

NN31050.1987.5

1986-01

**stora**

Zware metalen uit zuiveringslib  
in  
grond en gewas

Literatuur-evaluatie

32/411

STICHTING TOEGEPAST ONDERZOEK  
REINIGING AFVALWATER

**stora**

postbus 414, 2280 AK rijswijk



070-99.11.33

stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

Zware metalen uit zuiveringslib  
in  
grond en gewas

Literatuur-evaluatie

16 MAI 1987



0000 0194 3915

Inhoud	1 - 3
Ten geleide	5
SAMENVATTING EN CONCLUSIES	6
1 INLEIDING	12
1.1 Milieuhygiënische bezwaren verbonden aan een accumulatie van zware metalen in de bodem	14
1.2 Normstelling	16
1.3 Belasting van het milieu met zware metalen	17
1.4 Bestaan "plant-relevante" analysemethoden voor de bepaling van zware metalen in slib en bodem ?	18
2 ZWARE METALEN IN DE BODEM	21
2.1 Bodemkenmerken die voornamelijk bepalend zijn voor het gedrag van zware metalen in de bodem	22
2.1.1 Kleimineralen	24
2.1.2 Organische stof	25
2.1.3 Kalkgehalte van de bodem	26
2.1.4 Oxyden van Al, Fe en Mn	26
2.1.5 Kationenuitwisselcapaciteit	27
2.1.6 De pH	27
2.1.7 De redoxpotentiaal	28
2.1.8 Vochtgehalte en ionensterkte	29
2.2 Processen die veel invloed hebben op het gedrag en de bindingsvormen van zware metalen in de bodem	30
2.2.1 Adsorptie - Desorptie - Ionenuitwisseling	30
2.2.2 Complexvorming	32
2.2.3 Precipiteren/oplossen van zouten	33
2.2.4 Microbiologische processen	33
2.3 Fysisch-chemisch gedrag van zware metalen in de bodem	35
2.3.1 Arseen (As)	36
2.3.2 Cadmium (Cd)	36
2.3.3 Chroom (Cr)	37
2.3.4 Koper (Cu)	37
2.3.5 Kwik (Hg)	38
2.3.6 Lood (Pb)	39
2.3.7 Nikkel (Ni)	40
2.3.8 Zink (Zn)	40
2.4 Binding van zware metalen in de bodem	41

3	ANALYSEMETHODEN	47
3.1	Kanttekeningen bij het chemisch onderzoek	48
3.2	Harde ontsluitingsmethoden	49
3.3	Zachte ontsluitingsmethoden (enkelvoudige extracties)	52
3.4	Stapsgewijze extracties	56
3.4.1	Extractie via een stapsgewijze pH-verlaging	59
4	ZWARE METALEN IN ZUIVERINGSSLIB	61
4.1	Verwijdering van zware metalen in een voorbezinktank	63
4.2	Verwijdering van zware metalen tijdens het zuiveringsproces	64
4.3	De binding van zware metalen in zuiveringsslib	69
4.3.1	Binding aan de organische fractie uit actiefslib	69
4.3.2	Bindingsvormen van zware metalen in zuiveringsslib	70
4.3.3	Bindingssterkte van zware metalen aan slib	70
4.4	Gehalte aan extraheerbare zware metalen in 24 Nederlandse zuiveringsslibben	86
5	TOEVOEGING VAN ZWARE METALEN MET ZUIVERINGSSLIB AAN DE BODEM	86
5.1	Enkele kwantitatieve aspecten	98
5.2	Biochemische en fysisch-chemische veranderingen in de bodem door het toevoegen van zuiveringsslib	100
5.3	Beschikbaarheid van metalen op wat langere termijn bezien	103
5.4	Uitspoeling vanuit de bouwvoor	109
6	OPNAME VAN ZWARE METALEN DOOR DE PLANT	113
6.1	De centrale rol van de bodem(oplossing)	115
6.2	De invloed van de plantensoort en van de groeiomstandigheden	118
6.3	De relatie tussen het gehalte aan zware metalen in de grond en de concentratie in het gewas	119
7	CHEMISCH ONDERZOEK AAN SLIB/GROND EN LANDBOUWKUNDIGE BETEKENIS	120
7.1	Enkelvoudig onderzoek	121
7.1.1	Harde ontsluitingsmethoden	124
7.1.2	Zachte ontsluitingsmethoden	127
7.2	Vergelijkende studies	135
8	REFERENTIES	140

BIJLAGE A :	De binding van zware metalen in 18 riviersedimenten	A - 1
BIJLAGE B :	Richtlijnen in een aantal landen voor de afzet van slib in de landbouw	B - 1
BIJLAGE C :	Resultaten van stapsgewijze extracties van diverse soorten slib	C - 1
BIJLAGE D :	Interimrapportage STORA-project 3.7 (oktober 1980) De ontsluiting en specifieke extraheerbaarheid van zware metalen in zuiveringsslib	D - 1

Ten geleide

Dit literatuuronderzoek werd door het algemeen bestuur van de STORA, op voorstel van de Onderzoekadviescommissie (OAC)\* van deze stichting, opgedragen aan de Hoofdgroep Maatschappelijke Technologie TNO, en is uitgevoerd door ir. D.H. Eikelboom.

De compilatie geeft de stand van kennis omstreeks eind 1984 en begin 1985; ook de resultaten van eerder, niet-gepubliceerd STORA-onderzoek (project 3.7/"Zware metalen in zuiveringsslib") zijn daarin verwerkt.

Rijswijk, mei 1986.

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

---

\*De Onderzoekadviescommissie, die tot dit project adviseerde, bestond uit:  
prof.ir. A.S.J. Foot (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en  
dr.ir. B.J. Eggink, prof.dr. P.G. Fohr, ir. B. Zapper, ir. C.H. Eugeleijn, ir. I.S.  
Egger, ir. Th.G. Martijn, ir. H.A. Meijer, ir. H.M.J. Scheltinga, dr.ir. D.W. Scholte  
Onig, ir. J. van Selm, ir. M. Tiessens, drs. A.A. Wisseijer (leden).

## SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In opdracht van de "Stichting Toegepast Onderzoek Reiniging Afvalwater" is een literatuurstudie uitgevoerd naar de lotgevallen van de zware metalen arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), lood (Pb), nikkel (Ni) en zink (Zn), indien deze metalen met zuiveringsslib in de bodem worden gebracht. Hierbij is in het bijzonder aandacht geschonken aan de bruikbaarheid van de resultaten verkregen met diverse analysemethoden bij het beoordelen van deze lotgevallen.

### *Bindingsvormen van metalen*

In de bodem is een zeer klein gedeelte van de aanwezige metalen in opgeloste vorm (als ionen of gebonden aan opgeloste complexen) in de waterfase aanwezig. Veruit het grootste gedeelte is aan de vaste fase gebonden. Hierbij kunnen de volgende bindingsvormen worden onderscheiden:

- a. uitwisselbaar gebonden;
- b. geadsorbeerd gebonden;
- c. gebonden aan organisch materiaal;
- d. geprecipiteerd als bijv. carbonaten, hydroxyden, fosfaten, sulfiden, etc.;
- e. gebonden aan (hydr)oxyden van ijzer en mangaan;
- f. opgesloten in primaire en secundaire kleimineralen.

De fracties a. en b. zijn relatief zwak gebonden, de fracties c. t/m e sterker, terwijl fractie f. als vrijwel inert wordt beschouwd. Via een ingewikkeld, en nog onvoldoende begrepen, stelsel van evenwichten is het gehalte in oplossing gekoppeld aan de fracties a. t/m e.

### *Bodemkarakteristieken*

In de meeste bodems is een belangrijk gedeelte, volgens sommige referenties circa 50%, van de metalen gebonden aan fractie f. De verdeling van het resterende gedeelte over de diverse bindingsvormen wordt primair bepaald door de intrinsieke eigenschappen van de betreffende bodem (zoals het gehalte aan

kleimineralen, aan organische stof, aan diverse hydroxyden, etc.) en door de heersende omstandigheden (o.a. pH, redoxpotentiaal, microbiologische activiteit). In hoofdstuk 2 wordt hierop uitvoerig ingegaan. Vooral de pH heeft grote invloed, omdat veel bindingsvormen alleen stabiel zijn bij een pH > 6,5 à 7,0. Bij een lage pH lossen diverse precipitaten op (o.a. carbonaten en hydroxyden), worden gebonden metaalionen tegen  $H^+$ -ionen uitgewisseld en kan de organische fractie minder metalen binden.

### *Metaaleigenschappen*

Ook de eigenschappen van de metalen zelf spelen een belangrijke rol. Cd, Ni en Zn zijn bij een pH < 8 vooral in de ion-vorm aanwezig. Deze ionen zijn via ionenuitwisseling en adsorptie relatief zwak gebonden en zijn daardoor relatief gemakkelijk te mobiliseren. Cr, Hg en Pb daarentegen zijn, op diverse wijze, zeer stevig gebonden. Cu wordt voor een groot gedeelte sterk aan de organische fractie gebonden; slechts een klein gedeelte van het aldus gebonden koper is in beginsel mobiel via de vorming van oplosbare organometaalcomplexen. As komt in de bodem vooral voor in de vorm van slecht oplosbare arsenaten en is daardoor ook stevig gebonden. Er bestaat vrijwel geen kwantitatieve informatie inzake de verdeling van de metalen over de potentiële bindingsplaatsen in verschillende grondsoorten.

