ratio-afwijkingen ten gevolge van de individuele analyse ook geminimaliseerd. Een uitzondering hierop is de Flu/Pyr-ratio. Deze is gekozen in plaats van de Flu/Fla-ratio, omdat dit een bekende ratio is voor PAK-vorming [Gschwend en Hites, 1981; Zwart, 1995]. De berekende ratio's en afnamen zijn weergegeven in de tabellen 6 en 7.

Tabel 6. Ratio's van de individuele PAK-verbindingen ten opzichte van een nauw verwante PAK-verbinding.

ratio's	HK <i>Quercus</i> experiment	Spelderholt 3 MAV	Wehl meiler 1	Flögel 4918	Flögel 653
Naf/Acte	13,5	20,0	40,8	27,4	6,30
Acty/Acte	0,76	0,10	n.v.t.	0,87	0,18
Acte/Flu	0,44	1,37	1,36	0,29	1,88
Flu/Pyr	1,14	0,53	0,14	5,85	5,41
Fen/Ant	7,06	35,3	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Ant/BaA	3,17	0,27	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Fla/b+k	14,8	4,17	2,33	10,0	7,07
Pyr/BaP	8,54	86,0	2,82	4,92	3,33
BaA/Chry	0,88	0,13	0,29	0,14	0,16
Chry/BaP	1,62	173	4,21	5,83	1,81
B+k/123cd	1,95	2,89	2,00	2,67	3,33
BaP/Cor	0,80	0,04	1,65	n.v.t.	n.v.t.
DahA/BaP	0,04	7,00	0,36	1,50	0,41
BghiPe/Cor	0,58	0,78	1,41	n.v.t.	n.v.t.
123cd/BaP	0,20	27,0	1,07	0,50	0,33
BeP/BaP	n.v.t.	47,0	1,11	n.v.t.	n.v.t.
Cor/Cor	1	1	1	1	1

Tabel 7. Procentuele afname van de ratio's van de individuele PAK-verbindingen ten opzichte van het recente monster.

ratio's	Spelderholt 3 MAV	Wehl meiler 1	Flögel 4918	Flögel 653
	afname (%)*	afname (%)*	afname (%)*	afname (%)*
Naf/Acte	-48,4	-203	-103	53,3
Acty/Acte	87,4	n.v.t.	-14,8	76,7
Acte/Flu	-214	-213	33,9	-331
Flu/Pyr	53,2	87,8	-412	-374
Fen/Ant	-400	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Ant/BaA	91,4	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Fla/b+k	71,8	84,2	32,3	52,1
Pyr/BaP	-907	67,0	42,4	61,0
BaA/Chry	85,6	67,4	83,8	81,5
Chry/BaP	-10596	-161	-261	-12,2
B+k/123cd	-48,5	-2,80	-37,1	-71,3
BaP/Cor	94,5	-107	n.v.t.	n.v.t.
DahA/BaP	-17113	-778	-3589	-902
BghiPe/Cor	-34,4	-142	n.v.t.	n.v.t.
123cd/BaP	-13179	-427	-145,9	-63,9
BeP/BaP	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Cor/Cor	0	0	0	0

\* een negatieve afname is een toename

Uit de resultaten van tabel 7, valt af te lezen dat van sommige ratio's de PAK in de teller in de tijd relatief gezien is toegenomen ten opzichte van de PAK in de noemer van de ratio (negatieve afname). Dit zou betekenen dat de 'teller-PAK' persistenter is dan de 'noemer-PAK'. Bij andere ratio's is dit juist weer andersom (positieve afname). Dit is niet consequent per ratio. Dezelfde

ratio is bij het ene monster in de tijd toegenomen, maar bij een ander monster juist weer afgenomen. Het is echter zeer onwaarschijnlijk dat van twee individuele PAK-verbindingen onder dezelfde omstandigheden er één de ene keer persistenter is dan de ander en dat die eigenschap een andere keer omgekeerd is.

Voor de in tabel 3, 4, 5 en 7 gevonden waarden zijn toch een aantal verklaringen mogelijk:

- De omstandigheden, waaronder de monsters op de sites bewaard zijn gebleven, zijn toch niet zo overeenkomstig (aëroob, dekzand) als is aangenomen. Daardoor kunnen verschillen in afbraak zijn opgetreden. Met als gevolg dat de 'fingerprint' niet met dezelfde ratio's is veranderd in de tijd.
- Op de omstandigheden, waaronder de monsters op de sites bewaard zijn gebleven, zijn misschien factoren (neerslag, microbiële activiteit, grondwaterstand) van invloed geweest waarmee geen rekening is gehouden. Ook daardoor kunnen verschillen in afbraak zijn opgetreden. Met als gevolg dat de 'fingerprint' niet met dezelfde ratio's is veranderd in de tijd.
- De omstandigheden (vocht, temperatuur), waaronder de monsters na opgraving uit de archeologische sites zijn bewaard, zijn niet gelijk geweest. Ook daardoor kunnen verschillen in afbraak zijn opgetreden. Met als gevolg dat de 'fingerprint' is veranderd door selectieve afbraak van bepaalde PAK (zie 2.3.2).
- De monsters zijn misschien niet homogeen geweest, waardoor afwijkingen zijn ontstaan.
- Mogelijk is er iets fout gegaan bij de PAK-analyses. Drie van de geselecteerde monsters zijn al eerder geanalyseerd. Deze resultaten zijn in tabel 8 naast de resultaten van de heranalyse gezet. De PAK-gehalten (van de tijdens de eerste analyse boven de detectiegrens gedetecteerde PAK) zouden bij beide analyses hetzelfde moeten zijn. Zoals uit tabel 8 blijkt is dit echter niet het geval.
- Bij de tweede analyse is veel meer monster gebruikt. Indien de monsters niet homogeen zijn geweest, zoals is aangenomen, kan dat een verklaring zijn voor de afwijkingen.

Tabel 8. Analyseresultaten (1) en heranalyseresultaten (2) van drie van de geselecteerde monsters.

PAK-vorm (µg/kgds)	HK <i>Quercus</i> experiment		Spelderholt 3 MAV		Wehl meiler 1	
	1	2	1	2	1	2
naftaleen	120	310	150	12,6	110	6,12
acenaftyleen	4	17,4	25	0,06	15	< 0,01
acenaftteen	2	23,0	60	0,63	3	0,15
fluoreen	4	52,8	29	0,46	22	0,11
fenantreen	32	173	66	2,12	64	4,62
antraceen	3	24,5	16	0,06	8	< 0,01
fluoranteen	5	31,6	7	3,25	8	1,40
pyreen	4	46,2	3	0,86	2	0,79
benzo(a)antraceen	< 1	7,73	< 1	0,22	< 1	0,34
chryseen	1	8,75	2	1,73	2	1,18
benzo(b+k)fluoranteen	< 1	2,14	2	0,78	2	0,60
benzo(a)pyreen	< 1	5,41	< 1	0,01	< 1	0,28
dibenz(ah)antraceen	< 1	3,96	< 1	0,18	< 1	0,24
benzo(ghi)peryleen	< 1	1,10	< 1	0,27	< 1	0,30
indeno(123cd)pyreen	< 1	0,22	< 1	0,07	< 1	0,10
benzo(e)pyreen	n.v.t.	< 0,01	n.v.t.	0,47	n.v.t.	0,31
coroneen	n.v.t.	6,80	n.v.t.	0,23	n.v.t.	0,17

Er kan om eerder genoemde redenen geen eenduidige uitspraak worden gedaan over de afname van de gehalten van de individuele PAK-verbindingen in de tijd aan de hand van de 'fingerprint' van de monsters. Daarom zijn de procentuele absolute afnamen van de PAK-gehal-

ten ten opzichte van het recente monster berekend (zie 3.2.1). De resultaten hiervan zijn weer-gegeven in tabel 9. Bij deze berekening wordt ervan uitgegaan dat er in de archeologische mon-sters oorspronkelijk evenveel ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ ) van de individuele PAK-verbindingen is gevormd als bij het HK *Quercus* experiment. In dat geval blijkt dat van de meeste PAK-verbindingen in de loop van de tijd meer dan 90 % is afgebroken of uitgespoeld. Dit geldt niet alleen voor de lichtere, maar ook voor de zwaardere PAK, die persistenter zijn. Dit betekent dat, wanneer er maar ge-noeg tijd verstrijkt, ook de zwaardere PAK voor het grootste deel uit de bodem verdwijnen.

Tabel 9. Procentuele absolute afname van de PAK-gehalten ten opzichte van het recente mon-ster.

PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )	Spelderholt 3 MAV	Wehl meiler 1	Flögel 4918	Flögel 653
	afname (%)	afname (%)	afname (%)	afname (%)
naftaleen	95,9	98,0	96,6	81,4
acenaftyleen	99,7	n.v.t.	98,1	90,7
acenaftaan	97,3	99,3	98,3	60,2
fluoreen	99,1	99,8	93,5	90,8
fenantreen	98,8	97,3	93,5	93,2
antraceen	99,8	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
fluoranteen	89,7	95,6	94,9	93,3
pyreen	98,1	98,3	98,7	98,1
benzo(a)antraceen	97,2	95,6	98,7	99,0
chryseen	80,2	86,5	92,0	94,4
benzo(b+k)fluoranteen	63,6	72,0	92,5	86,0
benzo(a)pyreen	99,8	94,8	97,8	95,0
dibenz(ah)antraceen	95,5	93,9	98,5	98,0
benzo(ghi)peryleen	75,5	72,7	94,5	91,8
indeno(123cd)pyreen	68,2	54,5	18,2	50,0
benzo(e)pyreen	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
coroneen	96,6	97,5	n.v.t.	n.v.t.

De resterende gehalten aan PAK bevinden zich na 900 (Flögel 4918) tot 1650 jaar (Wehl meiler 1) nog steeds op een detecteerbaar niveau. Dit kan, zoals eerder is vermeld, een aanwij-zing zijn dat een deel van de individuele PAK-verbindingen inderdaad op den duur 'irreversibel' wordt geabsorbeerd aan de gronddeeltjes ('bound residues'). Deze resten (100 % - afname) zijn in de figuren 2, 3 en 4 uitgezet tegen de gemiddelde oudheden van de archeologische monsters, zoals is weergegeven in tabel 10. In deze figuren zijn acenaftyleen, antraceen, benzo(e)pyreen en coroneen niet uitgezet, omdat er van deze PAK bij één of meerdere monsters een waarde mist. Wat opvalt aan figuur 4 zijn de hoge restpercentages van indeno(123cd)pyreen. Dit zou be-tekennen dat niet coroneen, maar indeno(123cd)pyreen de meest recalcitrante PAK is van de onderzochte PAK. Dit lijkt in mindere mate ook voor benzo(b+k)fluoranteen en benzo(ghi)pery-leen het geval te zijn. Verder valt uit deze figuren af te leiden dat er geen verband is tussen de toename van de oudheid (van 900 naar 1650 jaar) en de restpercentages. Hetgeen nogmaals een aanwijzing kan zijn voor 'bound residues'. Anders zou een daling van de restpercentages in de tijd worden verwacht.

Tabel 10. Datering en oudheid van de vijf geselecteerde sites.

site	datering	oudheid (j)	oudheid gemiddeld (j)
HK <i>Quercus</i> experiment	recent	0	0
Flögel 4918	1000 - 1200	800 - 1000	900
Spelderholt 3 MAV	800 - 900	1100 - 1200	1150
Flögel 653	300 - 500	1500 - 1700	1600
Wehl meiler 1	300 - 400	1600 - 1700	1650

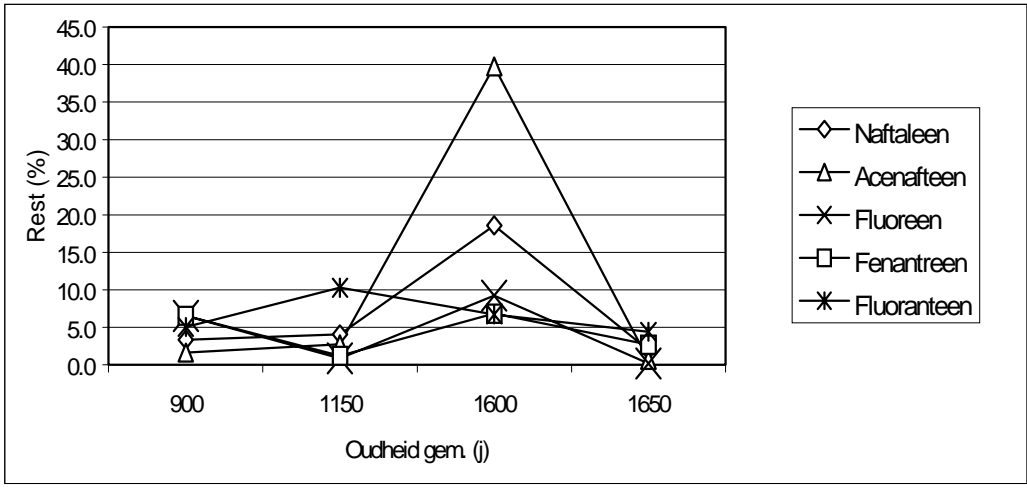


Fig. 2. Restpercentage versus de oudheid (1).

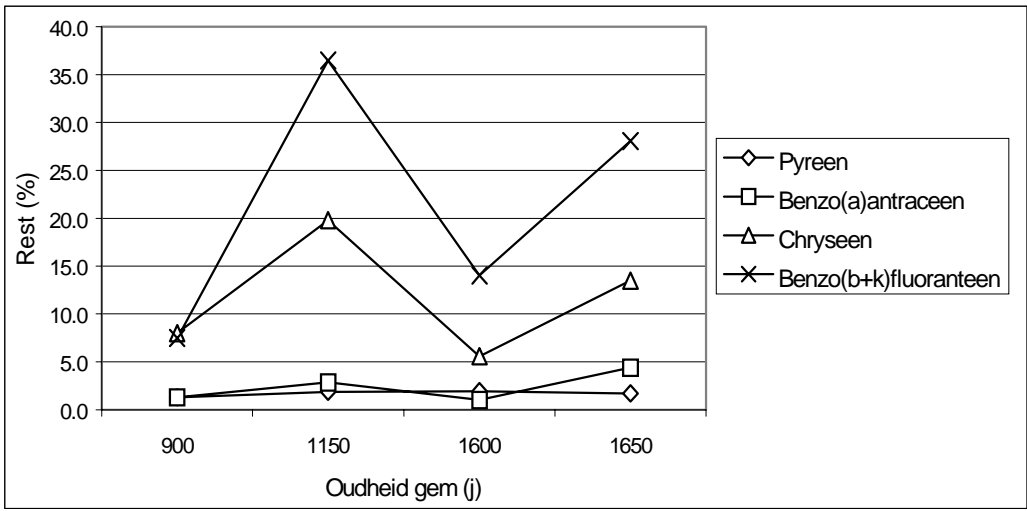


Fig. 3. Restpercentage versus de oudheid (2).

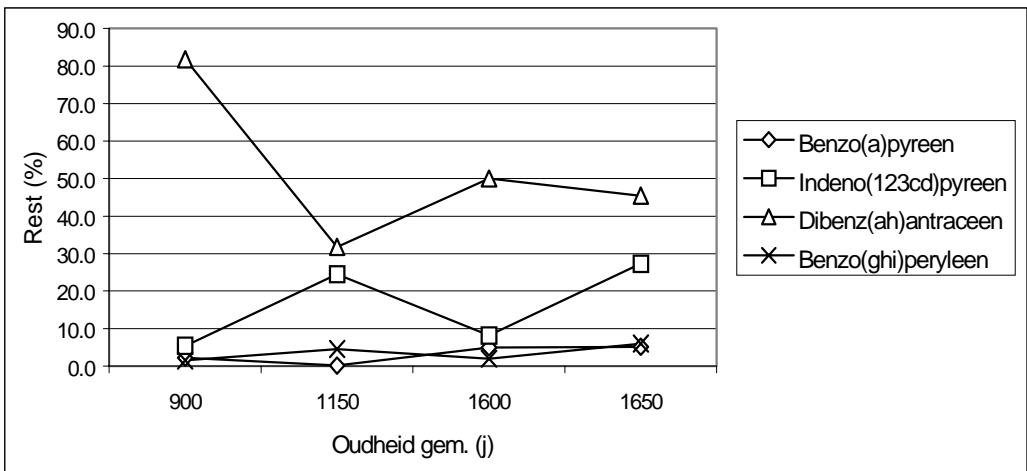


Fig. 4. Restpercentage versus de oudheid (3).

### 4.3 Bepaling van de organische stofgehalten

De gemeten percentages organische stof van de vijf geselecteerde monsters worden vermeld in tabel 11 en grafisch weergegeven in figuur 5. Wat opvalt is het veel lagere percentage van het monster uit Wehl meiler 1. Wellicht is bij deze meiler het verkolingsproces langer doorgegaan, waardoor er meer elementair koolstof is gevormd en er relatief gezien minder organische stof is. Dit monster heeft echter met betrekking tot PAK geen afwijkende waarden ten opzichte van de andere monsters (zie de tabellen 2 tot en met 9). Het kan wel een verklaring zijn voor de grotere relatieve restpercentages van de zwaardere PAK (zie fig. 3 en 4). Zoals vermeld, is er geen verband tussen de toename van de oudheid (van 900 naar 1650 jaar) en de restpercentages van de PAK (zie 4.2). Om dezelfde redenen is het daarom ook niet mogelijk een verband te leggen tussen de organische stofgehalten en de PAK-gehalten.

Tabel 11. Gemeten percentages organische stof van de vijf geselecteerde monsters.

monster	organische stof (%)
HK <i>Quercus</i> experiment	99
Spelderholt 3 MAV	86
Wehl meiler 1	40
Flögeln 653	93
Flögeln 4918	92

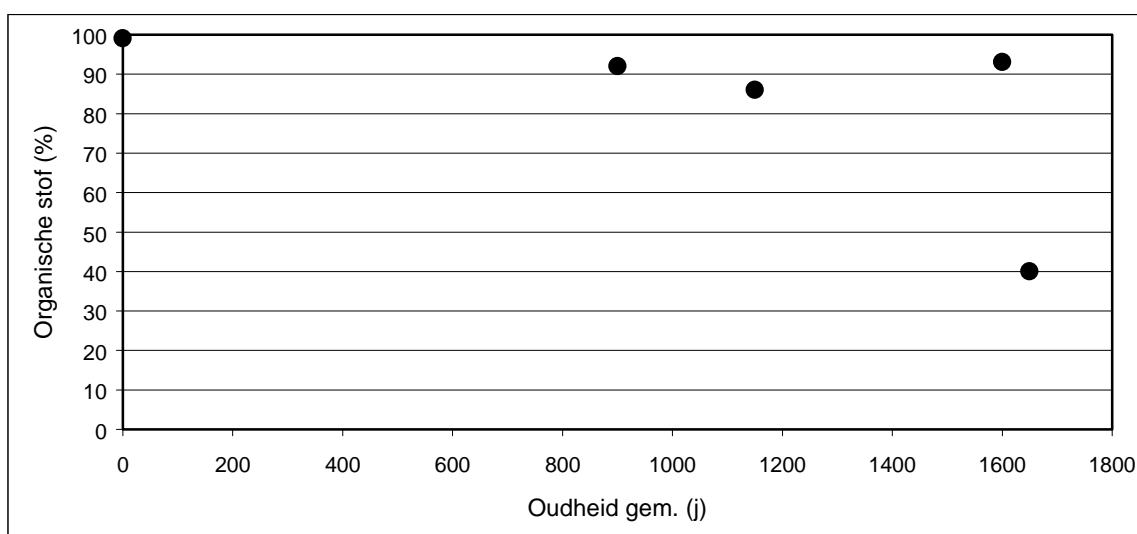


Fig. 5. Percentages organische stof versus de oudheid.

### 4.4 Bepaling van de achtergrondwaarden van PAK

De natuurlijke achtergrondwaarden zijn bepaald door de analyse van het veenmonster uit Flevo-land. De gevonden waarden zijn weergegeven in tabel 2. Wat opvalt in deze tabel is dat de gehalten van de individuele PAK-verbindingen in het veenmonster in de meeste gevallen hoger zijn dan de gehalten van dezelfde individuele PAK-verbindingen in de archeologische monsters. Dit kan een aantal verklaringen hebben:

- De PAK-gehalten in de archeologische monsters zijn lager dan de natuurlijke achtergrondwaarden van de PAK. Er kan echter worden aangenomen, naar aanleiding van het HK *Quercus* experiment, dat de PAK-gehalten bij het ontstaan van de houtskool hoger zijn geweest



dan de gemeten veenwaarden. Het is onwaarschijnlijk dat deze gehalten in de loop der tijd tot onder de natuurlijke achtergrondwaarden zijn gedaald.

- Het veenmonster was toch gecontamineerd. Dit kan tijdens de monsternamen zijn gebeurd. Er kan ook tijdens de vorming van het geanalyseerde veen een (veen)brand hebben gewoed, waardoor er PAK in het veen zijn gekomen.
- De gemeten gehalten kunnen natuurlijke achtergrondwaarden zijn, die specifiek zijn voor venen en de gehalten voor minerale bodems zijn lager.
- Mogelijk is er iets fout gegaan bij de PAK-analyses (zie 4.2).

Het is dus aannemelijk dat de gemeten waarden niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn van PAK.

#### 4.5 In- en uitspoeling van PAK

De analyseresultaten van de in- en uitspoelingsmonsters uit de tabellen 12 en 13 zijn uitgezet in de figuren 6 tot en met 8. Hierbij moet eerst worden opgemerkt dat de meiler zich onder de cultuurlaag bevindt (49 en 53 cm, zie tabel A3 in bijlage A) op zo'n 56 cm diepte. Boven de cultuurlaag is zand (14, 26 en 39 cm) en onder de meiler ligt een stuwwal (62 en 71 cm). Uit de tabellen en de figuren blijkt dat er in de bovenste laag (14 cm) een verrijking is van (antropogene) PAK. Deze PAK zijn waarschijnlijk met atmosferische depositie op de humuslaag gekomen, om vervolgens gebonden aan het afgebroken organisch materiaal in de bovenste laag terecht te komen. De gehalten van de zwaardere PAK zijn in de twee daaronder gelegen lagen beduidend lager. Dat is niet of minder het geval met de lichtere PAK (zie fig. 6). De lichtere PAK zijn mobiel door hun lagere  $K_{ow}$ -waarden en kunnen daardoor makkelijker inspoelen. Boven in de cultuurlaag is hun gehalte veel hoger. Dit kan het gevolg zijn van accumulatie van ingespoelde PAK of van menselijke activiteiten ten tijde van de cultuurlaag. De cultuurlaag is, voordat deze met sediment werd bedekt, gedeeltelijk weggewaaid en verwaaid (zie 4.6). De cultuurlaag in de meiler (die daarvoor een gat in de cultuurlaag was) hoort daar dus niet thuis, maar is de meiler ingewaaid. Alleen het onderste gedeelte van de cultuurlaag in de meiler kan origineel zijn, indien er nog cultuurlaag is gevormd nadat de meiler buiten gebruik is gesteld. De hoge PAK-gehalten boven in de cultuurlaag kunnen dus afkomstig zijn van antropogene bronnen in de buurt van de meiler ten tijde van de cultuurlaag. Aangezien het hele toenmalige ijzerproductieproces zich in de buurt van de meiler heeft afgespeeld, is het waarschijnlijker dat de PAK daar vandaan komen dan dat de lichtere PAK alleen in het bovenste gedeelte van de cultuurlaag sterk zijn geaccumuleerd.

Een uitzondering hierop is naftaleen, die onder in de cultuurlaag zelfs een hoger gehalte heeft. Een goede verklaring hiervoor is het feit dat naftaleen de lichtste en mobielste van alle PAK is. Daardoor spoelt naftaleen het beste uit en kan dus langzamerhand dieper de cultuurlaag in migreren. Als gevolg daarvan kan de houtskool in de meiler verrijkt zijn met naftaleen, maar het lijkt onwaarschijnlijk dat dit met de andere PAK-vormen het geval is. Hun gehalte in de meiler is bovendien bij sommige PAK-vormen hoger en bij andere lager dan het gehalte onder in de cultuurlaag. Dit is niet het beeld dat men verwacht te zien wanneer er sprake is van inspoeling. Een goed voorbeeld hierbij is coroneen, waarvan in de meiler een veel hoger gehalte wordt gemeten dan in de andere lagen (zie tabel 13). Dit bevestigt bovendien dat de in de meiler gemeten gehalten niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn. De zwaardere PAK lijken licht geaccumuleerd te zijn in de laatste laag (71 cm), terwijl dit niet het geval is in de laag daarboven (62 cm). Hier is op het moment geen verklaring voor.

Tabel 12. Analyseresultaten van de in- en uitspoelingsmonsters (1).

diepte (cm)	PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )								
	Naf	Acty	Acte	Flu	Fen	Ant	Fla	Pyr	BaA
14	2,95	0,31	0,54	0,93	2,87	0,47	5,01	4,72	2,48
26	2,25	0,12	0,29	0,48	1,61	0,30	1,98	1,54	0,53
39	2,52	0,15	0,54	0,62	2,46	0,65	2,70	1,92	0,29
49	11,9	0,91	24,2	21,0	38,5	6,38	4,62	2,67	0,21
53	14,6	0,86	0,49	1,02	1,68	0,32	0,92	0,78	0,30
56	12,6	0,06	0,63	0,46	2,12	0,06	3,25	0,86	0,22
62	0,24	3,36	1,57	3,66	3,95	0,45	0,28	0,42	0,09
71	2,28	0,12	0,49	0,68	1,68	0,62	1,95	1,60	0,73

Tabel 13. Analyseresultaten van de in- en uitspoelingsmonsters (2).

diepte (cm)	PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )							
	Chry	b+k	BaP	DahA	123cd	BghiPe	BeP	Cor
14	4,47	4,35	4,42	1,25	3,01	3,59	3,80	0,01
26	0,88	0,94	0,91	0,26	0,70	0,94	0,84	0,01
39	0,47	0,45	0,48	0,12	0,36	0,50	0,39	0,02
49	0,27	0,15	0,16	0,05	0,09	0,12	0,24	-
53	0,36	0,27	0,31	0,10	0,15	0,20	0,21	0,01
56	1,73	0,78	0,01	0,07	0,27	0,18	0,47	0,23
62	0,16	0,12	0,09	0,03	0,06	0,07	0,08	0,02
71	0,88	0,55	0,70	0,16	0,28	0,33	0,40	0,01

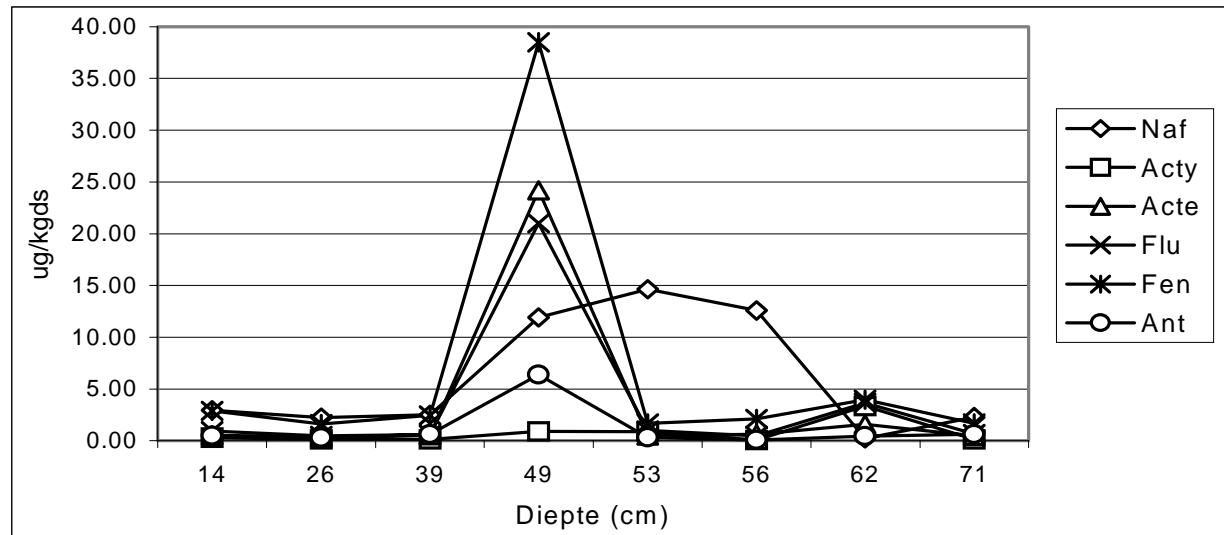


Fig. 6. PAK-gehalten versus de diepte (1).

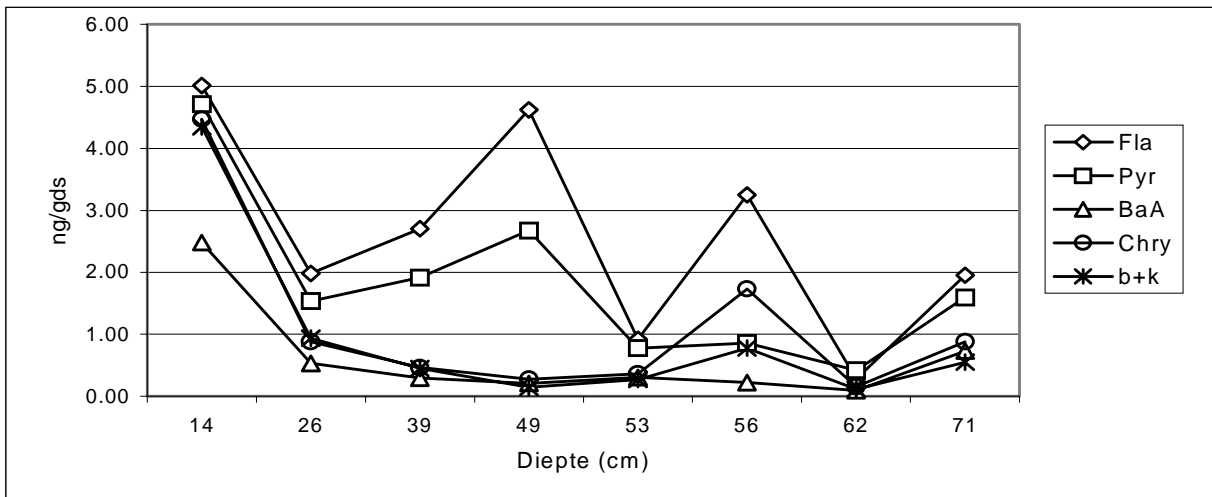


Fig. 7. PAK-gehalten versus de diepte (2).

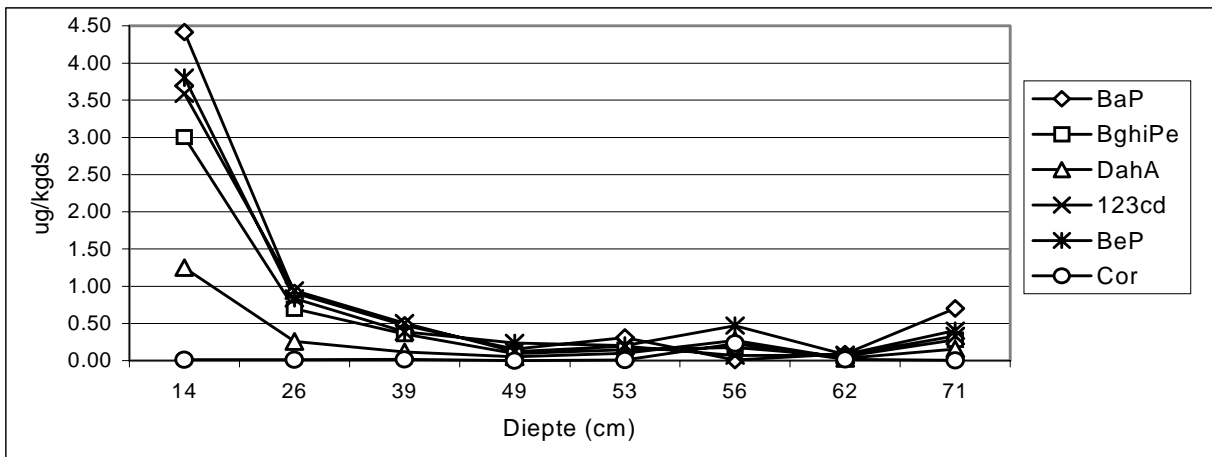


Fig. 8. PAK-gehalten versus de diepte (3).