### *Analysemethode*

Analysemethoden van grond en slib kunnen worden ingedeeld op basis van het criterium "harde", respectievelijk "zachte" ontsluiting. Met een harde ontsluiting wordt het totale gehalte aan metalen bepaald. De diverse methoden (zie NEN normaalbladen 6447, 6464 en 6465) leiden tot uitkomsten die onderling goed vergelijkbaar zijn. Met zachte ontsluitingsmethoden wordt de extractie van bepaalde bindingsfracties nagestreefd. Het is hierbij van groot belang dat een bepaalde fractie met het gebruikte reagens, en redelijk specifiek en vrijwel volledig wordt geëxtraheerd. In de literatuur worden tientallen zachte extractiemiddelen vermeld. Uit een vergelijkend onderzoek is echter gebleken dat met reagentia, die min of meer gelijkwaardig aan elkaar zouden moeten zijn (bijv. geschikt voor de extractie van de uitwisselbaar gebonden fractie), grote verschillen in extractierendement werden bereikt. Deze verschillen konden op basis van de beschikbare informatie niet worden



verklaard. Dit betekent dat de resultaten van erg veel onderzoeken niet onderling kunnen worden vergeleken.

Analysemethoden kunnen ook worden onderscheiden als "enkelvoudige" (zie hierboven), respectievelijk "stapsgewijze" methoden. Bij stapsgewijze extracties wordt een fractionering van het te onderzoeken materiaal nagestreefd, c.q. de selectieve extractie van de diverse metaalbindingsfracties. De grond of het slib wordt hiertoe achtereenvolgens met een aantal zachte extractiereagentia behandeld. Het residu wordt met een harde ontsluitingsmethode behandeld. Op de aldus verkregen resultaten wordt in de volgende sectie nader ingegaan.

#### *Metalen in zuiveringsslib*

In een rioolwaterzuiveringsinrichting (rwzi) bezinkt 40 - 60% van de aangevoerde metalen (Ni echter slechts voor circa 20%) in de voorbezinktank. Tijdens het beluchtingsproces worden de resterende metalen gedeeltelijk gebonden. De concentratiefactor in het slib bedraagt  $10^3 - 10^4$ . Voor Ni en Cu worden respectievelijk de laagste en de hoogste verwijderingspercentages gevonden. Tijdens de slibstabilisatie neemt het gehalte aan zware metalen (uitgedrukt in mg metaal per kg droge stof) verder toe door de afbraak van organisch materiaal. Slibgisting lijkt tot hogere metaalgehalten te leiden dan aërobe slibstabilisatie. Waarschijnlijk houdt dit verband met de extra bindingsmogelijkheden (sulfiden en carbonaten) voor zware metalen in een slibgistingstank.

De verdeling van de metalen over een aantal potentiële bindingsfracties in slibben is onderzocht via diverse stapsgewijze extractieprocedures. De verkregen resultaten verschilden onderling zeer sterk. Dit kon niet worden verklaard uit mogelijke verschillen in slibkwaliteit. De grote discrepantie werd veroorzaakt door de toegepaste extractieprocedures. Kennelijk waren de toegepaste reagentia niet voldoende specifiek om bepaalde bindingsfracties selectief te extraheren. Er kan geen duidelijke voorkeur voor een bepaalde extractieprocedure worden uitgesproken. Alleen bij Cd (cadmiumcarbonaten vormen een grote fractie) en Ni (grote fractie uitwisselbaar en geadsorbeerd) stemden de resultaten enigszins met elkaar overeen. Het is derhalve nog niet mogelijk om kwantitatief te bepalen op welke wijze, c.q. in welke bindingsvormen, de zware metalen met zuiveringsslib in de bodem worden gebracht.

Op diverse wijzen is nagegaan hoe "stevig" de metalen aan slib zijn gebonden. "Stevig" is hierbij een relatief begrip omdat de bindingssterkte van een bepaalde fractie mede wordt bepaald door de heersende omstandigheden. Geconcludeerd werd dat Cu, Cr, Pb en waarschijnlijk ook As en Hg zeer sterk in of aan het slib zijn gebonden. Cd, Zn en vooral Ni zijn veel gemakkelijker mobiliseerbaar. In de bodem wordt een analoog gedrag waargenomen.

#### *Slibafzet in de landbouw*

De metalen worden met het slib voor een zeer groot gedeelte in een gebonden vorm op of in de bodem gebracht. Vervolgens zal een gedeeltelijke herverdeling van de metalen plaatsvinden, omdat sommige bindingsfracties uit het slib in een bodem niet stabiel zijn. Sulfiden zullen na verloop van tijd worden geoxydeerd, carbonaten lossen op in zure gronden, een deel van de organische fractie wordt snel afgebroken etc. Dit leidt echter niet tot een langdurige verhoging van het gehalte aan metalen in het bodemvocht. De gehalten in oplossing nemen slechts tijdelijk toe. De effecten zijn ook niet cumulatief. Dit betekent dat de slibdoseringen uit voorafgaande jaren slechts in beperkte mate bijdragen tot het gehalte aan metalen in oplossing, dat wil zeggen de fractie waaruit de gewassen primair putten.

De toegevoegde metalen worden echter ook niet echt geïmmobiliseerd (opgenomen in fractie f., zie blz. 6). Dit betekent dat de metalen uit slib terechtkomen in de "bodempool" (fracties a. t/m e.), die het gehalte in oplossing bepaalt. Op wat langere termijn bezien wordt de beschikbaarheid van de toegevoegde metalen dus voornamelijk bepaald door de eigenschappen van de bodem en niet door de kwaliteit van het slib.

Bij de meeste onderzoeken werd geen duidelijke uitspoeling van metalen vanuit de bouwvoor vastgesteld. Bij een bodemonderzoek van een voormalige "sewage farm" werd echter een sterke uitspoeling van Ni en Cd waargenomen.

#### *Opname door de plant*

Bij de opname door het gewas moet onderscheid worden gemaakt tussen enerzijds As, Cr, Hg en Pb en anderzijds Cd, Ni en Zn. De eerstgenoemde metalen worden vrijwel niet opgenomen door en/of getransloceerd in planten. Bij Cd, Ni en Zn is dit echter wel het geval. Cu wordt in beperkte mate opgenomen door de wortels, hetgeen het afsterven van de plant tot gevolg kan hebben,

maar vrijwel niet getransloceerd. Het uiteindelijke gehalte aan metalen in de gewassen is overigens niet alleen afhankelijk van de concentraties aan metalen in de bodem, maar ook van de plantensoort, de groeiomstandigheden, de grondsoort etc. Verhoging van het metaalgehalte in de bodem leidt in beginsel tot een verhoogd metaalgehalte in het gewas. Het effect is echter alleen bij hoge metaaldoseringen significant aantoonbaar. De negatieve effecten van een langzame accumulatie van metalen in de bodem op de bodem-microorganismen en op het gehalte in het gewas kunnen met de huidige kennis niet worden gekwantificeerd.

Er is in de loop van de jaren een zeer grote inspanning geleverd om het uiteindelijke gehalte aan metalen in het gewas te kunnen voorspellen op basis van analyses van grond, al dan niet na toevoeging van slib. Hierbij is zowel gezocht naar verbanden tussen het gehalte in planten en het totale gehalte in de bodem (harde ontsluiting), als naar relaties tussen opname door het gewas en de grootte van bepaalde bindingsfracties in de bodem (zachte ontsluitingen). Hieruit kan alleen maar worden geconcludeerd dat voor dit doel universeel toepasbare extractiemiddelen nog niet zijn gevonden. De aange- toonde verbanden golden alleen voor de specifieke onderzoeksituatie (één bepaalde plant op één bepaalde grondsoort) en konden niet worden geëxtra- poleerd naar andere situaties.

#### *Conclusies*

1. Zowel in de bodem als in het zuiveringsslib zijn Cd, Ni en Zn relatief zwak en As, Cu, Cr, Hg en Zn stevig gebonden aan de vaste fasen.
2. Cd, Ni en Zn worden door gewassen in de eetbare delen opgenomen. Bij de andere metalen is dit niet of nauwelijks het geval. Hoge gehalten van deze metalen in de bodem kunnen wel de groei van planten remmen.
3. Toevoeging van zuiveringsslib leidt tijdelijk tot hogere gehalten aan metalen in de bodemoplossing (korte termijn effect).
4. Na verloop van tijd komen de toegevoegde metalen terecht in de "bodempool" van deze elementen (gebonden aan kleimineralen, organische stof en hydroxyden of aanwezig als precipitaten). De in de bodem heersende omstandigheden bepalen vervolgens de beschikbaarheid van de metalen voor gewassen (langere termijn).

5. Harde ontsluitingsmethoden geven informatie over de totaal aanwezige hoeveelheid zware metalen en derhalve over de hoeveelheden die op langere termijn potentieel beschikbaar zouden kunnen komen.
6. Met zachte ontsluitingsmethoden wordt de extractie van bepaalde bindingsfracties nagestreefd. Er is echter een grote discrepantie tussen de uitkomsten van de talrijke onderzoeken waarbij zachte ontsluitingsmethoden werden toegepast. Er kan daarom niet worden aangegeven met welke reagentia bepaalde fracties en specifiek en volledig kunnen worden geëxtraheerd.
7. Universeel toepasbare extractiemiddelen, waarmee het gehalte in planten kan worden voorspeld op basis van extractie van grond (+ slib), zijn nog niet beschikbaar.

## 1 INLEIDING

Biologische zuivering van afvalwater gaat gepaard met de produktie van zuiveringsslib. Dit produkt bevat een aantal, vanuit een landbouwkundig standpunt beschouwd, nuttige elementen (zie tabel 1). Dit betreft vooral de stikstof en, in mindere mate, het fosfaat<sup>83</sup>. Daarnaast heeft slib een hoog organisch stofgehalte en mede daardoor een sterk waterbindend vermogen<sup>170</sup>.

Tabel 1. Samenstelling van zuiveringsslib in vergelijking tot andere organische meststoffen<sup>184</sup>

	droge stof %	org. stof*)	stikstof N*)	fosfaat P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *)	kali K <sub>2</sub> O*)	kalk CaO*)	magnesium MgO*)
stalmest	21,5	65	2,6	1,8	1,6	1,9	0,7
gier	2,6	38,5	15,4	0,8	30,8	3,8	- **)
rundveedrijfmest	9,5	63,2	4,6	2,1	5,3	2,1	1,1
varkensdrijfmest	8	78,8	8,8	5	5	4,4	1,3
kippedrijfmest	16	71,9	5,6	5,5	2,8	10,4	0,9
kalverdrijfmest	2	75	10	6,5	11	- **)	- **)
nat zuiveringsslib	5	60,5	4,4	4,6	0,4	4,8	0,4
laagste en hoogste waarden gevonden in zuiveringsslib	2-10	37,2-78,6	1,9-7,9	1,3-9,3	0,0-1,4	1,8-9,0	0,1-1,0

\*) Opgave in procenten van droge stof.

\*\*\*) Niet bekend.

Beide kenmerken maken het produkt geschikt als bodemverbeteringsmiddel. Het is dan ook niet vreemd dat voor het slib een bestemming in de agrarische sector werd en wordt gezocht<sup>34,42,53,170,184</sup>. De afzet van zuiveringsslib in de landbouw vindt dan ook - niet alleen in Nederland, maar ook in veel andere landen - reeds sedert vele tientallen jaren plaats.

Als gevolg van een toename van de zuiveringsinspanning gedurende de laatste decaden, is de produktie van slib enorm toegenomen <sup>54</sup>. In Nederland werd in 1980 circa 260.000 ton (droge stof) zuiveringsslib geproduceerd. Hiervan kreeg 62,5% een nuttige bestemming. Het overgrote deel (57%) werd afgezet in de landbouw <sup>53</sup>. Zowel door deze ontwikkeling als door het feit dat dit slib, naast nuttige verbindingen, ook diverse bestanddelen bevat die een potentieel gevaar voor het milieu zijn <sup>35,170</sup>, is met betrekking tot het slibgebruik als meststof en bodemverbeteringsmiddel voortdurend aandacht en begeleiding vereist <sup>149</sup>. Eén van de aan deze nuttige bestemming verbonden bezwaren betreft de introductie met het slib van daarin aanwezige zware metalen in het milieu. Zware metalen komen daardoor in voedselketens, zowel binnen het menselijk voedingspatroon als ook in min of meer natuurlijke ecosystemen.

Zware metalen komen "van nature" in iedere bodem voor. De huidige gehalten in de bodem zijn bepaald door de ontstaansgeschiedenis van de betreffende bodem en de urbane beïnvloeding gedurende voorafgaande decennia. Via bemesting, deponie vanuit de lucht, overstromingen (uiterwaarden) en storten van afvalstoffen worden veel meer zware metalen op/in de bodem gebracht dan de hoeveelheid die hieraan via het gewas wordt onttrokken. Het gewas neemt slechts een fractie ( $\ll 1\%$ ) van de aanwezige metalen op <sup>30,34,41,42,189</sup>. De gehalten in de bodem zijn dus niet constant, maar stijgen voortdurend <sup>52</sup>. Een en ander heeft geleid tot vaak aanmerkelijke verschillen in het zware metaal-gehalte van diverse bodems <sup>51,55</sup>. De invloed van menselijke activiteiten is enkele jaren geleden zeer fraai geïllustreerd door een onderzoek van riviersedimenten <sup>161</sup>. Bij dit onderzoek kon duidelijk worden vastgesteld dat in sterk vervuilde rivieren de zware metalen veel minder sterk aan de vaste fase zijn gebonden dan in schone rivieren (zie Bijlage A).

Planten - maar ook sommige dieren, o.a. wormen <sup>18</sup> - nemen zware metalen uit de bodem op. Voor het merendeel van de metalen geldt zelfs dat de plant hiervan geringe hoeveelheden nodig heeft om goed te kunnen groeien (sporenelementen) <sup>23,30</sup>. De opname door de plant blijft echter niet beperkt tot de hoeveelheden die voor een optimale groei noodzakelijk zijn. De plant zal in beginsel meer metalen op kunnen nemen, naarmate het beschikbare gehalte hiervan in de bodem hoger is. Aan deze verhoogde opname is een aantal milieuhygiënische bezwaren verbonden. Hierop zal in de volgende paragraaf nader worden ingegaan.

## 1.1 MILIEUHYGIËNISCHE BEZWAREN VERBONDEN AAN EEN ACCUMULATIE VAN ZWARE METALEN IN DE BODEM

De toepassing van zuiveringsslib op landbouwgronden betekent dat het zware metalen-gehalte van de bodem langzaam maar zeker zal worden verhoogd. Aan deze accumulatie in de bouwvoor is een aantal bezwaren verbonden, namelijk 34,41,48,50,184:

- via een verhoogde opname door het gewas worden meer zware metalen in diverse kringlopen geïntroduceerd;
- een te hoog gehalte in de bodem kan de groei van sommige planten remmen;
- bodemmicroorganismen, die een onmisbare schakel in de materiekringlopen vormen, worden geremd door te hoge concentraties aan zware metalen;
- via een directe consumptie van grond, bijv. door wormen of grazend vee, kunnen zware metalen worden opgenomen door organismen die zelf een schakel in een voedselpyramide vormen;
- een toeneming van het gehalte in de bodem vergroot de kans op uitspoeling naar het grondwater.

Zware metalen zijn metalen met een soortelijk gewicht van meer dan  $5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Er zijn 52 zware metalen bekend, waarvan ijzer (Fe) en mangaan (Mn) relatief het meest algemeen voorkomen <sup>23</sup>.

Van de zware metalen zijn in het kader van de onderhavige vraagstelling vooral van belang: arseen (As), cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), lood (Pb), nikkel (Ni) en zink (Zn). Deze acht metalen kunnen, indien wordt gelet op de bezwaren verbonden aan hun introductie in het milieu, worden ingedeeld in twee groepen, namelijk <sup>2,30,41</sup>:

- I Metalen die reeds bij een betrekkelijk lage concentratie een zoötoxische werking hebben (i.e. direct schadelijk zijn voor de gezondheid van mens en dier). As, Cd, Hg en Pb behoren tot deze groep.
- II Metalen waarbij men in eerste instantie vooral bevreesd is voor hun phytotoxische (= remming groei en opbrengst van de plant) werking. Dit betreft Cu, Cr, Ni en Zn. Deze metalen kunnen daarnaast ook een zoötoxische werking hebben. Van koper is het bijvoorbeeld bekend dat langdurige blootstelling aan hoge concentraties fataal is voor o.a. schapen en paarden <sup>50</sup>.

De toxische werking van de metalen hangt vooral samen met hun eigenschap om een binding aan te gaan met complexerende en/of chelerende groepen aanwezig in enzymsystemen van plant en dier. Hierdoor kan de specifieke enzymwerking worden beïnvloed <sup>29</sup>.

Het transport van de metalen vanuit het slib, via de bodem naar mens en dier, verloopt voornamelijk via de consumptie van plantaardige gewassen. Introductie van metalen in voedselkringlopen via de consumptie van dierlijke produkten als eieren, vlees of melk vindt slechts in zeer beperkte mate plaats, ondanks de forse opname van grond door grazend vee <sup>74</sup>. Dit blijkt o.a. uit de analyse op zware metalen van produkten afkomstig van zogenaamde "sewage farms". In de bodem van deze boerderijen waren, door het gedurende tientallen jaren verregenen en/of infiltreren van rioolwater, zeer hoge gehalten aan metalen aanwezig. Desondanks konden in de meeste vleesprodukten en in de melk van deze boerderijen vrijwel geen verhoogde gehalten aan zware metalen worden aangetoond <sup>42, 159, 165, 188</sup>. De enige uitzondering betrof het metaal Cd. Duidelijk verhoogde cadmiumconcentraties werden aangetoond in de lever en de nieren van de koeien. Bij een Nederlands onderzoek werden vergelijkbare resultaten gevonden <sup>59</sup>.

Er bestaat geen algemene overeenstemming over het exacte gehalte in de plant waarboven sprake is van toxische effecten. Een uitvoerige behandeling van deze problematiek valt buiten de doelstelling van deze literatuurstudie. Om toch een indruk te geven van de orde van grootte van deze gehalten worden in tabel 2 enkele drempelwaarden uit de literatuur vermeld. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen phytotoxische en zoötoxische effecten.

Tabel 2. Gehaltes in de plant (in mg/kg droog materiaal) waarboven sprake is van een zoötoxische (= Z), respectievelijk een phytotoxische (= P) werking <sup>185</sup>

metaal	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
gehalte	0,5	20	10	1	10	10	200
P/Z	Z	P	P	Z	P	Z	P



## 1.2 NORMSTELLING

Het zal na het voorafgaande duidelijk zijn dat grote bezwaren verbonden zijn aan een sterke accumulatie van zware metalen in de bodem. In een dichtbevolkte en veelal sterk geïndustrialiseerde samenleving is het echter praktisch onmogelijk om de verrijking van de bodem met metalen volledig te voorkomen. Ten einde deze verrijking toch zoveel mogelijk te beperken, wordt de emissie van zware metalen uit een aantal potentiële bronnen zoveel mogelijk aan banden gelegd via een stelsel van wettelijke bepalingen en/of vrijwillig aanvaarde beperkingen.

Bij de toepassing van zuiveringsslib in de landbouw worden in Nederland de "Richtlijnen voor de afzet van vloeibaar zuiveringsslib ten behoeve van gebruik op bouw- en grasland" gehanteerd <sup>184</sup>. Deze richtlijnen, die zijn opgesteld door de Unie van Waterschappen, dateren uit 1980. In 1984 zijn de maximaal toelaatbaar geachte gehalten van Cd en Hg in slib overigens gehalveerd en gebracht op de gehalten zoals deze in tabel 3 zijn vermeld.

Tabel 3. Maximaal toelaatbaar geachte gehalten (in mg/kg droge stof) aan zware metalen bij toepassing van zuiveringsslib in de landbouw <sup>184</sup>

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
10	5	500	600	5	500	100	2000

Het slib dat aan deze normen voldoet mag overigens niet onbeperkt in de landbouw worden gebruikt. Op bouwland en grasland mag jaarlijks slechts maximaal 2, respectievelijk 1 ton/ha worden toegepast. Aangenomen wordt dat op deze wijze binnen een periode van 80 à 100 jaar geen schade, uitgaande van de bodemvruchtbaarheid, wordt toegebracht aan de meest kwetsbare gronden <sup>81</sup>. Deze veronderstelling lijkt door de resultaten van een recent afgerond onderzoek te worden bevestigd <sup>83</sup>.