#### 4.6 Macro-distributie van PAK

Figuur 9 is een schematische weergave van de site Spelderholt. Hierop zijn de meiler en de monsternamenpunten (zie tabel A4 in bijlage A) aangegeven. Zoals te zien is in figuur 9 liggen de punten 3M1C en 5M1C in de richting van de slakkenhoop. Contaminatie vanuit deze hoop kan voor de verhoging van de PAK-gehalten bij toenemende afstand tot de meiler hebben gezorgd (zie tabel 14). Dit is tegenstelling tot de monsters 3M2C en 5M2C, waarbij zoals verwacht de gehalten afnemen bij toenemende afstand. De cultuurlaag (zie fig. 9) bevindt zich grofweg slechts aan één kant van de meiler. Aan de andere kant is deze weggewaaid. Dit is tijdens of vlak na de vorming van de cultuurlaag gebeurd. Het gedeelte van de laag dat nog wel aanwezig is, is natuurlijk aan dezelfde wind onderhevig geweest. Er kan dus cultuurlaag van elders in de omgeving van de meiler terechtgekomen zijn. Aangezien in de directe omgeving van de meiler het gehele ijzerproductieproces heeft plaatsgevonden, kan er ook PAK-gecontamineerde cultuurlaag van nabij de slakkenhoop of de ovens de macro-distributiemonsters van de meiler hebben gecontamineerd. Dit kan een andere verklaring zijn voor de verhoging van de PAK-gehalten bij toenemende afstand tot de meiler in richting 1. Tevens kan het een verklaring zijn voor de PAK-gehalten die bij een aantal van de individuele PAK-verbindingen van de macro-distributiemonsters hoger zijn dan de gehalten van de meiler zelf. Deze zijn ter vergelijking in tabel 14 erbij gezet (Spelderholt).

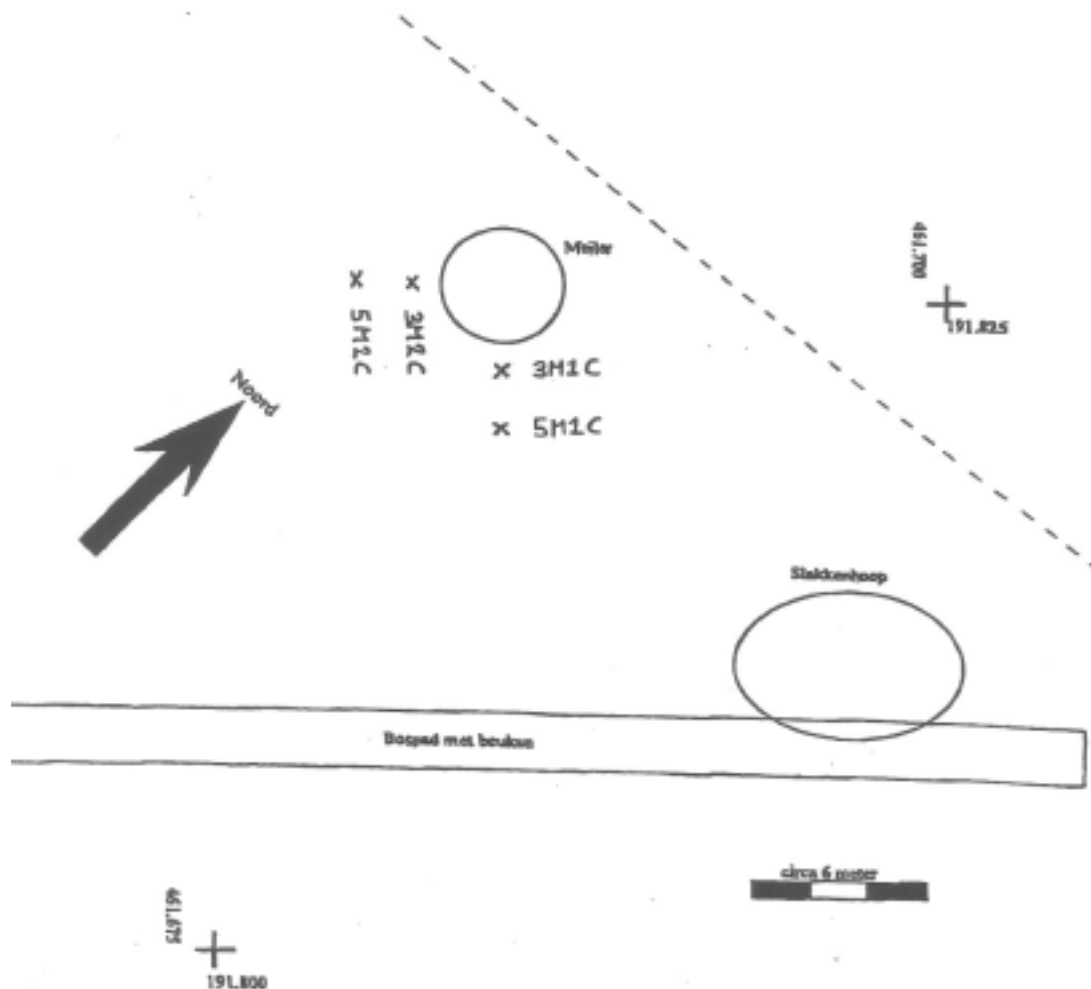


Fig. 9. Schematische weergave van de site Spelderholt. De stippellijn geeft grofweg de grens aan waarboven de cultuurlaag is weggewaaid.

Tabel 14. Analyseresultaten van de macrodistributiemonsters.

PAK-vorm ( $\mu\text{g}/\text{kgds}$ )	3M1C	5M1C	3M2C	5M2C	Spelderholt
naftaleen	1,928	1,866	18,241	2,761	12,6
acenaftyleen	0,079	0,163	1,384	0,41	0,06
acenaftteen	0,888	1,019	11,24	0,615	0,63
fluoreen	0,935	0,817	3,795	1,324	0,46
fenantreen	1,922	1,827	4,232	2,938	21,2
antraceen	0,267	0,399	1,093	0,771	0,06
fluoranteen	1,136	2,725	1,072	1,16	3,25
pyreen	0,797	2,388	0,699	1,129	0,86
benzo(a)antraceen	0,144	1,098	0,183	0,362	0,22
chryseen	0,251	1,962	0,377	0,527	1,73
benzo(b+k)fluoranteen	0,165	1,689	0,278	0,377	0,78
benzo(a)pyreen	0,147	1,633	0,247	0,427	0,01
indeno(123cd)pyreen	0,11	0,972	0,158	0,218	0,27
dibenz(ah)antraceen	0,058	0,383	0,08	0,112	0,07
benzo(ghi)peryleen	0,149	1,159	0,193	0,255	0,18
benzo(e)pyreen	0,145	1,252	5,479	0,501	0,47
coroneen	0,014	n.d.	0,004	0,01	0,23

n.d. niet gedetecteerd

## HOOFDSTUK 5

### CONCLUSIES

#### 5.1 PAK-gehalten van de archeologische monsters

De archeologische monsters in dit onderzoek bestrijken een tijdspanne van 300 tot 6000 jaar. De monsters bestaan uit verschillende materialen en zijn in de sites onder verschillende omstandigheden bewaard gebleven. Bij al deze monsters zijn, ondanks de verschillen, nog steeds detecteerbare gehalten PAK aangetroffen. De bulk van de PAK is in de loop van de tijd afgebroken, maar er zijn nog wel resten. De restpercentages zijn voor de meeste PAK-vormen van de vijf geselecteerde sites minder dan 10 % van de oorspronkelijke gehalten. Hierbij is aangenomen dat de oorspronkelijke gehalten gelijk zijn aan de gehalten van het recente monster (HK *Quercus* experiment). Een uitzondering hierop is indeno(123cd)pyreen met hoge restpercentages. Dit zou betekenen dat niet coroneen, maar indeno(123cd)pyreen de meest recalcitrante PAK is van de onderzochte PAK. Dit lijkt in mindere mate ook voor benzo(b+k)fluoranteen en benzo(ghi)peryleen het geval te zijn.

De resten lijken het bestaan van de zogenaamde 'bound residues' te bevestigen. Bij de geselecteerde monsters blijft verdere afname in de tijd uit. Dit zou betekenen dat een klein deel van de aangenomen oorspronkelijke PAK na verloop van tijd, onder normale bodemomstandigheden, irriversibel aan de bodemdeeltjes is geabsorbeerd. Zij spoelen dan niet meer uit en zijn dus ook niet meer biobeschikbaar. Dit is ook het geval voor de lichtere PAK die minder hydrofoob zijn dan de zwaardere PAK en die dus gevoeliger zijn voor uitspoeling en daardoor voor microbiële afbraak.

#### 5.2 Organische stofgehalten

Het organische stofgehalte van het monster Wehl meiler 1 is beduidend lager dan dat van de andere vier geselecteerde monsters. Dit monster heeft echter, met betrekking tot PAK, geen afwijkende waarden ten opzichte van de andere monsters.

Het organische stofgehalte lijkt af te nemen met toenemende oudheid van de monsters. Dit kan echter het toevallige gevolg zijn van de duur van de individuele verkolingsprocessen van de monsters. Het is niet mogelijk een relatie aan te tonen tussen de PAK-gehalten en de organische stofgehalten.

#### 5.3 Achtergrondwaarden van PAK

De natuurlijke achtergrondwaarden zijn bepaald door de analyse van het veenmonster uit Flevoland (3629-3379 BC). De gehalten van de individuele PAK-verbindingen in het veenmonster zijn in de meeste gevallen hoger dan de gehalten van dezelfde individuele PAK-verbindingen in de archeologische monsters. Er kan echter, naar aanleiding van het HK *Quercus* experiment, worden aangenomen dat de PAK-gehalten bij het ontstaan van de houtskool hoger zijn geweest dan de gemeten veenwaarden. Het is echter onwaarschijnlijk dat deze gehalten in de loop der tijd tot onder de natuurlijke achtergrondwaarden zijn gedaald. Bovendien bevestigen de resultaten van de in- en uitspoelingsmonsters (zie 5.4) dat de in de meiler gemeten gehalten niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn.

#### 5.4 **In- en uitspoeling van PAK**

Er bestaat een redelijke kans dat het monster Spelderholt 3 meiler aanleg vlak door inspoeling is verrijkt met naftaleen. Dit komt door de relatief goede mobiliteit van naftaleen. Het is onwaarschijnlijk dat dit voor de andere PAK-vormen ook het geval is. Hun gehalte in de meiler is bij sommige PAK-vormen hoger en bij andere lager dan het gehalte onder in de cultuurlaag. Dit is niet het beeld dat men verwacht te zien wanneer er sprake is van inspoeling. Dit bevestigt bovendien dat de in de meiler gemeten gehalten niet de natuurlijke achtergrondwaarden zijn.

#### 5.5 **Macroductie van PAK**

Doordat de cultuurlaag van de site Spelderholt is verwaaid en gedeeltelijk is weggewaaid, en aangezien in de directe omgeving van de meiler het gehele ijzerproductieproces heeft plaatsgevonden, kan er ook PAK-gecontamineerde cultuurlaag van nabij de slakkenhoop of de ovens de macroductie monsters van de meiler hebben gecontamineerd. Daarom schetsen de analyse-resultaten van deze monsters geen beeld van de macroductie van PAK vanuit de meiler.

### PAK-DISTRIBUTIE OP MICROSCHAAL

Van verschillende monsters is de PAK-distributie op microschaal bepaald. Aan de hand van de ruimtelijke verdeling kan namelijk inzicht worden verkregen in hoeverre de beschikbaarheid van PAK wordt gelimiteerd door fysische insluiting. De analyses zijn uitgevoerd door dr. Bradley van het Georgia Institute of Technology in de Verenigde Staten. Zijn bevindingen zijn hieronder weergegeven, vanzelfsprekend in het Engels.

Microanalysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in archeologic samples derived from iron manufacturing sites using laser desorption mass spectrometry

#### 6.1 Introduction

This report describes an investigation of the occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon ((PAHs) in three charcoal-containing ash deposits. The samples are identified as follows: Spelderholt 3 MAV, Hoge Vaart 35839 (902064-3), and HK *Quercus* experiment. We examined the samples using optical microscopy, and then analyzed them for PAHs using laser desorption mass spectroscopy (LDMS).

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous in the natural terrestrial environment as natural organic components of soils and sediments and as man-made contaminants. They are formed by combustion of carbonaceous material at high temperature or under oxygen-deficient conditions. Although PAHs can be generated by the combustion of wood and biomass burning, anthropogenic sources (industrial combustion processes and automobile exhaust) are by far the more important sources [Neff, 1979]. PAHs are now among the most abundant environmental pollutants on the planet and several of them have been identified or are suspected as carcinogens or mutagens [Searle and Teale, 1990]. During combustion PAHs tend to adsorb onto charcoal and ash or bind or complex to particles in the atmosphere (dust, sea salts etc.) and they can be transported and deposited great distances from their original sources.

The laser-based LDMS technique we used for this study is ideal for detection of low levels of PAHs in charcoal samples, because it is a rapid and effective method for analyzing PAHs in a variety of geological (marine sediments, hydrocarbons) and extraterrestrial samples (e.g. meteorites). Both direct in situ analyses of PAHs in intact samples can be carried out as well as analysis of extracts recovered using wet chemical techniques. Using direct in situ analysis, very small ( $\mu\text{m}$ ) to large (mm) sized grains containing low concentrations (nanomoles) of PAHs can be analyzed without any further sample preparation. The direct in situ analysis method was used to analyze the three samples in this study.

#### 6.2 Experimental procedures

The 'as-received' samples were subjected to preliminary optical examination at magnifications of 1X to 11X using a stereomicroscope and halogen light source (see fig. 10). Several grains of each sample were embedded in epoxy resin and, after the resin blocks had cured and hardened over twenty-four hours, they were polished on successively finer abrasive substrates until highly polished thick-flat cross sections of several grains from each sample were exposed on the surface of the block. The cross sections were examined using reflected light photomacrography at magnifications of 85X and 170X (see fig. 11).

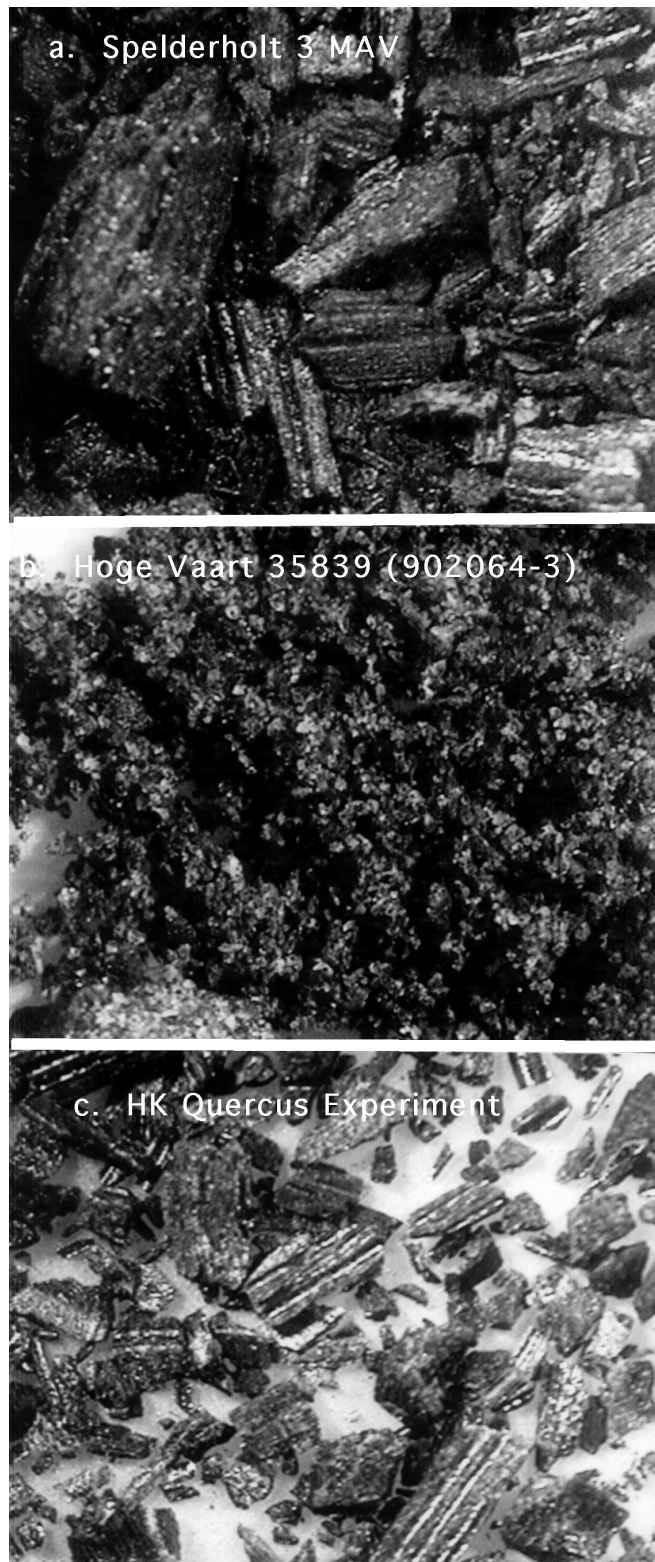


Fig. 10. Reflected light stereomicroscope images of 'as received' samples: (a) Spelderholt 3 MAV, (b) Hoge Vaart 35839 (902064-3), and (c) HK *Quercus* experiment.