In een groot aantal landen zijn de laatste jaren van dit soort richtlijnen opgesteld. Deze verschillen overigens onderling vaak aanmerkelijk. Dit heeft

vooral te maken met het feit dat de risico's verbonden aan de accumulatie van zware metalen in de bodem niet goed kunnen worden gekwantificeerd. Bijlage B geeft een recent overzicht <sup>192</sup> van de richtlijnen op dit gebied in een tiental landen en van een EEG-voorstel inzake dit onderwerp <sup>145</sup>. De grote, onderlinge verschillen illustreren het complexe karakter van deze problematiek. In dit rapport zal niet nader worden ingegaan op de discussie over dit onderwerp en op de daaraan gekoppelde "dietary uptake" berekeningen <sup>43</sup>.

### 1.3 BELASTING VAN HET MILIEU MET ZWARE METALEN

Hoewel in de huidige rapportage de belasting van de bodem met zware metalen uit zuiveringsslib centraal staat, is dit bepaald niet de enige bron van de milieubelasting met zware metalen. Uit een literatuurstudie van enkele jaren geleden werd geconcludeerd dat, naast zuiveringsslib, ook (kunst)meststoffen en vooral ook de depositie vanuit de lucht in belangrijke mate bijdragen tot de belasting van de bodem met zware metalen <sup>143</sup>. Dezelfde bronnen worden ook in andere referenties genoemd <sup>31, 89</sup>. Landelijk gezien dragen de metalen in zuiveringsslib slechts voor 8 - 13% bij tot de belasting van de bodem in Nederland. Op percelen waar zuiveringsslib wordt toegepast is dit percentage uiteraard veel hoger (49 - 95% van de totale belasting). In tabel 4 wordt de belasting van de bodem met metalen uit zuiveringsslib, vergeleken met die uit de atmosfeer via droge en natte depositie. Deze laatste gegevens zijn ontleend aan praktijkmetingen gedurende de periode 1978 - 1982 <sup>130</sup>.

Tabel 4. Belasting (in g metaal/ha.jaar) van de bodem met zware metalen via zuiveringsslib en depositie vanuit de atmosfeer

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
belasting via depositie	6	3	4	58	-	100	11	390
belasting via slib *)								
bouwland	20	10	1000	1200	10	1000	200	4000
grasland	10	5	500	600	5	500	100	200

\*) Dosering volgens en gehalten uit de Unie Richtlijnen.

Het is opvallend dat voor As en Cd de input vanuit de atmosfeer praktisch gelijk is aan die uit zuiveringsslib. Dit was voor Cd overigens reeds eerder vastgesteld <sup>31,33</sup>.

#### 1.4 BESTAAN "PLANT-RELEVANTE" ANALYSEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN ZWARE METALEN IN SLIB EN BODEM ?

Metalen kunnen op diverse wijzen in slib of in de bodem aanwezig zijn; bijv. geprecipiteerd, geadsorbeerd aan de vaste fase, gebonden aan hydroxyden enz. Voor de bepaling van het zware metalen-gehalte in zuiveringsslib worden, in het kader van de Unie-Richtlijnen, zogenaamde harde ontsluitingsmethoden toegepast <sup>77</sup>. Bij deze analyses wordt de slibmatrix, waaraan de zware metalen op diverse manieren zijn gebonden, volledig vernietigd, zodat het totale gehalte van de metalen in het slib wordt bepaald. Hierbij wordt dus geen informatie verkregen over de verschillende bindingsvormen, en over de daaraan gekoppelde bindingssterkte, van de metalen in het slib. Toch wordt verwacht dat deze bindingsvormen tot op zekere hoogte bepalend zullen zijn voor de mate waarin de metalen voor het gewas beschikbaar zullen zijn of komen, wanneer dit slib in/op de bodem wordt gebracht <sup>34 37</sup>. In dit verband kan men spreken van "plant-relevante" fracties van zware metalen in de bodem. Hiermee worden de fracties bedoeld waaruit de plant vooral zal putten bij de opname van metalen uit de bodem.

In de literatuur wordt, naast harde ontsluitingsmethoden, ook een groot aantal zachte ontsluitingsmethoden vermeld. Met een zachte ontsluitingsmethode wordt niet het totale gehalte aan metalen, maar slechts een bepaalde metaalfractie, of -bindingsvorm, uit de bodem en/of slib geëxtraheerd. Met zachte extractiemiddelen zouden misschien "plant-relevante" metaalfracties kunnen worden bepaald in slib en/of slib-bodemsystemen <sup>34</sup>. Het zou daardoor mogelijk zijn te voorspellen hoeveel van de, met het slib aan de bodem, toegevoegde metalen uiteindelijk voor het gewas beschikbaar zijn. Over dit onderwerp is zeer veel gepubliceerd.

In deze literatuurstudie wordt een inventarisatie van de stand van zaken over dit onderwerp gegeven. Voorop staat hierbij het vergroten van het inzicht in de betekenis en de bruikbaarheid van diverse ontsluitings- en

analysemethoden voor de bepaling van zware metalen in slibben afkomstig van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. De oorspronkelijke opdracht van de STORA omvatte het aangeven van een betekenisvolle ontsluiting van zware metalen in slib. In het kader van het beschouwde systeem:

slib → bemeste bodem (= grond/slibmengsel) → plant

is het begrip "betekenisvol" synoniem met "plant-relevant". De kwaliteit van de plant staat centraal; kwaliteit in het kader van opbrengst en kwaliteit als beginpunt van een voedselketen. Vanuit het gehalte aan zware metalen in de plant zal dan een terugkoppeling plaats moeten vinden naar de kwaliteit van het slib, waarbij ongetwijfeld het grond/slibmengsel, de agrarische bodem, een belangrijke rol zal spelen. Het gaat er nu om of de in het slib aanwezige zware metalen, eenmaal terechtgekomen in het bodemsysteem, beschikbaar zijn of worden in een voor de plant opneembare vorm. Bovendien is het de vraag in welke mate de plant de in opneembare vorm beschikbare metalen zal opnemen. Anders geformuleerd, kan de toestand waarin de zware metalen in de diverse fasen van genoemd systeem verkeren zinvol worden beschreven met behulp van diverse analysemethoden, en is het op deze wijze mogelijk om, vanuit het slib redenerend, een toekomstverwachting voor de plant uit te spreken. In de interimrapportage <sup>168</sup> van dit onderzoek werd overigens reeds geconcludeerd dat na introductie van het slib in de bodem allereerst een herverdeling van de met het slib toegevoegde metalen plaats zal vinden. Dientengevolge moet worden verwacht dat de analyse van zuiveringsslib alleen niet veel "plant-relevante" informatie op zal leveren.

In deze rapportage is daarom voor een iets andere aanpak gekozen. Op basis van aan de literatuur ontleende informatie zal worden nagegaan of het mogelijk is het "lotgeval" van de metalen, na de dosering van zuiveringsslib in de bodem, te beschrijven. Hiervoor is kennis noodzakelijk van de vorm waarin metalen in de bodem en het slib aanwezig zijn en van de processen die het gedrag van metalen in de bodem bepalen. Deze onderwerpen worden in de hoofdstukken 2 en 4 behandeld. In hoofdstuk 3 wordt nader ingegaan op de diverse methoden voor de analyse van metalen in bodem en slib. In hoofdstuk 5 wordt het gedrag van zware metalen, die met slib in de bodem worden gebracht, besproken, terwijl in hoofdstuk 6 de opname door de plant centraal staat. In hoofdstuk 7 wordt ingegaan op de eventuele voorspelbaarheid van het gehalte in gewassen via de analyse van bodem + slib.

Naast het inventariserende literatuuronderzoek is het slib van 24 Nederlandse zuiveringsinrichtingen geanalyseerd op de aanwezigheid van een aantal metaalfracties. Hiertoe werden deze slibben op 6 verschillende manieren geëxtraheerd. De voornaamste resultaten van deze metingen zijn opgenomen in hoofdstuk 4.

De richtlijn van de Unie van Waterschappen heeft betrekking op acht zware metalen. In het onderhavige onderzoek komen hiervan vooral cadmium, koper, lood, nikkel en zink aan de orde, omdat deze vijf elementen vaak worden besproken in een groot aantal publicaties <sup>170</sup>. Voor Cr, As en Hg lijkt buiten Nederland aanmerkelijk minder belangstelling te bestaan, waardoor over deze metalen veel minder informatie beschikbaar is.

## 2 ZWARE METALEN IN DE BODEM

Metalen kunnen op diverse manieren in de bodem aanwezig zijn <sup>85,109,161,163,178</sup>. Allereerst kan onderscheid worden gemaakt tussen metalen in oplossing - als vrije ionen of als (an)organische complexen - en metalen die aan de vaste fase zijn gebonden. Bij deze laatste groep kunnen de volgende fracties worden onderscheiden:

- uitwisselbaar gebonden;
- geadsorbeerd  
(bijv. aan kleimineralen of aan organische verbindingen);
- gebonden aan organisch materiaal  
(via de vorming van complexen of chelaten);
- geprecipiteerd  
(bijv. als fosfaten, sulfiden, carbonaten of hydroxyden);
- gebonden via coprecipitatie met oxyden van Fe, Mn en Al;
- opgesloten in de kristalstructuur van primaire en secundaire mineralen.

De bindingsvorm(en) is (zijn) bepalend voor het lotgeval/gedrag van een metaal in de bodem. In het onderstaande schema worden voor het metaal koper enkele voorbeelden van mogelijk bindingsvormen gegeven <sup>178</sup>.

vrij metaal ion	anorganische complexen	organische complexen	colloïden (grote polymeren)	gebonden aan oppervlak	precipitaten en opgesloten in mineralen
Cu <sup>2+</sup>	CuCO <sub>3</sub> CuOH <sup>+</sup> Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Cu(OH) <sub>2</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\    \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{O} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\  \quad \quad \quad \text{Cu} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\  \text{O} = \text{C} - \text{CH}_2  \end{array}  $	organisch of anorganisch	$  \begin{array}{c}  \text{Fe} - \text{OCu} \\  \\  \text{O} \\  // \\  - \text{C} - \text{O} - \text{Cu}  \end{array}  $	CuO Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CuS <sub>2</sub> In kristalstructuur

Het gedrag van zware metalen in de bodem wordt voor een zeer belangrijk gedeelte bepaald door de eigenschappen van de desbetreffende bodem. Dit geldt ook voor metalen die via zuiveringsslib aan de bodem worden toegevoegd. In de paragrafen 2.1 en 2.2 zullen daarom allereerst de bodemkenmerken die hierbij vooral van belang zijn, en de processen die hiermee samenhangen, worden toegelicht. In paragraaf 2.3 zullen de van belang zijnde metalen individueel worden besproken. In de laatste paragraaf (2.4) van dit hoofdstuk wordt het gedrag van metalen in de bodem tenslotte integraal behandeld.

## 2.1 BODEMKENMERKEN DIE VOORNAMELIJK BEPALEND ZIJN VOOR HET GEDRAG VAN ZWARE METALEN IN DE BODEM

In Nederland worden de volgende vijf grondsoorten onderscheiden:

zeeklei, rivierklei, zand, löss en leem.

Een grondsoort kan worden gedefinieerd als een bodem(eenheid) die door een min of meer kenmerkende samenstelling qua deeltjesgrootteverdeling en organische stofgehalte wordt gekarakteriseerd. De minerale samenstelling bepaalt, naast het organische stofgehalte, in sterke mate de eigenschappen van de grond. Hierbij is vooral de deeltjesgrootteverdeling van belang. Als belangrijkste fracties worden onderscheiden: lutum of klei ( $< 2 \mu\text{m}$ ), silt ( $2 - 50 \mu\text{m}$ ), zand ( $50 - 2000 \mu\text{m}$ ) en grind ( $> 2000 \mu\text{m}$ ). In tabel 5 is de granulair samenstelling van enkele typische Nederlandse grondsoorten weergegeven. Voor een meer gedetailleerde naamgeving van bepaalde grondsoorten wordt meestal een combinatie van de termen klei, silt, zand en veen toegepast, bijv. klei-arm zand of venige klei.

Tabel 5. Korrelgrootteverdelingen van enkele typische Nederlandse grondsoorten (in gewichtsprocenten)

	Lutum ( $< 2 \mu\text{m}$ )	Silt ( $2 - 50 \mu\text{m}$ )	Zand ( $50 - 2000 \mu\text{m}$ )
Klei	54	40	6
Löss	14	78	8
Zeezand	1,5	4	94,5
Dekzand	1,5	17,5	81

Het huidige zware metalen-gehalte van een bodem is bepaald door zijn ontstaansgeschiedenis en de urbane beïnvloeding gedurende voorafgaande eeuwen <sup>52, 55</sup>. In de tabellen 6 en 7 worden de gehalten voor respectievelijk natuurgebieden en agrarische cultuurgronden in Nederland vermeld. Deze tabellen illustreren dat tussen de diverse grondsoorten onderling aanmerkelijke verschillen bestaan, indien wordt gelet op het gehalte aan zware metalen. Tevens blijkt dat het gemiddelde gehalte in cultuurgronden vrijwel steeds ligt binnen het traject van de gehalten aan metalen in de bodem van natuurgebieden. De gehalten aan kwik (bestrijdingsmiddelen) en koper (drijfmest op zandgronden) vormen hierop de enige uitzonderingen (Hg en Cu: zandgrond; Hg: kleigrond)

Tabel 6. Trajecten van gemiddelde gehalten aan 15 elementen (mg/kg grond) in de bovengrond (0-10 cm) van een aantal natuurgebieden, gegroepeerd naar textuur- en organische stofklassen <sup>55</sup>

Element	Zand	Zavel Leem	Klei	Venige klei Kleilig veen	Veen
As	1,4-8,6	5,1-18	12-21	11-33	4,7-24
Ba	(80)-270	168-397	416-525	190-426	<20-90
Cd	<0,05-0,74	0,10-0,58	0,27-0,55	0,29-1,2	1,0-1,8
Co	0,3-3,6	1,9-7,3	10-16	5,4-11	1,1-6,3
Cr	11-43	33-75	75-117	66-95	16-(42)
Cu	0,83-9,4	4,4-41	18-31	11-50	5,2-29
Hg	0,02-0,10	0,06-0,36	(0,08)-0,15	0,14-0,51	(0,06)-0,23
Ni	<0,5-6,8	4,4-18	27-47	19-37	2,4-16
P	38-1170	358-3350	842-1110	999-3940	205-1240
Pb	3,1-43	17-168	47-58	57-200	67-105
Sb	0,30-1,8	(0,51)-2,2	1,5-2,2	(1,1)-3,0	1,6-3,0
Ti	322-1770	1150-4470	2960-4850	2450-3710	505-939
U	(0,47)-1,4	1,2-2,6	2,3-5,4	2,3-7,7	<0,10-1,4
V	4,1-25	21-54	68-(124)	92-125	9,3-36
Zn	6,4-62	(28)-189	81-153	62-(150)	(37)-120



Tabel 7. Gemiddelde gehaltenes (mg/kg grond) van een aantal zware metalen in Nederlandse cultuurgronden <sup>51</sup>

Element	Klei	Löss	Zand	Laagveen	Dalgrond
antimoon	0,8	0,7	0,4	1,6	0,4
arseen	14	8	5	12	2
cadmium	0,5	0,9	0,3	0,9	0,3
chrom	78	68	26	63	20
koper	23	13	11	28	21
kwik	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
nikkel	33	13	5	26	3
lood	43	30	31	71	32
zink	117	86	44	101	25

### 2.1.1 Kleimineralen

In het kader van dit onderzoek is met betrekking tot de granulaire samenstelling van de bodem vooral de lutumfractie belangrijk. Deze bestaat uit kleimineralen: illiet, kaolien en montmorilloniet. Dit zijn kleine, plaatvormige aluminiumsilicaten die laagsgewijs zijn opgebouwd uit in elkaar grijpende  $\text{Al(OH)}_3$ -octaëders en  $\text{SiO}_2$ -tetraëders. Ze hebben een overwegend negatieve lading, alleen bij een lage pH kunnen aan de randen van de kleideeltjes ook positieve ladingen voorkomen. Deze zijn echter meestal van ondergeschikt belang, zodat de adsorptie van kationen (zware metalen!) één van de meest opvallende eigenschappen van kleimineralen is. Ook is het grote oppervlak per gewichtseenheid (tot  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  klei <sup>44,99</sup>) van belang.

De binding van zware metalen aan kleimineralen neemt sterk toe, indien deze zijn "gecoat" met Fe, Mn of Al-hydroxyden <sup>31</sup> (zie ook subparagraaf 2.1.4).

### 2.1.2 Organische stof

De in de bodem aanwezige organische stof kan ook zware metalen binden. Het dode, organische materiaal in de bodem bestaat uit niet, of slechts gedeeltelijk verteerde resten van planten en dieren. Door het humificatieproces worden deze resten omgezet in humus, een min of meer stabiel eindprodukt. Dit is een verzamelnaam voor (in volgorde van afnemende biodegradeerbaarheid): fulvinezuur, huminezuur en humine. De turnoversnelheid van de verschillende componenten varieert van 10 - 1000 jaar <sup>194</sup>, in referentie 31 wordt een gemiddelde afbreekbaarheid van 1 - 3%/jaar genoemd. Al deze verbindingen hebben met elkaar gemeen dat het polymeren (o.a. polyfenolen) zijn die een groot aantal reactieve groepen (vooral hydroxyl- en carboxylgroepen) bevatten. Door dissociatie (pH-afhankelijk!) kan humus een negatieve lading krijgen, waardoor kationen gebonden kunnen worden o.a. via de vorming van chelaten <sup>92</sup>. Tevens kan binding van metalen via de vorming van organometaalcomplexen plaatsvinden. De aard en de stabiliteit van de gevormde complexen is overigens o.a. afhankelijk van de pH, de ionensterkte en het soort humus.

De pH speelt bij de (im)mobilisatie van zware metalen door humus een grote rol. Het fulvinezuur is oplosbaar over het gehele pH-gebied, terwijl het huminezuur alleen onder alkalische omstandigheden in oplossing aanwezig is. Dit heeft als consequentie dat bij een pH van 7 à 8 de mobiliteit van zware metalen in principe wordt vergroot door de aanwezigheid van humus <sup>34, 81, 90, 105, 167, 194</sup>. Hierbij speelt ook een rol dat door de binding aan organisch materiaal de vorming van onoplosbare hydroxyden wordt voorkomen <sup>167</sup>. Overigens worden in veel gronden de opgeloste organometaalcomplexen vastgelegd via adsorptie aan kleimineralen <sup>31, 147</sup>. Uitspoeling van zware metalen wordt hierdoor voorkomen <sup>170</sup>. Bij een lage pH daarentegen verlaagt de aanwezigheid van humus de mobiliteit van zware metalen.

De literatuur is voor wat betreft de bindingssterkte van metalen aan humus bij een lage pH niet eensluidend.

volgorde bindingssterkte aan humus	pH	referentie
Cu > Pb > Ni > Zn	5	81
Cu > Cd > Zn > Pb	4 - 7	90
Cu > Ni > Pb > Zn	3,5	168
Cu > Pb > Ni > Zn	5	158

Vooral Cu is erg sterk aan organisch materiaal gebonden. Dit is waarschijnlijk de verklaring voor het feit dat bij een toename van de pH Cu wel, maar Cr niet wordt gemobiliseerd <sup>131</sup>.