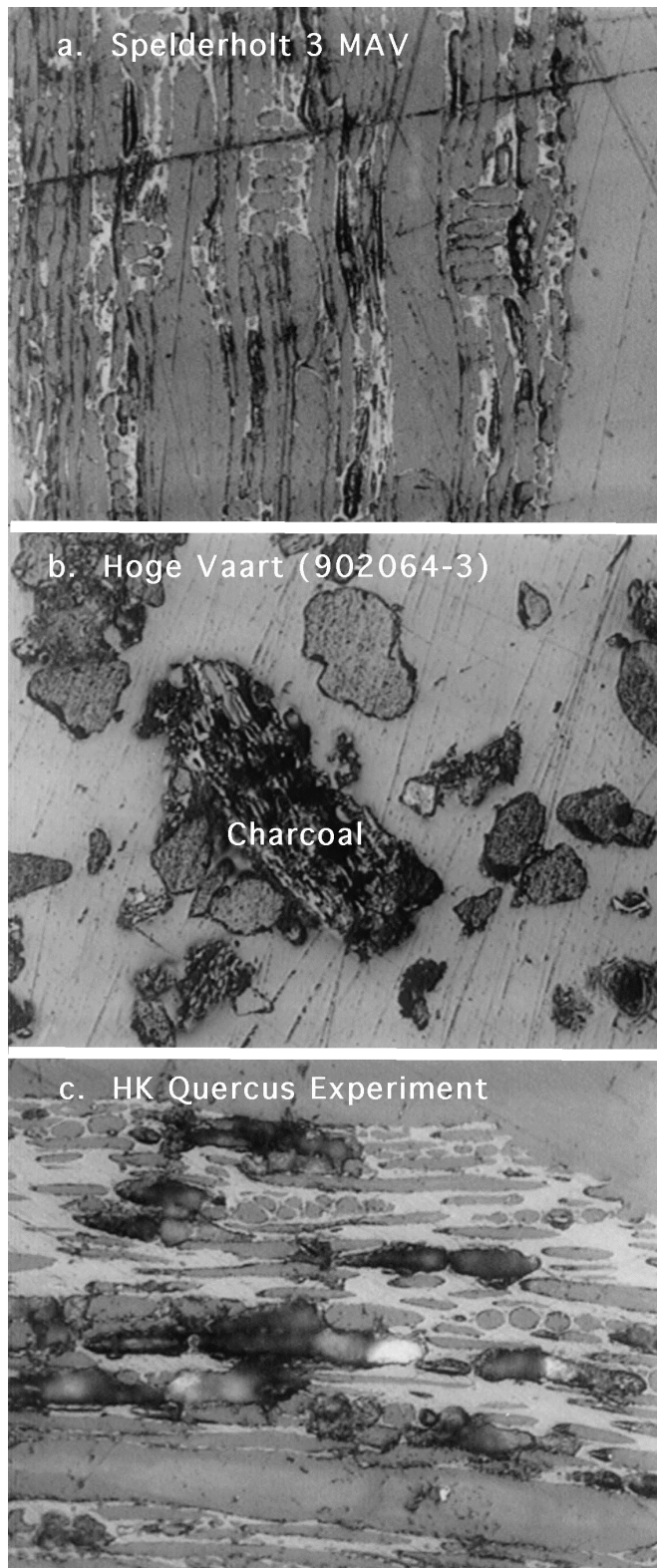


Fig. 11. Reflected light images of polished thick-flat samples: (a) Spelderholt 3 MAV (170X), (b) Hoge Vaart 35839 (902064-3) (85X), and (c) HK *Quercus* experiment (170X). Note the cellular internal microstructure in grains that is typical of wood and coal.

The PAHs were analyzed using a LDMS protocol that has been described in previous studies (e.g. see [Becker, 1999] and references therein). LDMS spectra were collected using a KRATOS (linear) time-of-flight (TOF) instrument. Each sample was placed on a stainless steel disc and transferred into the high vacuum chamber ( $\sim 2 \times 10^{-7}$  -  $2 \times 10^{-8}$  torr). The samples were analyzed in situ by positioning the  $\sim 40$   $\mu\text{m}$  diameter laser spot on the outer surfaces of grains and at the centers of freshly cleaved grains. A pulsed 337-nm ultraviolet nitrogen laser desorbed neutral and ionized molecules ('intact') from the surface of the sample substrate. A schematic of the LDMS setup is shown in appendix E. Mass spectra of positive ions emitted directly in the desorption process are collected by the mass spectrometer at low laser power levels ( $10^{-7}$  W/cm<sup>2</sup>). All (100 to 1000 shot) spectra taken for the samples analyzed in this study were averaged. The very fine spot size of the incident nitrogen laser allowed for detailed analyses of individual particles and a critical assessment of the distribution (heterogeneous vs. homogeneous) and abundances (ppb to ppm levels) of individual PAH compounds. Blanks were run between each sample analysis. A PAH standard (Acustandard from EPA) was used to calibrate the mass distributions of PAHs detected and to estimate the abundances of individual PAH compounds.

### 6.3 Results

Survey spectra obtained from the outside surfaces of individual grains using the  $\sim 40$   $\mu\text{m}$  diameter laser spot are shown in appendix F. The spectra reveal several mass peaks between  $m/z = 100$  and  $m/z = 300$  amu that are identified as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Principle peaks at  $m/z = 128$ , 178, 202, 228, 252 and 278 atomic mass units (amu) are assigned to naphthalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) phenanthrene/anthracene (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>), pyrene/fluoranthene (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), chrysene (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>), benzopyrene/perylene (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) and antanthracene (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>). Also evident are alkylated homologs for each 'parent' PAH, as indicated by the smaller peaks associated with each principle peak (see appendices F and G).

Spelderholt 3 MAV is a relatively uniform assemblage of black charcoal-like material with a fibrous texture characteristic of charcoals pyrolyzed wood or coal, and individual grains range from millimeters to centimeters in size (see fig. 10a). In cross section, grains exhibit internal microstructure consistent with wood, coal, and other biota (see fig. 11a). Spectra obtained from the outer surfaces of grains reveal a high-mass envelope between  $m/z = 298$  and 450 amu that is interpreted as a complex mixture of PAHs with some alkylated side chains (see appendix F). Spectra from the outer surfaces of other grains from Spelderholt 3 MAV show a similar distribution of PAHs between  $m/z = 128$  to 252 amu and a more prominent high-mass envelope (see appendix H). The high-mass envelope appears to vary somewhat in concentration from one grain to another. However, the contribution is minimal to the overall character of the soot, which is dominated by the lower molecular weight naphthalene series.

Several Spelderholt 3 MAV grains were cleaved to expose a fresh interior surface. The spectra display a similar distribution of PAHs in the low-mass range with the naphthalene series being the most pronounced (see appendix I). These PAHs also show a slight increase in concentration, at least for the naphthalene series, in comparison to the outside samples indicating a gradient of increased PAH abundances towards the centers of grains (compare appendices H and I). The high-mass envelope is also apparent in the grain interiors although the concentrations, even when enhanced by a factor of five, are not as prominent. Small peaks indicative of the presence of methylphenanthrene ( $m/z = 192$  amu) and what may be cadalene ( $m/z = 198$  amu) are evident on the spectra (see appendices H and I). These two compounds have been linked to abietic-acid type precursors, an extant biological source material that is found in tree resins and is also found in some bituminous coals [Simoneit et al., 1986].

Hoge Vaart 35839 (902064-3) is physically distinct from the other two samples in that it consists mostly of inorganic sand grains (quartz, feldspar, etc) mixed with black charcoal-like material (see fig. 10b). Furthermore, the grain size is smaller and more uniform than the other two samples ( $\leq 1$  mm) (see fig. 10b). However, the charcoal-like grains in Hoge Vaart 35839 (902064-3) sample also exhibit fibrous textures and internal microstructures consistent with charcoal-like material with a characteristic of charcoals pyrolyzed wood or coal (see fig. 11b).

PAH spectra obtained from this sample are the least complex of the three samples (see appendix J). The lower molecular-weight naphthalene series of PAHs dominate the spectra and a high-mass envelope is essentially absent. Overall PAH levels on the outer surfaces of grains are comparable to those in the interiors of grains. The spectra from Hoge Vaart 35839 (902064-3) are somewhat similar to spectra obtained from the interiors of grains in the Spelderholt 3 MAV sample but without the high-mass envelope (compare appendices I and J).

HK *Quercus* experiment is physically similar to the Spelderholt 3 MAV sample in that it is a relatively uniform assemblage of black charcoal-like material with a wood-like fibrous texture (compare figures 10a and 10c). Grain sizes vary between millimeters and centimeters (see fig. 10c). However, the composition of this sample differs markedly from the other two in that its PAH spectra display an even distribution of parent PAHs and a wide range of alkylated homologs (see appendix K). Homologs extending to at least two to three alkyl carbons occur in all sample series. A remarkable uniformity is observed within the range of PAHs detected and within the individual particles studied. Spectra from the interiors of grains display the same uniformity as spectra from the outer surfaces of grains, with the relative abundance patterns of individual PAHs being closely duplicated (see appendix K). In all of the spectra the unsubstituted 'parent' PAHs predominate and the integrated intensities of the isomeric homologs decrease nearly two-fold for each additional carbon atom. These PAH distributions are not typical of high temperature pyrolysates (hydrocarbon). The HK *Quercus* experiment spectra also contain a relatively prominent peak for methylphenanthrene ( $m/z = 192$  amu) consistent with a wood or coal source (see appendix K).

#### 6.4 Discussion

PAHs were readily detected and identified in all three samples using the LDMS technique. This is not unexpected given the ability of the LDMS technique to detect PAHs at the nanomole level and the observation that during combustion of wood and coal PAHs are mostly in the gas phase at elevated temperatures but they adsorb onto particles during cooling. The compositional complexity of PAH mass envelopes in the three samples does not permit complete analytical resolution and structural identification of all PAH components, nor is it possible to quantify the measured abundances of PAHs in the samples without a series of spiking experiments. (Relative peak heights in LDMS spectra must be corrected for photoionization cross sections of individual PAHs).

Although the samples examined in this study appear to be similar in terms of their overall molecular weight distributions (in the measured range), there are significant differences. For example, the Spelderholt 3 MAV sample contains a high mass envelope that is not observed in the other two samples (see appendices F, H and I). These higher molecular-weight peri-condensed PAHs are formed by the pyrolysis of organic matter such as coal and wood. Since high molecular weight PAHs are more susceptible to oxidation than lower molecular weight PAHs, the high mass envelope may indicate a less weathered, younger sample. Spectra obtained from the outer surfaces of grains in the Spelderholt 3 MAV sample suggest that both the distribution and concentration of individual PAHs are relatively constant (see appendices F and H).

The slightly elevated overall concentrations towards the centers of grains suggest some protection from leaching within the interiors of larger grains, although the effect does not appear to be pronounced, and the elevated high-mass envelope on the outer surfaces of grains may reflect some contamination (compare appendices H and I).

The lack of a high molecular weight mass envelope in the Hoge Vaart 35839 (902064-3) (relative to the the Spelderholt 3 MAV sample) and the relative simplicity of the low-mass envelope may indicate a more weathered older sample, although other explanations are possible. It is possible that the presence of the  $m/z = 184$  amu peak in both the Hoge Vaart 35839 (902064-3) and Spelderholt 3 MAV samples may represent unsubstituted dibenzothiophene or sulfur containing species (see appendice I and J). However, the presence of what appear to be the alkyl homologs ( $m/z = 142, 156$  and  $170$  amu) of naphthalene, suggest otherwise. The presence of methylphenanthrene ( $m/z = 192$  amu) and what may be cadalene ( $m/z = 198$  amu) have been linked to abietic-acid type precursors, an extant biological source material that is found in tree resins and is also found in some bituminous coals [Simoneit et al., 1986]. The pronounced uniformity and consistency of the alkylation in the HK *Quercus* experiment sample may reflect a relatively homogenous precursor material.

Additional LDMS analyses coupled with HPLC and GCMS data may allow for a more detailed assessment of the abundance and speciation of PAHs in the studied samples. Multiple sources may have contributed to the observed PAH assemblage and some possible contributions have already been discussed. However, the relatively old age of samples Spelderholt 3 MAV and Hoge Vaart 35839 (902064-3) may eliminate modern sources of PAHs (e.g. industrial or airborne) although contamination cannot be ruled out. Moreover, the compositional consistency observed in the LDMS spectra suggest that both samples owe their PAH assemblage to a predominant single mode of origin. The PAH mixtures resemble neither the high temperature pyrolysates nor the products of sedimentary diagenesis [Simoneit et al., 1986]. Therefore a pyrolytic origin at intermediate temperatures is suggested, and supported by the close resemblance in the molecular weight distribution patterns displayed for other known biomass burning samples.

The results presented in this study provide insight about the fate of PAHs in the environment over geologic time, and studies of similar samples could provide additional insight. PAH mixtures have undoubtedly been formed from the (natural) burning of wood and other fossil fuels. In view of the wide range of combustion temperatures involved in the burning of wood, forest and prairie fires, more alkylated derivatives should be formed by these processes than in high temperature urban/industrial processes, but less than in sedimentary diagenesis and, presumably, biosynthesis. As gas emissions begin to cool over the fires, freshly formed PAHs and their alkylated derivatives are readily adsorbed onto active carbon grains (e.g. charcoal). Thus studies of the abundance and speciation of the PAHs in (carbon-rich) charcoal from historic deposits using LDMS may provide a novel approach to assessing the long-term environmental impact of man-made PAHs.

### SELECTIEVE PAK-EXTRACTIES

#### 7.1 Inleiding

Door het Rijksinstituut voor Oudheidkundig Bodemonderzoek (ROB) zijn monsters genomen van archeologische sites uit de Romeinse tijd tot de 17<sup>e</sup> eeuw. Het ging hier om monsters van verbrandingsresten van de productie en verwerking van ijzer.

Door het ECN zijn selectieve PAK-extracties uitgevoerd om de beschikbaarheid van PAK in de archeologische houtskoolmonsters te meten. De experimenten zijn uitgevoerd met de monsters Spelderholt 3 en Wehl meiler 1, omdat deze monsters de hoogste PAK-concentraties bevatten en omdat hiervan de monsterhoeveelheid het grootst is.

PAK hebben een hoge affiniteit voor binding aan (natuurlijke) opgeloste organische stof (DOC), zoals humuszuur, waardoor de oplosbaarheid wordt verhoogd. Een potentiële methode om de beschikbaarheid van PAK voor uitloging te meten is daarom een extractie in een waterig milieu met hoge concentraties opgeloste organische stof.

Op basis van dit uitgangspunt zijn twee verschillende procedures naast elkaar gevolgd:

1. Extractie met 0,1 M NaOH. Bij deze extractie gaat de in de matrix aanwezige natuurlijke organische stof maximaal in oplossing, zodat ook de uitloging van PAK wordt gemaximaliseerd.
2. Extractie met een 1 g/l humuszuuroplossing. Deze tweede methode is gevolgd, omdat op voorhand onzeker was in hoeverre de houtskoolmonsters opgeloste organische stof zouden genereren.