Tenslotte moet nog worden opgemerkt dat het voorafgaande alleen geldt voor "oud" organisch materiaal, dus de echte humusverbindingen. Vers organisch materiaal, zoals zuiveringsslib, bevat naast humeuze verbindingen ook andere complexerende stoffen, zoals bijv. laagmoleculaire organische zuren. Via complexvorming aan deze zuren wordt de mobiliteit van zware metalen in beginsel vergroot <sup>81,90</sup>. De pH speelt hierbij geen grote rol.

#### 2.1.3 Kalkgehalte van de bodem

Het (bi)carbonaatgehalte is van belang omdat de carbonaten van alle zware metalen slecht oplosbaar zijn <sup>91</sup>. De carbonaten lossen op (→ mobilisatie metalen) bij een lage pH (zure neerslag problematiek!).

#### 2.1.4 Oxyden van Al, Fe en Mn

De term "oxyden" wordt hier gebruikt als een verzamelnaam voor in de bodem aanwezige hydroxyden, oxihydroxyden en oxyden. Deze hebben, in tegenstelling tot siliciumoxyden, een groot ionbindend vermogen. Ze spelen daarom, vooral in zandgronden (coating van de korrels met deze oxiden <sup>31</sup>), een grote rol bij de binding van zware metalen in de bodem. De lading van het oppervlak van een oxyde hangt af van de pH en de zoutconcentratie in het bodemvocht.

Onder reducerende omstandigheden lossen de Fe- en Mn-(hydr)oxyden op, waardoor de hieraan gebonden metaalionen weer vrijkomen <sup>31</sup>. Ze zijn het meest reactief onder afwisselend reducerende/oxyderende omstandigheden <sup>31</sup> (bijv. na tijdelijke anaërobie door een zware regenbui). De binding van metaalionen aan deze fractie berust op co-precipitatie en adsorptie. In diverse publicaties wordt gesteld dat metaalionen zeer sterk aan deze oxiden worden gebonden <sup>30</sup>, in referentie 5 wordt zelfs gesproken over "a major sink for heavy metals in the soil".

### 2.1.5 Kationenuitwisselcapaciteit

De kationenuitwisselcapaciteit (Cation Exchange Capacity) van een grond is een maat voor de hoeveelheid kationen die in een uitwisselbare vorm gebonden kunnen worden. De CEC wordt uitgedrukt in milli-equivalenten geadsorbeerd kation per 100 g grond (meq/100 g). Deze wordt voornamelijk bepaald door de grootte van de humusfractie en het gehalte aan kleimineralen in de bodem. De uitwisselcapaciteit van de kleimineralen verschilt onderling sterk. Voor kaolien, illiet en montmorilloniet bedragen de CEC's respectievelijk 3 - 15, 10 - 40 en 80 - 110 à 150 meq/100 gram grond <sup>11,170</sup>. De CEC van humus is circa 200 meq/100 g <sup>81</sup>.

De binding van kationen aan het klei-humuscomplex is meestal reversibel. Normaal is het complex bezet met twee-waardige ionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Deze kunnen echter worden uitgewisseld tegen andere kationen, zoals zware metalen.

De CEC van kleimineralen is praktisch onafhankelijk van de bodem-pH. Bij een lage pH is uiteraard wel sprake van competitie tussen de  $\text{H}^+$ - en zware metaalionen om de beschikbare adsorptieplaatsen <sup>112</sup>. De CEC van de organische fractie is wel pH-afhankelijk, doordat de dissociatie van carboxylgroepen enz. toeneemt bij een hogere pH. De CEC van humus neemt daardoor lineair toe bij toenemende pH <sup>170</sup>.

### / 2.1.6 De pH

De pH is een belangrijke factor bij het beoordelen van het gedrag van zware metalen in de bodem.

De Haan <sup>81</sup> stelt zelfs dat door een pH-daling van één eenheid de concentraties van Zn en Cu in de bodemoplossing met een factor 100 kan toenemen.

De pH beïnvloedt in beginsel alle bindingsvormen van zware metalen. Bij een lage pH worden  $H^+$ -ionen uitgewisseld tegen geadsorbeerde kationen. De pH beïnvloedt niet alleen de CEC van humus, maar ook de oplosbaarheid van dit produkt. Veel (metaal)precipitaten lossen bij een lage pH op; bij een hoge pH vindt daarentegen vorming van slecht oplosbare metaalhydroxyden, metaalcarbonaten, etc. plaats.

De werkelijke pH van een grond is vaak moeilijk te meten, omdat de grond enigszins bevochtigd moet worden voor een nauwkeurige bepaling. Dit beïnvloedt de chemische evenwichten in de bodem waardoor de pH enigszins zal veranderen. Bovendien is de veld-pH sterk afhankelijk van het seizoen. Variaties van 1 à 1,5 pH-eenheid in de loop van het jaar zijn niet abnormaal <sup>91</sup>. Dit effect hangt samen met de invloed van de zoutconcentratie op de pH (via ionenuitwisseling).

#### 2.1.7 De redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal (= E) in de bodem hangt sterk af van de beschikbaarheid van zuurstof (= elektronenacceptor) en van het gehalte en de samenstelling van de organische stof (elektronendonor). De microbiologische activiteit speelt hierbij een belangrijke rol. Een afname van het  $O_2$ -gehalte gaat gepaard met een daling van E. Door toevoeging van biologisch gemakkelijk afbreekbaar organisch materiaal aan de bodem daalt de redoxpotentiaal, waardoor een reducerend milieu kan ontstaan (→ o.a. oplossen van oxiden en vorming van sulfiden) <sup>131</sup>.

Verschillende zware metaalionen (o.a. Cu, Cr, Fe en Mn) kunnen in meerdere waardigheden voorkomen. De redoxpotentiaal bepaalt welke waardigheid zal overheersen. Dit heeft consequenties voor de oplosbaarheid van de diverse metaalprecipitaten.

Het is niet eenvoudig om "de redoxpotentiaal" van een bodem te bepalen <sup>91</sup>. Dit houdt verband met de heterogene structuur van een bodem. De gemeten E is daarom slechts representatief voor een kleine volume-eenheid (enkele  $cm^3$ ).

In het inwendige van grondaggregaten is de redoxpotentiaal vaak lager dan in de aangrenzende macroporiën, omdat deze laatste nog lucht bevatten, terwijl de kleinere poriën in de aggregaten geheel met water zijn gevuld.

#### 2.1.8 Vochtgehalte en ionensterkte

Het bodemvocht vormt het reactiemilieu van de bodemprocessen. Het bodemvocht met de daarin opgeloste zouten en gassen is het transportmiddel voor de voedingsstoffen. De belangrijkste ionen in het bodemvocht zijn calcium, magnesium, kalium, natrium en chloride <sup>44</sup>. Indien de kationen in gelijke concentraties voorkomen dan is de omwisselingsvolgorde aan kaolien en humus  $Na > K > Mg > Ca$  <sup>59</sup>. Het waterstofion kan het calciumion verdringen. Het belangrijkste zuur in het bodemvocht is het koolzuur. Het koolzuur wordt gevormd uit water en koolzuurgas. Het koolzuurgas komt vrij bij de microbiologische afbraak van organische stoffen en de ademhaling van plantwortels.

De hoeveelheid bodemvocht bepaalt het reactievolume in de grond en heeft daardoor ook invloed op de ionensterkte. Een hoge ionensterkte betekent dat veel ionen aanwezig zijn. Kationen concurreren met de zware metaalionen voor de bezetting van ionenwisselingsplaatsen in de bodem <sup>64, 131</sup>. Dit kan ook concurrerende zware metaalionen betreffen. De adsorptie van bijv. Cd wordt negatief beïnvloed, indien andere metalen in grote overmaat (concentratie circa 100 maal hoger) aanwezig zijn <sup>31</sup>. Een hoge ionensterkte betekent tevens dat ionen in de vorm van precipitaten aan de bodemoplossing zullen worden onttrokken.

Tenslotte beïnvloedt het vochtgehalte het gedrag van zware metalen in de bodem ook indirect, omdat de heersende redoxpotentiaal en de (micro)biologische activiteiten hiervan afhankelijk zijn, c.q. hierdoor worden bepaald.

## 2.2 PROCESSEN DIE VEEL INVLOED HEBBEN OP HET GEDRAG EN DE BINDINGSVORMEN VAN ZWARE METALEN IN DE BODEM

Bodemkenmerken bepalen in sterke mate het gedrag van zware metalen in de grond. Een nauwkeurige beschrijving van het gedrag van zware metalen in zo'n complex systeem als de bodem kan niet worden gegeven. Wel is het mogelijk de belangrijkste processen die een rol spelen bij de binding van zware metalen aan de vaste fase nader te beschrijven. Het gaat hierbij om de volgende processen <sup>30,38,168</sup>:

1. adsorptie - desorptie - ionenwisseling
2. complexvorming
3. precipiteren/oplossen van zouten
4. microbiologische processen.

Al deze processen hebben in elk geval één punt met elkaar gemeen. Ze reguleren in de bodem de verdeling van verbindingen (ionogene groepen, complexen enz.) over de waterfase en de vaste bodemcomponenten. Het betreft steeds evenwichten. De ligging van de evenwichten is concentratie-afhankelijk. Toevoeging van stoffen, bijv. via zuiveringsslib, betekent een verschuiving in de richting van de vaste fase; onttrekking van stoffen aan de vloeistoffase, bijv. opneming door planten, heeft tot gevolg dat aanvulling vanuit de vaste fase plaats zal vinden.

### 2.2.1 Adsorptie - Desorptie - Ionenuitwisseling

Hoewel dit in feite niet juist is worden in dit rapport adsorptie/desorptie en ionenuitwisseling samengevoegd. Beide processen dragen bij tot de binding van opgelost materiaal aan een vaste fase, maar op een verschillende manier. In zeer veel publikaties wordt echter geen onderscheid gemaakt tussen geadsorbeerd materiaal en metaalionen die via ionenuitwisseling zijn gebonden. Beide worden samengevoegd en geadsorbeerd genoemd. Hierbij wordt dan soms nog wel het onderscheid gemaakt tussen reversibel (dus via ionenuitwisseling) en specifiek (voornamelijk via adsorptie) gebonden.

Onder adsorptie wordt verstaan de binding van niet-ionogene stoffen in oplossing aan vaste bestanddelen. Bij desorptie vindt het omgekeerde plaats. De binding berust op de London-Van der Waals interactie tussen de niet-ionogene stof en de moleculen of atomen aan het oppervlak van de vaste stof. Bij het adsorberen van de niet-ionogene stof aan het adsorbens (= vaste stof) komt de zogenaamde adsorptiewarmte vrij.

De mate van adsorptie is o.a. afhankelijk van de aard en concentratie van de niet-ionogene stof, de aard en het oppervlak van het adsorbens en de temperatuur. Zo worden anorganische stoffen met uitzondering van chloor, broom en jodium, zwak geadsorbeerd, alifatische stoffen worden sterker geadsorbeerd, terwijl alle aromatische stoffen zeer sterk geadsorbeerd worden. In elke groep neemt de adsorptie toe met toenemende molecuulgrootte <sup>114</sup>.

De adsorptie is relatief het sterkst bij lage concentraties te adsorberen stof. Bij de adsorptie bepaalt het beschikbare oppervlak per eenheid van gewicht de mate van adsorptie. De temperatuur beïnvloedt de adsorptie. Vandaar dat bij de grafische voorstelling van de relatie tussen de hoeveelheid geadsorbeerde stof en de concentratie van de stof in oplossing gesproken wordt van de adsorptie-isotherm.

Voor de beoordeling van het gedrag van zware metalen in de bodem speelt adsorptie daarom voornamelijk een rol, indien de zware metaalionen gecomplexeerd gebonden zijn (bijv. binding van organo-metaalcomplexen aan kleimineralen <sup>167</sup>).

Onder ionenuitwisseling wordt verstaan de binding van ionen uit de oplossing aan plaatsen op de vaste stof met tegelijkertijd het vrijkomen van een equivalent hoeveelheid van op die plaatsen aanwezige ionen. De ionenuitwisseling berust op ionbinding tussen de ionogene groepen van de vaste stof en de ionen in de oplossing. De bindingsenergie is evenredig met de afstand tussen ion en bindingsplaats. Het ion wordt sterker aan de vaste stof gebonden naarmate de waardigheid van het ion groter is. Vierwaardige ionen worden steeds sterker gebonden dan respectievelijk 3-, 2- en 1-waardige ionen. Voor de 1-waardige alkali-ionen geldt bij kaolien de volgende permutiereeks (permuteren = omwisselen)  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Dit is het omgekeerde van wat men zou verwachten uitgaande van de ionbinding, aangezien het kleine  $\text{Li}^+$ -ion met veel minder energie wordt vastgehouden dan het grote  $\text{Cs}^+$ -ion. De oorzaak is dat het kleine  $\text{Li}^+$ -ion sterker door watermoleculen omringd is dan de overige ionen waardoor de straal van het gehydrateerde  $\text{Li}^+$ -ion groter is



dan die van de andere ionen. Het resultaat is een geringere interactie met de ionogene plaats op de vaste stof. Het vermogen om omgewisseld te worden vermindert met de afnemende afmeting van het gehydrateerde ion <sup>11</sup>.

Ionenuitwisseling is een belangrijk zware metaalbindend proces in de bodem. De CEC is een maat voor de capaciteit van de bodem om kationen op deze wijze te binden. Door de binding van ionen aan de vaste fase wordt de concentratie in de waterfase gereguleerd.

Ionenwisseling is een reversibel proces, waarbij de evenwichtssituatie binnen korte tijd wordt bereikt <sup>30</sup>.

Via de bepaling van de adsorptie-isotherm kan de mate van binding van metaal X aan een bodem worden onderzocht.

De adsorptie-isotherm van metaal X aan een grond is het verband tussen de hoeveelheid vastgelegd X, per massa-eenheid grond, en de concentratie van X in de evenwichtsooplossing. Uit de adsorptie-isotherm kan de K-waarde worden berekend. K is een grondspecifieke constante en vormt een maat voor de bindingssterkte van metaal X aan de betreffende bodem.

### 2.2.2 Complexvorming

Onder complexvorming verstaat men de binding van een metaalatoom of -ion met tegengesteld geladen ionen of neutrale moleculen. De binding berust op een intensieve interactie van het metaalatoom of -ion met ionen of neutrale moleculen. Het complex kan neutraal of geladen (positief of negatief) zijn. Wanneer het complex een lading heeft, spreekt men van een complexion. De stabiliteit van het gevormde complex is afhankelijk van de eigenschappen van het zware metaal. Voor de overgangsmetalen van de 1<sup>e</sup> periode geldt de volgende stabiliteitsreeks <sup>168</sup>: Cu > Zn > Ni > Co > Fe > Mn.

Bij complexvorming in de bodem is vooral de humusfractie van belang. Metaal-ionen kunnen echter ook complexen vormen met laagmoleculaire, organische verbindingen. Dit betreft dan vooral complexen met carbonzuren, fenolen enz., die in het algemeen mobiel zijn in de bodem.

Hoewel de beschikbaarheid van zware metalen door complexvorming aan organische verbindingen meestal afneemt, kan ook het omgekeerde plaatsvinden.

Voor zink is bijv. aangetoond dat de opname door de plant toeneemt bij aanwezigheid van mobiele complexvormers (• transport met de waterstroom naar de wortels) <sup>194</sup>.

### 2.2.3 Precipiteren/oplossen van zouten

Een zout slaat neer wanneer het oplosbaarheidsprodukt wordt overschreden. De ligging van het dissociatie-evenwicht is pH-afhankelijk; in de bodem speelt dit een belangrijke rol. Metaalionen precipiteren in de bodem als oxyden, hydroxyden, carbonaten, fosfaten en sulfiden. Deze hebben alle zeer lage oplosbaarheidsprodukten <sup>30</sup>.

Precipitatie- en oplossingsreacties verlopen, in tegenstelling tot adsorptie/desorptie en ionenuitwisseling, traag <sup>30, 168</sup>.

Door precipitatie wordt de opslagcapaciteit voor een bepaalde verbinding veel groter dan wanneer alleen vastlegging via binding aan de klei/humuscomponenten plaats zou kunnen vinden. Extra toevoeging van ionen van een reeds geprecipiteerde metaalverbinding heeft alleen een toename van de hoeveelheid precipitaat tot gevolg, terwijl de concentratie in de bodemoplossing praktisch gelijk blijft <sup>160</sup>.

### 2.2.4 Microbiologische processen

In het bodemmilieu is een grote verscheidenheid aan microorganismen aanwezig. Naast bacteriën en schimmels, die qua aantallen in sterke mate domineren, komen ook algen, protozoën en virussen in de bodem voor. Bacteriën domineren in neutrale tot alkalische bodems, en schimmels op hun beurt in zure gronden.

Microorganismen vormen een onmisbare schakel in de materiekringloop. Het door planten en algen geproduceerde organisch materiaal sterft na verloop van tijd weer af waarna dit door de microorganismen wordt gemineraliseerd. Hiermee is de materiekringloop gesloten.

Kwantitatief inzicht in de wijze waarop de microorganismen in de bodem functioneren, ontbreekt nog grotendeels. In het kader van dit onderzoek wordt daarom volstaan met een globale bespreking van enkele facetten die

van belang zijn voor het beoordelen van het gedrag van zware metalen in de bodem:

- de afbraak van organische verbindingen

Dit betreft zowel de dissimilatie van betrekkelijk "vers" organisch materiaal (bijv. zuiveringsslib; 30% afbraak in het eerste jaar <sup>81</sup>), als de zeer langzame biodegradatie van humeuze verbindingen. Afbraak van organisch materiaal impliceert een vermindering van het aantal beschikbare bindingsplaatsen voor zware metaalionen, waardoor deze gemobiliseerd worden <sup>79</sup>. De concentratie van vrije metaalionen in oplossing zal hierdoor toe kunnen nemen;

- produktie van organische verbindingen

De microbiologische activiteit gaat echter tevens gepaard met de synthese van organische verbindingen in de vorm van nieuwe cellen, kapselmateriaal, uitgescheiden produkten enz. Hierdoor ontstaan nieuwe bindingsplaatsen voor metalen;

- de invloed op de bodem-pH

De activiteit van de microflora gaat gepaard met de produktie van  $\text{CO}_2$ . In de wortelzone kan de bodemlucht ca. 0,1 vol.% koolzuurgas bevatten tegen 0,03 vol.% in de atmosfeer <sup>64</sup>. Bij 20°C is de pH van het met koolzuurgas verzadigd bodemvocht 4,0. Naast koolzuurgas ( $\text{CO}_2$ ) zijn bicarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ) en calciumcarbonaat ( $\text{CaCO}_3$ ) belangrijke pH bepalende verbindingen in het bodemvocht.

Het bicarbonaat is de belangrijkste pH-buffer, terwijl het calciumcarbonaat veelal de hoge pH-waarde van het bodemvocht bepaalt.

De pH kan daarnaast worden beïnvloed door intermediairen uit de stikstofkringloop. Nitrificatie resulteert veelal in een pH-verlaging, denitrificatie in een pH-verhoging;

- de verlaging van de redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal wordt in sterke mate beïnvloed door de zuurstofconcentratie in de bodem(lucht). Microbiologische processen gaan gepaard met zuurstofconsumptie. De redoxpotentiaal daalt, indien het hierdoor ontstane  $\text{O}_2$ -deficiet niet opgeheven kan worden door de aanvoer van zuurstof uit de atmosfeer (via micro- en macroporiën);

- microbiologische activiteit in de wortelzone

Microorganismen in de omgeving van de wortel bevorderen de opneembaarheid door de plant van een groot aantal anorganische componenten. Dit vindt o.a. plaats via het oplossen van precipitaten ten gevolge van een lokale pH-verlaging, ionenuitwisseling of de afbraak van het organisch gedeelte van een complex-ion.