De procedures en resultaten worden in de volgende paragrafen nader omschreven.

#### 7.2 Materialen en methode

Op de monsters Wehl meiler 1 en Spelderholt 3 zijn een tweetal uitloogproeven uitgevoerd die hierna worden beschreven. De monsters zijn eerst aan de lucht gedroogd en vervolgens met behulp van een schijventrilmolen verkleind tot < 125 µm. Het verkleinen gebeurt steeds in korte tijdsintervallen, zodat de temperatuur niet te hoog wordt als gevolg van wrijving. Hierdoor wordt vervluchtiging van PAK en oxidatie van organisch materiaal voorkomen.

##### 7.2.1 *Uitloogexperimenten*

###### *Humuszuurextracties*

De humuszuurextracties zijn uitgevoerd met een 1 g/l Aldrich humuszuuroplossing. Deze oplossing is na het aanmaken 1 uur gecentrifugeerd bij 5000·g om onopgeloste bestanddelen te verwijderen. Van het monster is 100 g droog en verkleind materiaal in bewerking genomen. Hierbij wordt 1000 ml van de humuszuuroplossing gevoegd (L/S = 10), waarna het geheel (in donkere flessen) wordt geroerd met een glasgecoate roermagneet. Na 24 uur equilibratie wordt de suspensie een uur gecentrifugeerd bij 5000·g. Hierna wordt de bovenstaande vloeistof met een glazen pipet afgepipetteerd en in bewerking genomen voor de PAK-extractie. Tevens is een blanco PAK-bepaling van de 1 g/l humuszuuroplossing verricht.

### *Loogextracties*

De loogextracties zijn uitgevoerd met een 0,1 N NaOH-oplossing. Er is 100 g droog en verkleind monster in bewerking genomen. Hier wordt 1000 ml 0,1 N NaOH aan toegevoegd (L/S = 10), waarna de suspensie (in donkere flessen) 24 uur wordt geroerd met een glasgecoate roermagneet. Hierna wordt de suspensie een uur gecentrifugeerd bij 5000-g. Vervolgens wordt de bovenstaande vloeistof met een glazen pipet afgepipetteerd en in bewerking genomen voor de PAK-extractie.

#### *7.2.2 PAK-extracties en meting*

De extractie van PAK uit de gecentrifugeerde uitloogoplossing wordt uitgevoerd met een Solid Phase Extraction (SPE) techniek. Hiervoor wordt ongeveer 800 ml oplossing over een C-18 SPE-kolom geleid bij een lage flow (< 1 - 2 ml/min). Bij de uitvoering van de experimenten is gebleken dat het nodig is om de oplossing over meerdere kolommen te elueren, omdat deze na een paar honderd milliliter verstopt raken. Voor de extracties zijn per monster 4 SPE-kolommen gebruikt.

Nadat het monster over de SPE-kolommen is gegaan, worden de PAK afgeëluëerd met 1 ml acetonitril en 3 maal 0,5 ml dichloormethaan (de extracten van meerdere kolommen worden weer bij elkaar gevoegd). Het extract wordt ingedampd tot ongeveer 1 ml acetonitril, waarna een clean-up over een aluminiumoxidekolom plaatsvindt. Het acetonitrilextract wordt op de aluminiumoxidekolom gebracht en afgeëluëerd met 6 ml acetonitril (de verontreinigingen in het extract binden aan de kolom), waarna het extract wordt ingedampd tot 1 ml. Hierna wordt de PAK-concentratie in het extract gemeten met behulp van HPLC (met diode-array en fluorescentiedetectie).

Tevens is een GC-MS-analyse op alle monsters uitgevoerd om er zeker van te zijn dat de pieken in het HPLC-chromatogram ook werkelijk afkomstig zijn van PAK-verbindingen. Deze techniek is in staat om met grote mate van zekerheid vast te stellen welke PAK-verbindingen in de monsters aanwezig zijn. Op deze manier wordt onderscheid gemaakt tussen een aspecifiek fluorescentiesignaal (afkomstig van het geëxtraheerde natuurlijke organische stof) met eenzelfde retentietijd en de werkelijke PAK-verbindingen.

De GC-MS-analyse is op twee verschillende manieren uitgevoerd:

- Full scan. Tijdens de analyse wordt op elk moment een volledig massaspectrum van massa 30 - 300 opgenomen. Het resultaat is een chromatogram waarin (de som van) alle gedetecteerde massa's als functie van de tijd worden weergegeven.
- Selectieve scan. Tijdens de analyse wordt op elk moment de intensiteit van een vooraf ingestelde massa opgenomen. Het resultaat is een chromatogram waarin alleen de vooraf ingestelde gedetecteerde massa als functie van de tijd wordt weergegeven. Met deze optie kan zeer selectief worden gezocht op PAK-verbindingen, omdat alle PAK-verbindingen een specifiek massasignaal geven.

### **7.3 Resultaten en discussie**

#### *7.3.1 HPLC*

Meting van PAK in de extracten met behulp van HPLC blijkt zeer lastig te zijn, omdat de concentraties van de individuele PAK zeer laag zijn. Wel zijn er meetbare hoeveelheden van verschillende PAK gemeten. In tabel 15 zijn de gedetecteerde PAK (HPLC-meting) in zowel de verschillende monsters als de blanco aangegeven.

Tabel 15. Gedetecteerde PAK-verbindingen met behulp van HPLC.

monster	fenantreen	antraceen	pyreen	fluoranteen	benzo(a)antraceen	chryseen	benzo(b)fluoranteen	benzo(k)fluoranteen	benzo(a)pyreen
blanco HA, HPLC	X	X			X	X	X	X	X
Spelderholt 3 HA, HPLC	X	X	X		X	X			
Wehl meiler 1 HA, HPLC	X	X				X			
Spelderholt 3 NaOH, HPLC	X	X	X		X	X	X	X	X
Wehl meiler 1 NaOH, HPLC	X	X	X			X	X		

### 7.3.2 GC-MS

In het chromatogram van de full scan met GC-MS zijn geen PAK-verbindingen aan te tonen. Wanneer gebruik wordt gemaakt van de selectieve scan kan echter in alle monsters een aantal PAK-verbindingen worden aangetoond. Doordat met de selectieve scan een specifieke massa wordt gedetecteerd bij elke retentietijd, kan met vrij hoge mate van zekerheid een uitspraak worden gedaan over de aantoonbaarheid van een PAK-verbinding. Tevens kunnen hiermee zeer lage concentraties worden gedetecteerd. De PAK-verbindingen, die in alle monsters kunnen worden aangetoond, zijn fenantreen, antraceen, fluoranteen en pyreen. Deze verbindingen zijn met een hoge mate van zekerheid in de monsters aanwezig.

Verder is van een aantal PAK-verbindingen aangetoond dat deze niet in de monsters aanwezig zijn. Deze PAK-verbindingen zijn benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen en benzo(k)fluoranteen. Alleen voor benzo(a)pyreen is geen selectieve scan opgenomen, omdat de concentratie gemeten met HPLC het laagst is en hiervoor tevens nog een extra analyse nodig is. Er kan dus geen uitspraak over benzo(a)pyreen worden gedaan.

### 7.3.3 Berekening van de concentratie van uitgeloopte PAK

De gemeten concentraties in de houtskoolmonsters (van de humuszuurextracties) worden gecorrigeerd voor de humuszuur blanco. Bij de berekening van de PAK-concentraties in de humuszuurextracten worden alleen de concentraties meegenomen van de PAK-verbindingen die ook met GC-MS zijn aangetoond. Bij de berekening van de PAK-concentraties in de humuszuurextracten is alleen de concentratie van pyreen hoger dan de blanco.

Bij de berekening van de PAK-concentraties in de 0,1 N NaOH-extracten worden tevens alleen de concentraties meegenomen van de PAK-verbindingen die ook met GC-MS zijn aangetoond. De som van de PAK-concentraties bestaat hier uit fenantreen, antraceen en pyreen.

In tabel 16 zijn de resultaten van de PAK-metingen op beide monsters weergegeven. De PAK-concentraties in de 0,1 N NaOH-extracten zijn ongeveer een orde van grootte hoger dan de concentraties in de humuszuurextracties. Het lijkt erop dat de extractie met 0,1 N NaOH een krachtiger techniek is om de beschikbare PAK-fractie te extraheren.

De voor uitloging beschikbare fractie van de som PAK in de monsters ligt dus in de orde van grootte van 0,1 % (op basis van een 0,1 N NaOH-extractie) van het totale PAK-gehalte.

Tabel 16. Resultaten van de PAK-bepaling in houtskoolmonsters na extractie met 1 g/l humuszuur en 0,1 N NaOH.

monster	humuszuur-extractie van de som PAK (mg/kg)	0,1 N NaOH-extractie van de som PAK (mg/kg)	totale samenstelling van de som PAK (mg/kg)	percentage van de som PAK geëxtraheerd met humuszuur (%)	percentage van de som PAK geëxtraheerd met 0,1 N NaOH (%)
Spelderholt 3	3,4 E-5	2,9 E-4	0,311	0,011	0,092
Wehl meiler 1	2,4 E-5	2,9 E-4	0,241	0,010	0,12

In tabel 17 zijn de percentages van de individuele geëxtraheerde PAK-concentraties weergegeven. Hieruit valt op te maken dat de geëxtraheerde pyreenconcentratie in alle monsters groter is dan 100 %. De gemeten concentraties van pyreen zijn tevens het laagst van de geïdentificeerde PAK-verbindingen, zowel de totale concentratie als de concentratie na de extractie. Hieruit blijkt tevens dat de foutenmarge in de resultaten waarschijnlijk groot is.

Tabel 17. Percentages van de individuele geëxtraheerde PAK-verbindingen per monster en extractiemethode.

monster	percentage pyreen geëxtraheerd met humuszuur (%)	percentage fenantreen geëxtraheerd met 0,1 N NaOH (%)	percentage antracene geëxtraheerd met 0,1 N NaOH (%)	percentage pyreen geëxtraheerd met 0,1 N NaOH (%)
Spelderholt 3	109	38	20	172
Wehl meiler 1	129	37	11	223

De uitloging van de specifieke (aangetoonde en gekwantificeerde) PAK-verbindingen is relatief hoog en ligt tussen de 10 % en 40 % voor fenantreen en antracene. In een eerdere studie bij ECN naar de beschikbaarheid van PAK-verbindingen voor uitloging in een verontreinigde bodem is gebleken dat er van fenantreen en antracene ongeveer 0,5 % beschikbaar was. De experimenten bij pH 12 hebben ongeveer 50 ppm DOC gemobiliseerd (ongepubliceerde resultaten, ECN). In de experimenten met de houtskoolmonsters worden DOC-concentraties gemeten die grofweg een factor dertig hoger liggen. Onder de aanname dat de (beschikbaarheid voor) uitloging van PAK wordt gecontroleerd door associatie met opgeloste organische stof (DOC), betekent dit dat wanneer de verontreinigde bodem een dertig maal hogere DOC-concentratie zou hebben, de beschikbaarheid van fenantreen en antracene ruim een orde van grootte hoger zou zijn (ongeveer 15 %). Dit ligt in dezelfde orde als de berekende percentages voor de houtskoolmonsters in tabel 17. Volgens deze aanname zou er ongeveer 5 % van de totale concentratie pyreen uitlogen uit de (in de eerdere studie bestudeerde) verontreinigde bodem. Dit komt niet overeen met het berekende percentage aan pyreen in de houtskoolmonsters. Wellicht ligt de oorzaak hiervan in de zeer lage concentraties van pyreen, waardoor de foutenmarge erg groot wordt.

De verschillen tussen de PAK-uitloging in de 0,1 N NaOH-extracten en de humuszuuroplossingen zijn ook grotendeels te verklaren op basis van de aanname dat de (beschikbaarheid voor) uitloging van PAK wordt gecontroleerd door associatie met opgeloste organische stof (DOC). Zoals in tabel 18 wordt weergegeven, zijn de DOC-concentraties in de 0,1 N NaOH-extracten circa 7 - 10 maal zo hoog als in de humuszuuroplossingen. Dit zou het verschil tussen de twee extractiemethoden grotendeels kunnen verklaren. Na de 0,1 N NaOH-extractie is de concentratie opgeloste organische stof (Total Organic Carbon, TOC) gemeten voor beide monsters. Beide monsters blijken een hoog gehalte aan TOC te bevatten. De TOC-concentraties zijn weergegeven in tabel 18.



Tabel 18. TOC-concentraties na extractie van de houtskoolmonsters.

monster	TOC (mg C/l)
Spelderholt 3, humuszuurextractie	211
Spelderholt 3, 0,1 N NaOH-extractie	1367
Wehl meiler 1, humuszuurextractie	211
Wehl meiler 1, 0,1 N NaOH-extractie	1835

#### 7.4 Conclusies

Alhoewel de PAK-concentraties in de humuszuur- en NaOH-extracten zeer laag zijn, is door het aantonen van een aantal PAK-verbindingen met GC-MS toch met een hoge mate van zekerheid vast komen te staan dat er mobilisatie van PAK-verbindingen plaatsvindt. In alle monsters zijn de verbindingen fenantreen, antraceen, fluoranteen en pyreen aangetoond. Fluoranteen kan met de HPLC-metingen niet worden gedetecteerd. Waarschijnlijk is de concentratie hiervan lager dan de detectielimiet van de HPLC.

Na aftrek van de blanco humuszuur blijkt dat de uitgeloopte concentratie van de som PAK ongeveer 0,01 % is van de totale PAK-concentratie in beide monsters. Bij de humuszuurexperimenten is na aftrek van de blanco alleen pyreen te meten.

De uitgeloopte PAK-concentratie bij de NaOH-extracties is ongeveer 0,1 % van de totale PAK-concentratie en bestaat uit fenantreen, antraceen en pyreen.

De uitloging van de specifieke (aangetoonde en gekwantificeerde) PAK-verbindingen is relatief hoog en ligt tussen de 10 % en 40 % voor fenantreen en antraceen. Voor pyreen liggen deze percentages boven de 100 %. Wellicht ligt de oorzaak hiervan in de zeer lage concentraties van pyreen, waardoor de foutenmarge erg groot wordt. Voor pyreen zou een beschikbaarheid van ongeveer 5 % worden verwacht op basis van de resultaten met de verontreinigde bodem.

De berekende percentages voor fenantreen en antraceen komen overeen met eerdere experimenten waar de beschikbaarheid van PAK in een verontreinigde bodem is bestudeerd, wanneer wordt aangenomen dat de hoeveelheid opgeloste organische stof (DOC) in het uitloogextract bepalend is voor de beschikbaarheid van PAK voor de uitloging. Ook de gemeten verschillen in de beschikbaarheid van PAK tussen de humuszuur- en NaOH-extractie kunnen grotendeels worden verklaard op basis van de verschillen in DOC-concentratie in de extracten. Deze waarnemingen ondersteunen het belang van DOC voor de uitloging van PAK.



## HOOFDSTUK 8

### SYNTHESE

#### 8.1 Conclusies

De belangrijkste conclusies op basis van de voorgaande hoofdstukken zijn hieronder kort samengevat:

##### *Hoofdstuk 1 tot en met 5*

- Afbraak van PAK in absolute zin is aangetoond. De bulk van de PAK is in de loop van de tijd afgebroken, maar er zijn nog wel resten.
- De restpercentages zijn voor de meeste PAK-vormen van de vijf geselecteerde sites minder dan 10 % van de oorspronkelijke gehalten. Hierbij is aangenomen dat de oorspronkelijke gehalten gelijk zijn aan de gehalten van het recente monster (HK *Quercus* experiment). Een uitzondering hierop is indeno(123cd)pyreen met hoge restpercentages. Dit zou betekenen dat niet coroneen, maar indeno(123cd)pyreen de meest recalcitrante PAK is van de onderzochte PAK. Dit lijkt in mindere mate ook voor benzo(b+k)fluoranteen en benzo(ghi)peryleen het geval te zijn.
- De resten lijken het bestaan van de zogenaamde 'bound residues' te bevestigen. Bij de geselecteerde monsters blijft verdere afname in de tijd uit. Dit zou betekenen dat een klein deel van de aangenomen oorspronkelijke PAK na verloop van tijd, onder normale bodemomstandigheden, irriversibel aan de bodemdeeltjes is geabsorbeerd. Zij spoelen dan niet meer uit en zijn dus ook niet meer biobeschikbaar. Dit is ook het geval voor de lichtere PAK die minder hydrofoob zijn dan de zwaardere PAK en die dus gevoeliger zijn voor uitspoeling en daardoor voor microbiële afbraak.
- Het is niet mogelijk een relatie aan te tonen tussen de PAK-gehalten en de organische stofgehalten.
- Ondanks de selectie van sites, waarbij waarschijnlijk vergelijkbare condities voor PAK-vorming en PAK-degradatie hebben gespeeld, zijn de 'fingerprints' (specifieke relatieve verdeling van de individuele PAK-verbindingen) in de loop van de tijd hoogstwaarschijnlijk niet met dezelfde ratio veranderd. Bovendien bemoeilijken de heterogeniteit van de monsters (met als gevolg een grote spreiding in duplo's) en de gemeten concentratie in het referentiemonster de interpretatie.
- De afbraaksnelheid blijkt niet te berekenen te zijn; ook de halfwaardetijd is dus niet te berekenen.
- Op basis van de verticale profielen kan worden gesteld dat er, behalve voor naftaleen, geen sprake is geweest van inspoeling van PAK.

##### *Hoofdstuk 6*

- De migratiesnelheden van PAK vormen geen beperkende factor in de beschikbaarheid en afbreekbaarheid van PAK, aangezien er geen verschil is gevonden tussen de PAK-verdeling in het centrum en aan de periferie van de kooldeeltjes.

##### *Hoofdstuk 7*

- Alhoewel de PAK-concentraties in de humuszuur- en NaOH-extracten zeer laag zijn, is door het aantonen van een aantal PAK-verbindingen met GC-MS toch met een hoge mate van zekerheid vast komen te staan dat er mobilisatie van PAK-verbindingen plaatsvindt.
- De uitloging van de specifieke (aangetoonde en gekwantificeerde) PAK-verbindingen is relatief hoog en ligt tussen de 10 % en 40 % voor fenantreen en antraceen. Voor pyreen liggen

deze percentages boven de 100 %. Wellicht ligt de oorzaak hiervan in de zeer lage concentraties van pyreen, waardoor de foutenmarge erg groot wordt.

- De gemeten verschillen in de beschikbaarheid van PAK tussen de humuszuur- en NaOH-extractie kunnen grotendeels worden verklaard op basis van de verschillen in DOC-concentratie in de extracten. Deze waarnemingen onderstrepen het belang van DOC voor de uitloging van PAK.

## 8.2 Interpretatie

Wanneer de totaalanalyses, zoals uitgevoerd conform de gangbare ontsluitingsmethode, worden vergeleken met de PAK-analyse, zoals verricht met de LDMS-techniek, valt het volgende op te merken:

- Door ionisatie (LDMS-methode van Bradley) worden in principe alle PAK, ongeacht de mate van binding met de vaste fase, vrijgemaakt. Dit in tegenstelling tot de gangbare ontsluitingsmethode waar met name de zwaardere PAK wellicht niet volledig worden vrijgemaakt. Vergelijking van beide methoden zou dus opleveren dat bij de tweede methode, meer dan bij de eerste, de lichtere PAK relatief sterker vertegenwoordigd zijn. Deze vooronderstelling lijkt inderdaad te worden bevestigd wanneer de resultaten van beide technieken worden vergeleken. De conclusie uit het LDMS-onderzoek dat in Spelderholt ten opzichte van de monsters van het HK *Quercus* experiment en de Hoge Vaart de zwaardere PAK beter vertegenwoordigd zijn, wordt ook bevestigd door de totaalanalyses.
- De LDMS-analyses tonen een relatieve verdeling van de PAK; de pieken worden wel geïdentificeerd, maar niet gekwantificeerd. Op basis van deze relatieve verdeling is te concluderen dat de migratiesnelheden van PAK niet een beperkende factor in de beschikbaarheid en afbreekbaarheid kunnen vormen: er is namelijk geen verschil tussen de PAK-verdeling in het centrum en aan de periferie van de kooldeeltjes.
- Opvallend in dit onderzoek is dat de lage, goed oplosbare PAK relatief sterk vertegenwoordigd zijn. Op het eerste gezicht wordt dit niet verwacht in de oude monsters. Verklaringen kunnen zijn:
  - Aanrijking door inspoeling (contaminatie). Op basis van de verticale profielen is echter geconcludeerd dat er, behalve voor naftaleen, geen sprake is geweest van inspoeling van PAK.
  - Zwaardere PAK 'verkolen', waardoor een relatieve aanrijking optreedt. Mogelijk zijn er mechanismen in het spel die de hogere PAK 'verbergen' door reactie met de matrix (covalente binding/alkylering): dan komen dus niet de lagere PAK voor in hogere concentraties, maar de hogere PAK in lagere concentraties. Zo'n 'verkolingsproces' zou dan dus preferentieel optreden bij hogere PAK. Dit selectieve verdwijnen van hogere PAK kan betekenen dat er minder PAK zijn afgebroken dan wordt verwacht op basis van de extracties. Door de vorm waarin de hogere PAK zijn omgezet, is extractie dan namelijk niet meer mogelijk.
- Het lijkt er sterk op dat de gebonden PAK voor ten minste een gedeelte beschikbaar zijn voor uitloging. Daarbij is de aanwezigheid van DOC in de bodem/uitloogoplossing van groot belang. Gegeven de hoeveelheid water die er in de loop der jaren/eeuwen door de bodemkolom is gepercoleerd (globaal beschouwd komt 100 jaar overeen met een L/S-ratio van 10), en de veel lagere DOC-niveaus in de bodem (typisch in de orde van grootte van tientallen mg/l), kan er een belangrijk deel reversibel gebonden zijn, maar toch in de organisch-rijke matrix aanwezig blijven. Het is dan een kwestie van competitie tussen binding aan de houtskool en aan de DOC.
- De rudimentaire balansberekeningen op basis van de hoeveelheid DOC in de extracten wijzen sterk op het feit dat DOC bepalend is voor de mate waarin de PAK in oplossing komen. Met betrekking tot een beschikbaarheidsmeting betekent dit dus dat de mate waarin een verontreinigde afvalstof of bodem DOC kan genereren bepalend is voor de beschikbaarheid van

matrixgebonden PAK voor uitloging. Beschikbaarheid voor uitloging moet dus worden beoordeeld in relatie tot de aanwezigheid van DOC in de uitloogoplossing. Dit is een belangrijke constatering ten aanzien van de mogelijke invloed van de omgevingscondities op afbraak en beschikbaarheid van PAK.

- De microanalyse heeft geen duidelijke aanwijzingen opgeleverd die duiden op fysische insluiting van de PAK in de kooldeeltjes. Het uitloogonderzoek heeft uitgewezen dat de PAK in de onderzochte monsters voor een deel potentieel (weliswaar onder extreme condities) beschikbaar zijn voor uitloging. Dit geldt niet alleen voor de lichtere maar zeker ook voor enkele zwaardere PAK-verbindingen. Aangezien er vermoedelijk geen sprake is van fysische insluiting van de PAK, betekent dit dat de PAK weliswaar potentieel uitloogbaar zijn maar dat de actuele beschikbaarheid van PAK extreem laag is. Dit laatste bevestigt het beeld dat PAK sterk kunnen worden gebonden aan vaste stof c.q. organisch materiaal. Hoewel het niet is aangetoond in dit onderzoek, zou veroudering dus kunnen leiden tot een sterke(re) binding van PAK aan dit materiaal.

### 8.3 Aanbevelingen

- Teneinde tot een meer eenduidige interpretatie te kunnen komen, zou het zinvol kunnen zijn om dit onderzoek te vervolgen met teerhoudende archeologische monsters waarin hogere PAK-niveaus worden verwacht.
- Het is raadzaam om in SKB-verband tot verdere beeldvorming en beleidsvorming rond PAK te komen. Hiertoe zou dit project samen met nog een aantal andere PAK-projecten moeten worden doorgelicht om de rode draad van de bevindingen te vertalen naar een 'state of the art' van potentiële risico's van PAK in grond en baggerspecie. Dit is van groot belang in relatie tot communicatie richting de maatschappij: 'PAK in perspectief'.
- PAK vormen geen homogene groep. Milieuchemie en toxicologie van PAK zijn zeer complex. Risico's worden bepaald door de biologisch beschikbare fractie. Wat betreft risico's zou kunnen worden uitgegaan van de huidige normen die uitgaan van *potentieel* risico. Indien deze worden overschreden, verdient het aanbeveling om *actuele* risico's na te gaan. Reductie van de beschikbare fractie ten gevolge van bijvoorbeeld 'aging' kan dan worden beschouwd.

Een geschikt denk- en handelraam om actuele risico's na te gaan, wordt gegeven door de zogenaamde 'basisbenadering locatiespecifieke ecologische risico's' (BLER). Ook voor humane en verspreidingsrisico's geeft dit een goede richting aan. Wat betreft humane risico's is het verder van belang dat PAK op gewas neerslaat ten gevolge van luchtverontreiniging. Een meestal veel belangrijkere bijdrage dan opname via de bodem! In de bodem is het toch vaak niet in beschikbare vorm aanwezig. Wat betreft uitspoeling spelen de opgeloste organische koolstoffracties een belangrijke rol.

Bij een risicoanalyse moet in ieder geval altijd rekening worden gehouden met een combinatie van toxiciteit: de som van de risico's van de individuele PAK-fracties. Wellicht valt een protocol te ontwikkelen waarmee deze fracties meer nadrukkelijk worden beschouwd. Dit gebeurt nu ook voor minerale olie. Tenslotte kan gebruik worden gemaakt van nieuwe inzichten op het gebied van biomonitoring, poriewateranalyses en biomarkers.

Voor literatuur wordt verwezen naar [Slooff et al., 1989; Visschers en Verschuieren, 1988].



## LITERATUUR

Ambtman, A.J. den, 1995.

Description of polycyclic aromatic hydrocarbons in a western scheldt sediment core.

Proefschrift, Rijksuniversiteit Utrecht, Faculteit Geochemie, pag. 1-10.

Baek, S.O., M.E. Field, M.E. Goldstone, P.W. Kirk, J.N. Lester en R. Perry, 1991.

A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior.

Water, Air and Soil Pollution, vol. 30, pp. 179-300.

Becker, L., 1999.

Application of laser desorption mass spectrometry (LDMS) to cosmochemistry: Direct analysis of organic compounds in meteorites.

In: Laboratory Astrophysics and Space Research (P. Ehrenfreund et al., eds.), pp. 377-398.

Beckles, D.M., C.H. Ward en J.B. Hughes, 1998.

Effect of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons and sediments on fluoranthene degradation patterns.

Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 7, pp. 1246-1251.

Cerniglia, C.E., 1992.

Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Biodegradation, vol. 3, pp. 351-368.

Cornelissen, G., H. Rigterink, M.M.A. Ferdinandy en P.C.M. van Noort, 1998.

Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation.

Environmental Science and Technology, vol. 32, pp. 966-970.

CUR/NOBIS, 1999.

Kwaliteitsverbetering van baggerspecie op basis van extensieve biorestauratie in combinatie met energieteelt.

CUR/NOBIS-rapport 96-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.

Fang, M., M. Zheng, F. Wang, K.L. To, A.B. Jaafar en S.L. Tong, 1999.

The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols - characterization studies.

Atmospheric Environment, vol. 33, pp. 783-795.

Freeman, D.J. en F.C.R. Cattell, 1990.

Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons.

Environmental Science and Technology, vol. 24, pp. 1581-1585.

Gschwend, P.M. en R.A. Hites, 1981.

Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the north-eastern United States.

Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 45, pp. 2359-2367.

- Howsam, M. en K.C. Jones, 1998.  
Sources of PAHs in the environment.  
The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 3, Part I, pp. 146, 151 and 152.
- Jenkins, B.M., A.D. Jones, S.Q. Turn en R.B. Williams, 1996a.  
Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning.  
Environmental Science and Technology, vol. 30, pp. 2462-2469.
- Jenkins, B.M., A.D. Jones, S.Q. Turn en R.B. Williams, 1996b.  
Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during biomass burning.  
Atmospheric Environment, vol. 30, pp. 3825-3835.
- Khalili, N.R., P.A. Scheff en T.M. Holsen, 1995.  
PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoaline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions.  
Atmospheric Environment, vol. 29, pp. 533-542.
- Malizewska-Kordibach, B., 1995.  
Influence of soil characteristic on degradation of for polycyclic aromatic hydrocarbons; pyrene and chrysene.  
Contaminated Soil '95, pp. 393.
- Neff, J.M., 1979.  
Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aqautic environment.  
Applied Science Publishers LTD, London, pp. 300.
- Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, W.J. Doucette en J.E. Matthews, 1990.  
Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volitalization, abiotic loss and biological activity.  
Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 9, pp. 187-195.
- Ramdahl, T., 1983.  
Retene-a molecular marker of wood combustion in ambient air.  
Nature, vol. 306, pp. 580-582.
- Searle, C.E. en O.J. Teale, 1990.  
In: Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis (C.S. Cooper and P.L. Grover, eds.), Springer Verlag, Berlin, pp. 103-151.
- Simoneit, B.R.T., 1998.  
Biomarker PAHs in the environment.  
The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 3, Part I, pp. 176-221.
- Simoneit, B.R.T., J.O. Grimalt, T.G. Wang, R.E. Cox, P.G. Hatcher en A. Nissenbaum, 1986.  
Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil wood, ambers and coals.  
J. Organic Chemistry, vol. 10, pp. 877-889.
- Simoneit, B.R.T., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek en G.R. Cass, 1998.  
Sources of fine aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces.  
Environmental Science and Technology, vol. 32, pp. 13-22.



Simoneit, B.R.T., J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge en G.R. Cass, 1999.

Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmospheric Environment, vol. 33, pp. 173-182.

Slooff, W., J.A. Janus, A.J.C.M. Matthijssen, Montizaan en J.P.M. Ros, 1989.

Basisdocument PAK.

RIVM-rapportnummer 758474007.

Toorn, A. van den, J. Harmsen, A. Nelemans, B. de Vries en L. Apon, 1998.

Natuurlijke afbraak PAK's bij het op de kant zetten van baggerspecie op Goeree-Overflakkee. Het Waterschap, vol. 8, pag. 704-709.

Visschers, M. en K. Verschueren, 1988.

Teer- en Pak-problematiek bij onderzoek van bodemverontreinigingsgevallen met teerachtige stoffen.

Reeks Bodembescherming nr. 72, Ministerie van VROM.

Volkering, F., 1996.

Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Proefschrift, Landbouwuniversiteit Wageningen, Vakgroep Levensmiddelentechnologie.

Wilson, S.C. en K.C. Jones, 1993.

Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. Environmental Pollution, vol. 81, pp. 229-249.

Zwart, M.H., 1995.

Onderzoek naar de mogelijkheid voor PCB- en PAK-patroonvergelijking als methode voor bronlocatie.

Grontmij, De Bilt.

#### *Geraadpleegde literatuur*

Bradley, J.P., S.J. Clemett, R.N. Zare, T.B. Vander Wood en C. Zevenbergen, 1995.

Detection of organic and heavy metal contaminants in soil using X-ray mapping and microprobe two-step laser mass spectrometry.

Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Georgia, USA.

Gillette, J.S., R.G. Luthy, S.J. Clemett en R.N. Zare, 1999.

Direct observation of polycyclic aromatic hydrocarbons on geosorbents at the subparticle scale. Environmental Science and Technology, vol. 33, pp. 1185-1192.

Ramdahl, T. en G. Becher, 1982.

Characterization of polynuclear aromatic hydrocarbon derivatives in emission from wood and cereal straw combustion.

Analytica Chimica Acta, vol. 144, pp. 83-91.

Youngblood, W.W. en M. Blumer, 1975.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments.

Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 39, pp. 1303-1314.

*Internet*

Chemfinder.com, <http://www.chemfinder.com>

Environmental science center databases, <http://esc.syrres.com/~ESC/database.htm>

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) data base in order of F number,  
<http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINNO/DATABASE/00fnumber.html>

BIJLAGE A

ENKELE GEGEVENS VAN DE MONSTERS

Tabel A1. Datering en procesomstandigheden van de sites.

site	datering	materiaal	boomtype	spoor	bodem	bewaarcondities
HK <i>Fagus</i> experiment	recent	HK <sup>1)</sup>	<i>Fagus</i>	meiler <sup>2)</sup>	n.v.t.	aëroob
LIII experiment 1	recent	roet	<i>Quercus</i>	binnenkant oven	n.v.t.	aëroob
LIII experiment 2	recent	roet	<i>Quercus</i>	buitenkant oven	n.v.t.	aëroob
LVIII experiment 1	recent	HK <sup>1)</sup>	<i>Fagus</i>	wolf <sup>3)</sup>	n.v.t.	aëroob
Amersfoort experiment 1	recent	HK <sup>1)</sup>	<i>Betula</i>	wolf <sup>3)</sup>	n.v.t.	aëroob
Wehl meiler 1	4 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob
Wehl meiler 2	4 <sup>e</sup> eeuw AD	as	?	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob
Alkmaar 1	1650-1675 AD	HK <sup>1)</sup>	?	riool	zand	aëroob
Alkmaar 2	1500-1550 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	beerput	mest	anaëroob
Spelderholt 1 houtskool	9 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	slakkenhoop	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 cultuurlaag + houtskool	9 <sup>e</sup> eeuw AD	cultuurlaag	n.v.t.	bij slakkenhoop	dekzand	aëroob
Spelderholt 5 cultuurlaag + houtskool (2)	9 <sup>e</sup> eeuw AD	cultuurlaag	n.v.t.	bij slakkenhoop	dekzand	aëroob
Wijk bij Duurstede 92 810-3-98	8 <sup>e</sup> /begin 9 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	?	kuil	rivierzand	aëroob
Wijk bij Duurstede 92 812-4-96	8 <sup>e</sup> /begin 9 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	?	kuil	rivierzand	aëroob
Heeten HK 8-1-8 spoor 44	300-350 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Fraxinus</i> <i>Alnus</i>	kuil	dekzand	aëroob
Heeten HK oven	300-350 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Fraxinus</i> <i>Alnus</i>	oven	dekzand	aëroob
Heeten HK 401	300-350 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Fraxinus</i> <i>Alnus</i>	kuil	dekzand	aëroob
Heeten HK	300-350 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Fraxinus</i> <i>Alnus</i>	kuil	dekzand	aëroob
Uitgeest 4981	2 <sup>e</sup> /3 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	?	kuil	dekzand	aëroob
Colmschate 2	175-250 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	crematiegraf	dekzand	aëroob
Colmschate 3	175-250 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	crematiegraf	dekzand	aëroob
Maastricht '84 2-1-1 fzurfius	450-500 BC	HK <sup>1)</sup>	<i>Acer</i> <i>Corylus</i> <i>Quercus</i>	kuil	löss	aëroob
Hoge Vaart 31188	5469-5297 BC	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	haard	dekzand	anaëroob

<sup>1)</sup> HK = houtskool

<sup>2)</sup> meiler = aanmaakplaats van houtskool

<sup>3)</sup> wolf = resultaat van het productieproces: metallisch ijzer met slak en houtskool

Tabel A2. Datering en procesomstandigheden van de vijf geselecteerde sites.

site	datering	materiaal	boomtype	spoor	bodem	bewaarcondities
HK <i>Quercus</i> experiment	recent	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	n.v.t.	aëroob
Flögeln 653	689-883 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob
Flögeln 4918	693-889 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob
Wehl meiler 1	4 <sup>e</sup> eeuw AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler	423-635 AD	HK <sup>1)</sup>	<i>Quercus</i>	meiler <sup>2)</sup>	dekzand	aëroob

<sup>1)</sup> HK = houtskool

<sup>2)</sup> meiler = aanmaakplaats van houtskool

Tabel A3. Diepten en procesomstandigheden van de bodemmonsters.

site	diepte (cm)	materiaal	bodem	bewaarcondities
Almere	398 - 408	veen	veen	anaëroob
Spelderholt 3 meiler (1)	14 - 15	zand	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (2)	26 - 27	zand	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (3)	39 - 40	zand	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (4)	49 - 50	cultuurlaag	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (5)	53 - 54	cultuurlaag	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (6)	62 - 63	stuwwal	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (7)	71 - 72	stuwwal	dekzand	aëroob

Tabel A4. Locaties en procesomstandigheden van de macrodistributiemonsters.

site	locatie ten opzichte van de meiler	afstand (m)*	materiaal	bodem	bewaarcondities
Spelderholt 3 meiler (3M1)	zuidwest	3,0	cultuurlaag	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (5M1)	zuidwest	5,0	cultuurlaag	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (3M2)	zuidoost	3,0	cultuurlaag	dekzand	aëroob
Spelderholt 3 meiler (5M2)	zuidoost	5,0	cultuurlaag	dekzand	aëroob

\* afstand tot het midden van de meiler

BIJLAGE B

**ANALYSERESULTATEN**

Tabel B1. Analyseresultaten van de recente en de archeologische monsters.

Tabel B2. Analyseresultaten van de archeologische monsters.

## BIJLAGE C

### VOORSCHRIFTEN VOOR DE PAK-ANALYSES

#### C1 Voorschrift voor PAK-analyses (1)

Dit voorschrift is van toepassing op de PAK-analyses van de monsters in tabel A2 (zie bijlage A).

- Voeg aan 10 gram (droog gewicht) monster 40 gram natriumsulfaat toe.
- Vermaal het geheel handmatig cryogeen.
- Voeg aan het vermalen monster 100 ml dichloormethaan toe en plaats het geheel gedurende 10 minuten in een schudmachine.
- Filtreer het extract.
- Voeg aan het vermalen monster nogmaals 100 ml dichloormethaan toe en plaats het geheel weer gedurende 10 minuten in een schudmachine.
- Filtreer het extract en voeg het bij het andere extract.
- Voeg 80 picogram interne standaard toe (4,4-dibroombifenyyl).
- Damp het geheel in tot 1 ml.
- Analyseer het extract met behulp van GC-MS-MS.

#### C2 Voorschrift voor PAK-analyses (2)

Dit voorschrift is van toepassing op de PAK-analyses van de monsters in de tabellen A3 en A4 (zie bijlage A).

- Voeg aan 50 gram (droog gewicht) monster 50 gram natriumsulfaat toe.
- Vermaal het geheel handmatig cryogeen.
- Voeg aan het vermalen monster 100 ml dichloormethaan toe en plaats het geheel gedurende 10 minuten in een schudmachine.
- Filtreer het extract.
- Voeg aan het vermalen monster nogmaals 100 ml dichloormethaan toe en plaats het geheel weer gedurende 10 minuten in een schudmachine.
- Filtreer het extract en voeg het bij het andere extract.
- Damp het geheel in tot hoogstens 5 ml.
- Schoon het extract op (zie C3: Voorschrift voor het opschonen van PAK-extracten).
- Voeg 80 picogram interne standaard toe (4,4-dibroombifenyyl).
- Damp het geheel in tot 100 µl.
- Analyseer het extract met behulp van GC-MS-MS.

#### C3 Voorschrift voor het opschonen van PAK-extracten

- Aluminiumoxide\* drogen gedurende 16 uur bij 105 °C.
- Aan het aluminiumoxide 10,5 % (w/w) demiwater toevoegen.
- Aluminiumoxide afwegen (elke keer dezelfde hoeveelheid) in chromatografiekolom.
- Bepaal hoeveel DCM nodig is voordat de eerste druppel eruit komt (kolomvolume).
- Voorspoelen met 2 à 3 kolomvolumina hexaan/DCM (9/1 v/v).
- Extract op een zo klein mogelijke hoeveelheid aluminiumoxide brengen en droogdampen.
- Het aluminiumoxide op de kolom brengen.
- Vial onder de kolom plaatsen.
- Spoelen met 4 kolomvolumina hexaan/DCM (9/1 v/v).

\* ICN Alumina B - Super 1, pH 10, 200 m<sup>2</sup>/g, 50 - 200 µm.

Eventueel ter controle:

- Nieuwe vial onder de kolom.
- Spoelen met 4 kolomvolumina toluen.
- Indampen tot het gewenste volume.
- Analyse.

Deze controle kan worden gebruikt om na te gaan of alle PAK uit de kolom zijn gekomen. Wanneer in deze toluenfractie nog PAK aanwezig zijn, is de kolom niet voldoende gespoeld met hexaan/DCM (9/1 v/v).

*P.S. Deze methode geldt voor kolommen met aluminiumoxide. Voor silicakolommen zal dit misschien moeten worden aangepast!*

#### **C4      Voorschrift voor het gloeiverlies**

- Het monster wordt gedurende 16 uur bij 105 °C gedroogd.
- Het monster wordt gewogen.
- Het monster wordt gedurende 16 uur bij 550 °C uitgedroogd.
- Het monster wordt nogmaals gewogen.
- Het gloeiverlies wordt bepaald door het verschil tussen de beide wegingen.



## BIJLAGE D

### **GC-MS-MS-GEGEVENS**

- GC-methode.
- Autosampler-methode.
- MS-MS-methode (verdeeld in segmenten).
- Kalibratie-methode PAK MS/MS.
- TIC-plaatjes MS/MS.
- Standaard.
- (Blanco) veen.
- Monsters 904992-01 t/m 904992-05.

SCHEMATISCHE ILLUSTRATIE VAN DE LDMS-TECHNIEK

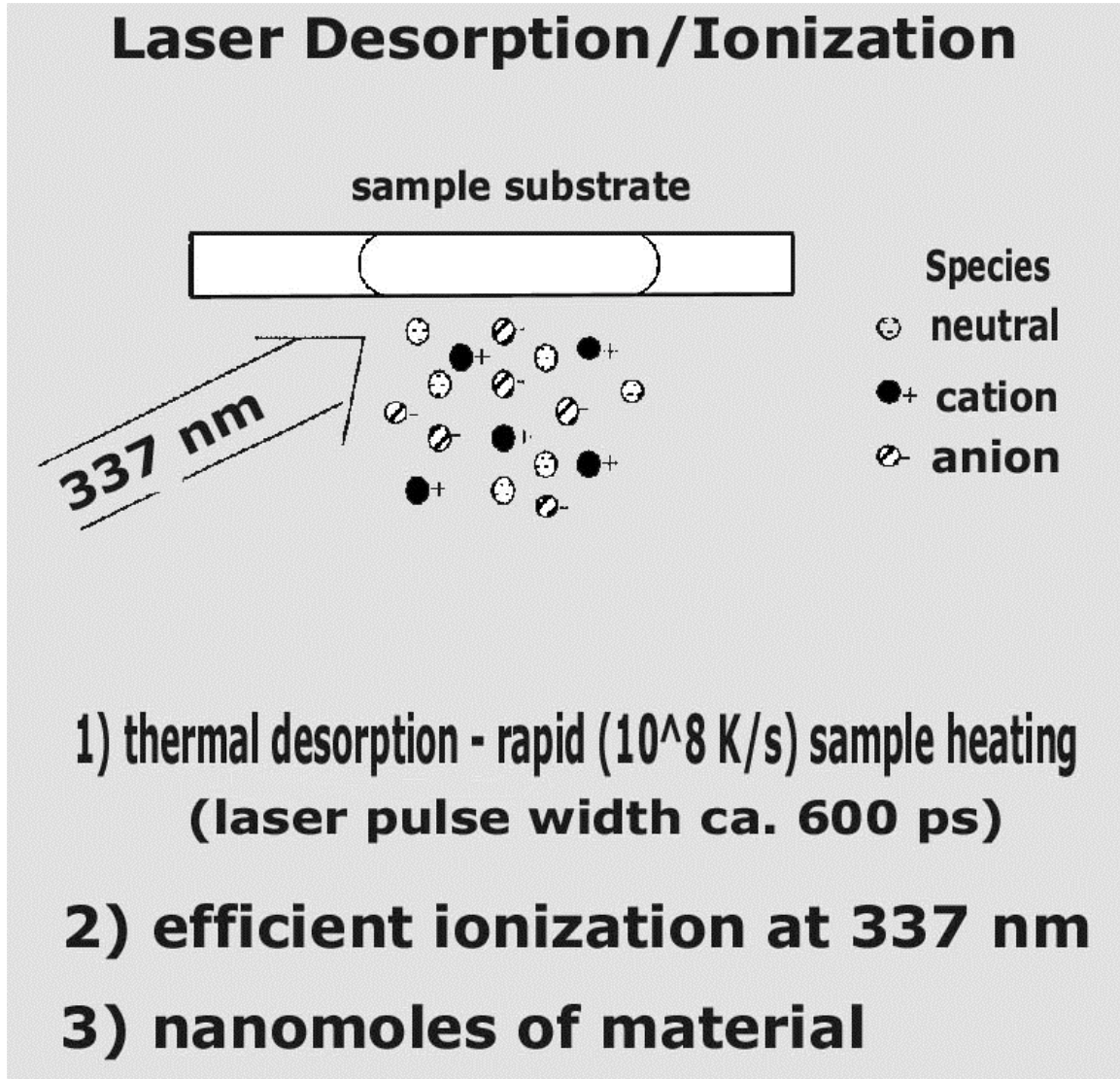


Fig. E1. Schematic illustrating the essential attributes of laser desorption mass spectroscopy. A pulsed 337-nm ultraviolet nitrogen laser desorbs neutral and ionized molecules from the surface of the sample. Ionized molecules are analyzed by time-of-flight mass spectroscopy.

BIJLAGE F

MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN KOOLDEELTJE 1

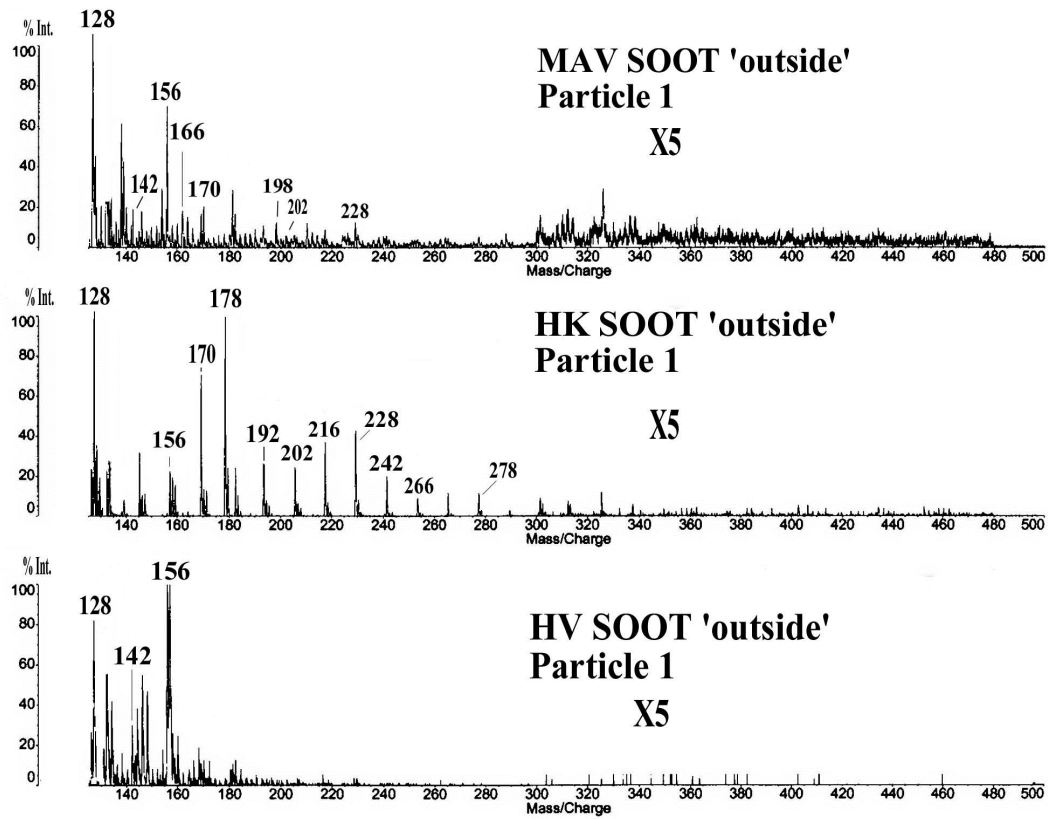


Fig. F1. Laser desorption mass spectra from outer surfaces of a grain in Spelderholt 3 MAV sample. High-mass region ( $m/z = 298$  and  $450$  amu) is vertically expanded 5X to enhance visibility of peak structure.

BIJLAGE G

VAN NATURE VOORKOMENDE PAK






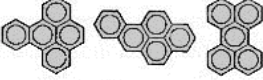





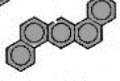












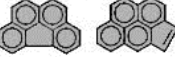
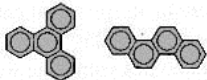
amu	COMPOUND NAME	STRUCTURE	amu	COMPOUND NAME	STRUCTURE
128	a naphthalene		242	methyl-d	
142	methyl-a		250	corannulene*	
154	acenaphthalene, biphenyl*		252	e benz(o)-c, perylene*	
156	dimethyl-a		266	methyl-e	
166	fluorene		276	benz(o)-e, anthanthrene*	
170	trimethyl-a		278	dibenz(o)-b, anthanthracene**	
178	b phenanthrene, anthracene		280	dimethyl-e	
190	cyclopenta-b*		294	trimethyl-e	
192	methyl-b		300	f coronene *	
202	c fluoranthene, pyrene*		314	methyl-f	
206	dimethyl-b		328	dimethyl-f	
220	trimethyl-b		342	trimethyl-f	
226	benz(o)-c, cyclopentapyrene*				
228	d triphenylene chrysene				

Fig. G1. Polycyclic aromatic hydrocarbons (parent molecules) typically found in a variety of natural samples (sediments, hydrothermal vents, marine aerosols) in the terrestrial environment as well as in the three charcoal-rich ash samples.

BIJLAGE H

MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN  
KOOIDEELTJES 2 EN 3

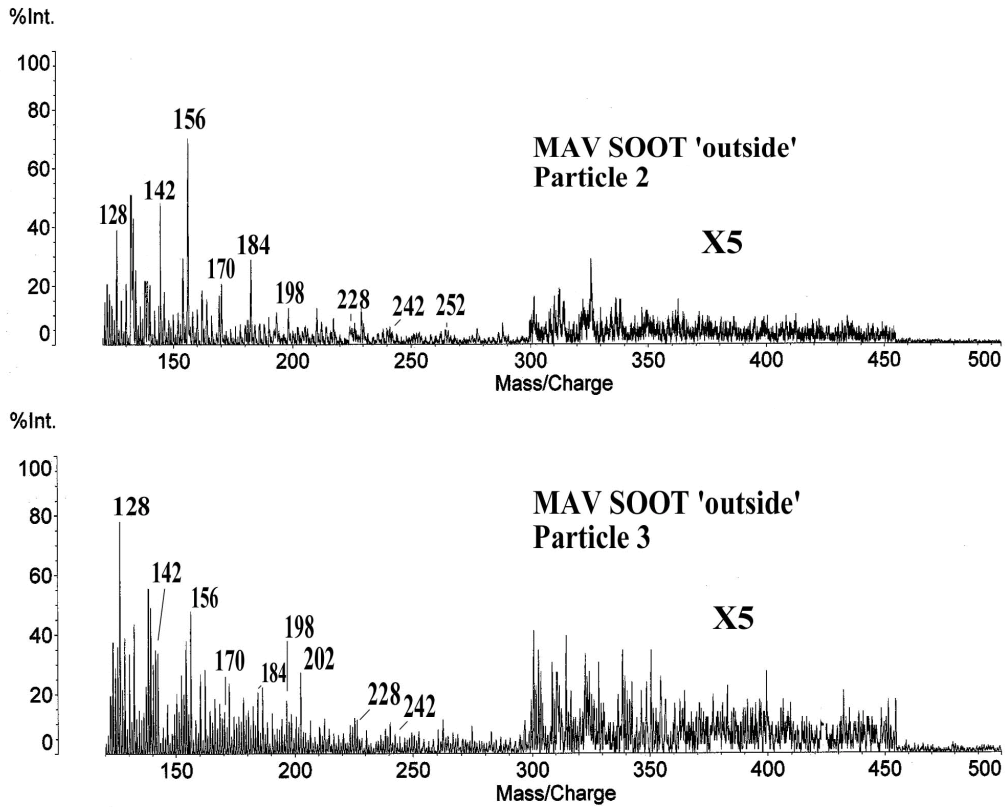


Fig. H1. Laser desorption mass spectra from outer surfaces of two grains in Spelderholt 3 MAV sample. High-mass region ( $m/z = 298$  and  $450$  amu) is vertically expanded 5X to enhance visibility of peak structure.

BIJLAGE I

MASSASPECTRA VAN HET INWENDIGE OPPERVLAK VAN  
GESPLETEN DEELTJES

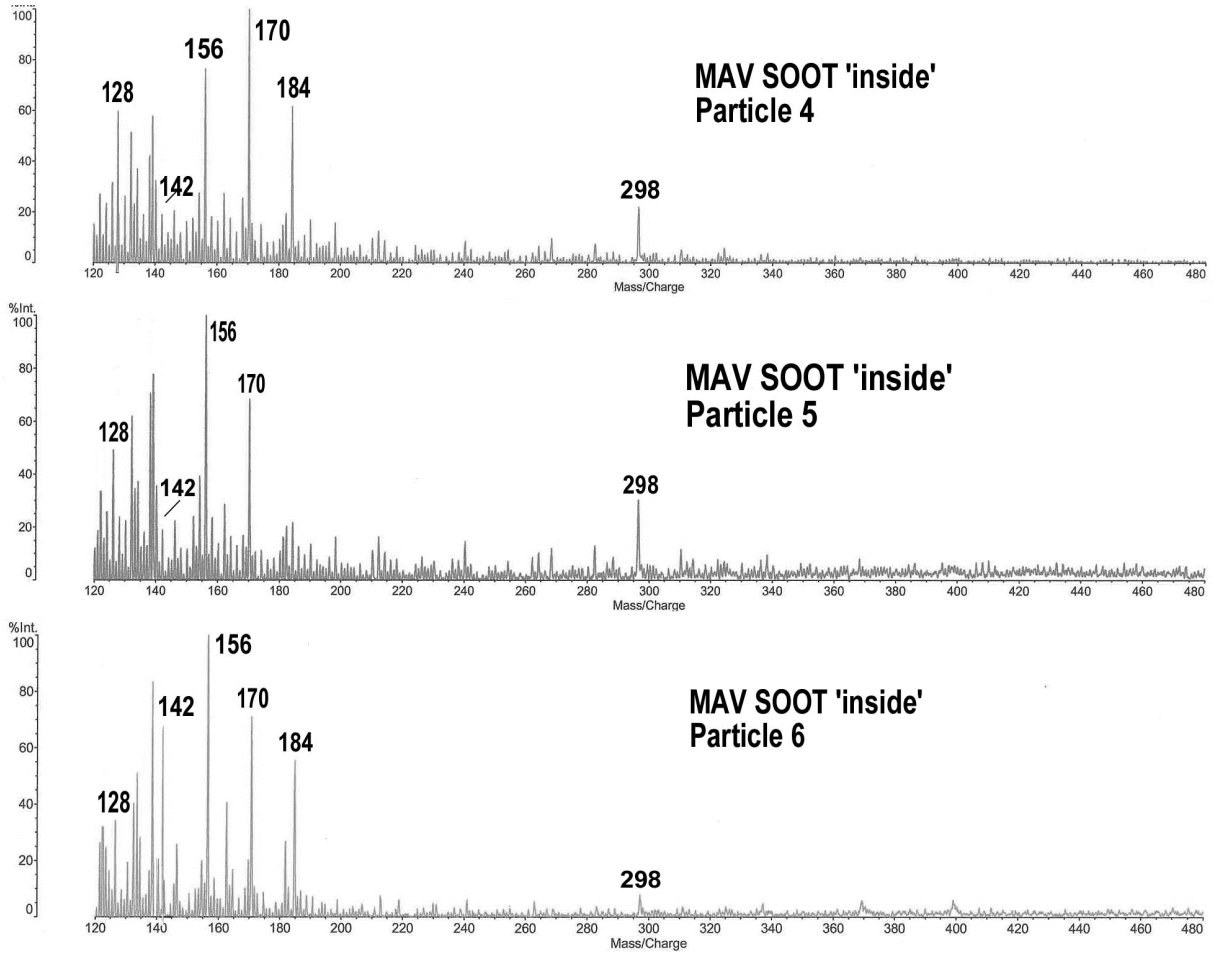


Fig. I1. Laser desorption mass spectra from interior (cleaved) surfaces of three grains in Spelderholt 3 MAV sample.

BIJLAGE J

MASSASPECTRA VAN HET UITWENDIGE OPPERVLAK VAN  
DRIE HOGE VAART-DEELTJES

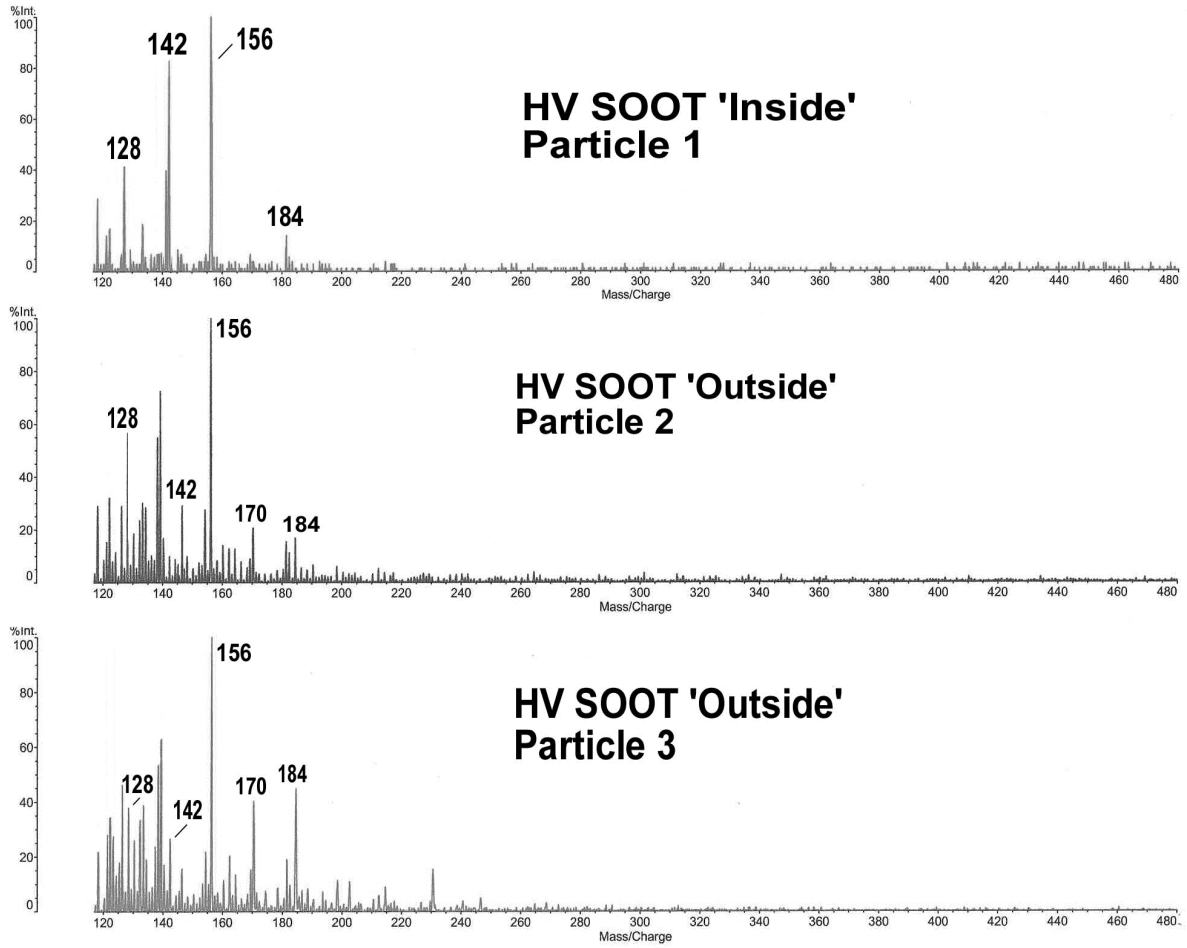


Fig. J1. Laser desorption mass spectra from outer surfaces of three grains in Hoge Vaart 35839 (902064-3) sample.

BIJLAGE K

MASSASPECTRA VAN DE IN- EN UITWENDIGE OPPERVLAKKEN VAN  
DRIE DEELTJES VAN HET HOUTSKOOLEXPERIMENT

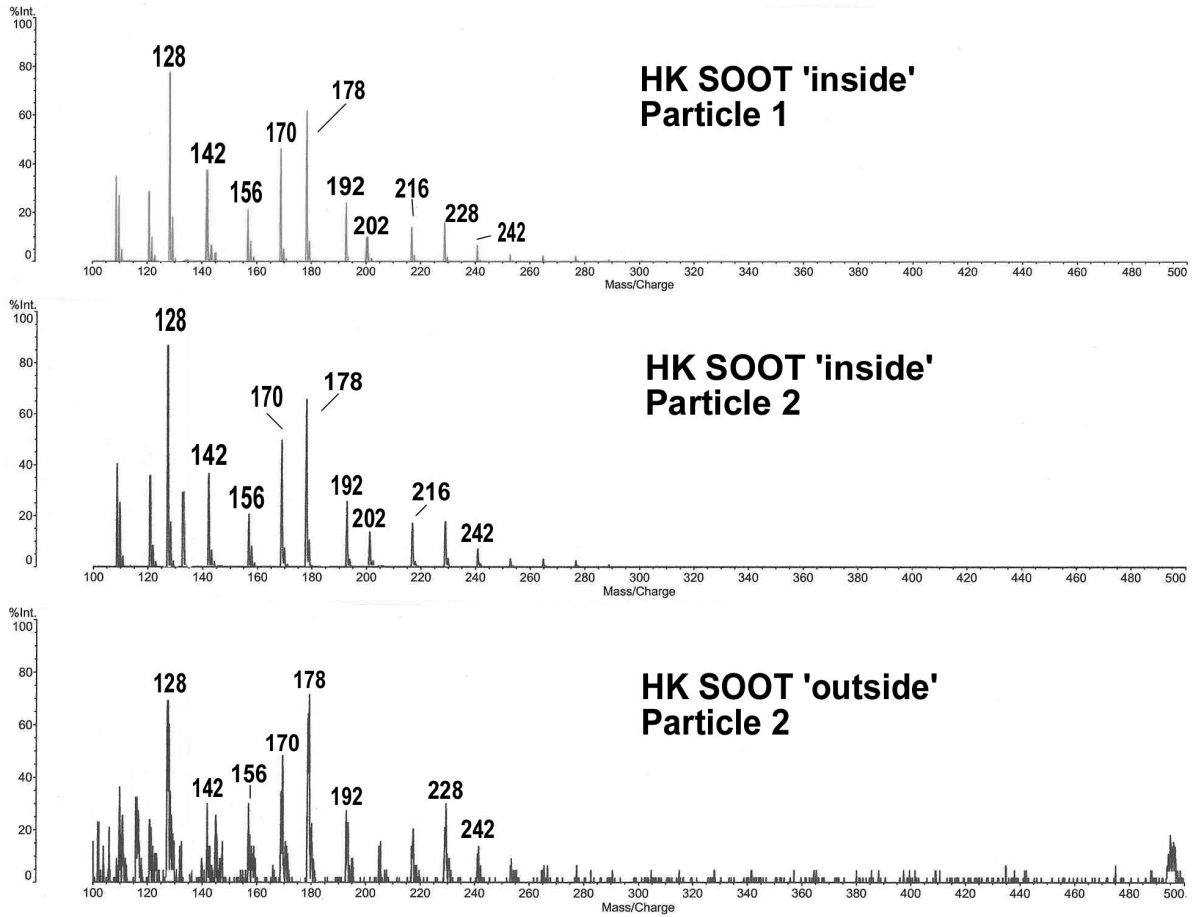


Fig. K1. Laser desorption mass spectra from randomly selected inner and outer surfaces of three grains in HK *Quercus* experiment sample. Note the relative overall uniformity of PAH signal and constant alkylation. The peak at ~500 amu is unidentified.