Een toename van het metaalgehalte in de bodem kan remmend werken op de microbiologische activiteit. Remming van mineralisatie, nitrificatie en symbiotische N-binding treedt dan ook het eerst op in zure gronden <sup>143</sup>. Overigens is de remming pas meetbaar bij metaalgehalten die aanmerkelijk hoger zijn dan die welke in Nederlandse cultuurgronden voorkomen <sup>48,78</sup>.

Toevoeging van metalen als oplosbare zouten veroorzaakt eerder remming dan bij dosering via zuiveringsslib <sup>48</sup>. In referentie 48 wordt tevens gesteld dat de remming van de activiteit van de biomassa na verloop van tijd minder wordt. Dit zou kunnen betekenen dat de populatie zich herstelt via adaptatie. Uit een onderzoek waarbij 10 - 100 mg Cd/kg grond werd toegevoegd bleek dat hierdoor een verschuiving in de populatie plaatsvond. Gram-positieve <sup>\*)</sup> bacteriën verdwenen. Hun plaats werd ingenomen door Gram-negatieve soorten (vooral Flavobacterium spp. en Pseudomonas spp.) <sup>10</sup>.

### 2.3 FYSISCH-CHEMISCH GEDRAG VAN ZWARE METALEN IN DE BODEM

In deze paragraaf wordt globaal ingegaan op het gedrag in de bodem van de zware metalen die in de Unie-Richtlijn worden genoemd. Voor ieder metaal geldt overigens dat het deel van het totale gehalte wat opgesloten is in primaire en secundaire kleimineralen buiten beschouwing blijft, omdat deze fractie vrijwel inert is. De gepresenteerde gegevens zijn voor een belangrijk gedeelte ontleend aan een recente literatuurstudie inzake "Chemische bodemonderzoekmethoden voor bodemkenmerken en anorganische stoffen" <sup>91</sup>. Deze referentie wordt daarom niet steeds weer opnieuw vermeld.

---

\*) Op basis van een kleuring van de celwand kunnen bacteriën worden onderscheiden in Gram-positief of -negatief. Dit is een belangrijk determinatie-kenmerk.

### 2.3.1 Arseen (As)

In de onverzadigde, goed geaëreerde zone van de bodem wordt arseen vooral in de vorm van de gebonden anionen  $\text{AsO}_4^{3-}$  of  $\text{AsO}_3^{3-}$  aangetroffen. In zure, sterk reducerende bodems komt dit metaalion ook als As en als  $\text{As}_2\text{S}_3$  voor.

De belangrijkste opgeloste complexen zijn de dissociatieproducten van de zwakke zuren arsenigzuur ( $\rightarrow \text{HAsO}_3^0$ ) en arseenzuur ( $\rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ).

#### Mobiliteit

In de onverzadigde zone komt arseen voornamelijk voor als arsenaat. Het gedrag van arsenaten in de bodem is analoog aan dat van fosfaten. Dit betekent dat in kwantitatieve zin vooral precipitatie van Al-, Fe- en Ca-arsenaten van belang is. Daarnaast kan ook adsorptie door kleimineralen<sup>171</sup> en Fe- en Al-oxyden<sup>22</sup> en exclusie aan de plaatszijden van kleimineralen plaatsvinden.

Omdat arseen sterk gebonden wordt aan de bodem komt het voornamelijk voor in de bovenste laag.

### 2.3.2 Cadmium (Cd)

Beneden  $\text{pH} = 8$ , dus in vrijwel alle Nederlandse gronden, komt cadmium voornamelijk voor als  $\text{Cd}^{2+}$ -ion<sup>2, 37, 42, 60, 86</sup>. Boven deze  $\text{pH}$  is  $\text{CdCO}_3$  de belangrijkste cadmiumvorm. In sterk reducerende milieu's wordt het slecht oplosbare CdS aangetroffen.

#### Mobiliteit

De  $\text{Cd}^{2+}$ -ionen zullen via adsorptie voor een belangrijk gedeelte worden vastgelegd, waardoor in de bodemoplossing meestal niet meer dan 5 - 50  $\mu\text{g/l}$  Cd aanwezig is. Adsorptieprocessen verlopen snel. Ze zijn binnen 24 uur na toevoeging voltooid<sup>31</sup>. De hydroxyden van vooral Al en Mn<sup>31</sup> en de organische stof zijn bij deze vastlegging belangrijker dan de kleimineralen. In niet-verontreinigde bodems zou Cd echter voornamelijk aan de kleimineralen zijn gebonden<sup>31</sup>. In zure gronden wordt Cd vooral geadsorbeerd aan organisch materiaal; in neutrale en alkalische gronden aan de hydroxyden.

Naast adsorptie kan precipitatie van cadmium als  $\text{CdCO}_3$  ( $\text{pH} > 8$ ), CdS (reducerend milieu) en misschien  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  bijdragen tot de immobilisering van Cd in de bodem.

Het voorafgaande impliceert dat cadmium niet erg sterk zal zijn gebonden in de meeste Nederlandse gronden. Via ionenuitwisseling kunnen geadsorbeerde  $\text{Cd}^{2+}$ -ionen weer eenvoudig in oplossing worden gebracht. Ook een pH-verlaging draagt hiertoe in sterke mate bij <sup>31</sup>. Mobilisering wordt daarnaast bevorderd door de aanwezigheid van opgeloste organische en anorganische ( $\text{Cl}^-$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) complexvormers.

### 2.3.3 Chroom (Cr)

Dit element kan in diverse waardigheden voorkomen; hiervan zijn  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{6+}$  het belangrijkste. In de bodem worden voornamelijk  $\text{Cr}^{3+}$ -verbindingen aangetroffen, vooral chroomhydroxyden. Onder sterk reducerende omstandigheden kunnen  $\text{CrS}$  en  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  voorkomen.

#### Mobiliteit

Bij een lage pH komt chroom voornamelijk als het  $\text{Cr}^{3+}$ -ion voor. Dit wordt sterk geadsorbeerd aan kleimineralen en organische stof. Het zou zelfs kunnen worden ingebouwd in het kristalrooster van aluminiumsilikaten. Boven pH 5 ontstaat het zeer slecht oplosbare  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , waardoor chroom eveneens wordt geïmmobiliseerd. Chroom is daardoor nauwelijks mobiel in de bodem.

### 2.3.4 Koper (Cu)

Koper(II)-mineralen zijn in een goed geaëreerde bodem te goed oplosbaar om een rol te kunnen spelen bij het vastleggen van koper in de bodem. Aan de bodem toegevoegde mineralen zullen oplossen, waarna de koperionen via adsorptie (kleimineralen, hydroxyden en organische stof) kunnen worden vastgelegd. Alleen de kopersulfiden zijn zeer slecht oplosbaar. Deze worden echter alleen bij een lage redoxpotentiaal aangetroffen.

In de bodemoplossing is, voor wat de anorganische koperverbindingen betreft, beneden pH 6,9 het koper voornamelijk als  $\text{Cu}^{2+}$ -ion aanwezig. Boven pH 6,9 overheerst  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Indien voldoende sulfaat, respectievelijk carbonaat, aanwezig is kunnen ook  $\text{CuSO}_4$  (pH < 6,9) en  $\text{CuCO}_3$  (pH > 6,9) voorkomen. Daarnaast kan dit element gemakkelijk oplosbare, organische kopercomplexen vormen.

### Mobiliteit

Koper wordt zeer sterk gebonden aan kleimineralen, hydroxyden en organische verbindingen. Het aan de kleimineralen geadsorbeerde koper is bij  $\text{pH} < 5$  reversibel gebonden. Bij een hogere  $\text{pH}$  is het veel minder goed uitwisselbaar. Binding van koper aan (hydr)oxyden van Al, Fe en Mn vindt uiteraard voornamelijk onder neutrale of alkalische condities plaats <sup>24</sup>. Voor koper is vooral de binding aan de organische bodembestanddelen belangrijk <sup>72</sup>. In Nederlandse zandgronden speelt dit de hoofdrol <sup>82</sup>.

Samenvattend kan worden gesteld dat koper in grond niet erg mobiel zal zijn. Mobilisering kan echter plaatsvinden via de vorming van oplosbare organo-metaalcomplexen.

### 2.3.5 Kwik (Hg)

Het zeer giftige element kwik komt als natuurlijk bestanddeel van de aardkorst slechts in zeer geringe hoeveelheden voor. In de onverzadigde, goed geaëreerde zone van de bodem vormen metallisch Hg,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en HgO de belangrijkste vaste fasen. Metallisch kwik is vluchtig.  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en HgO zijn in gelijke mate oplosbaar; kwikoxyde is echter stabiel. Onder reducerende omstandigheden kunnen zeer slecht oplosbare kwiksulfiden worden gevormd.

Onder normale omstandigheden is de concentratie van  $\text{Hg}^{2+}$ -ionen in de bodemoplossing verwaarloosbaar klein. Van de Hg(II)-complexen zijn de chloride- en hydroxydecomplexen het belangrijkste. In tegenstelling tot complex gebonden kwik gaan veel kwikzouten onder normale bodemomstandigheden over in metallisch kwik.

Met name in sedimenten kunnen daarnaast organische kwikverbindingen ontstaan door methylering van kwik. De methylering kan plaatsvinden door bacteriën en schimmels en verder onder anaërobe omstandigheden, bij hoge kwikconcentratie, zonder dat microorganismen hierbij een rol spelen. De produktie van methylkwikverbindingen in watersedimentsystemen is hoger naarmate de temperatuur hoger wordt en het substraat voor de microorganismen toeneemt. De hoogste methylkwikproduktie vindt plaats aan het gesuspendeerde materiaal en in de bovenste laag van het sediment <sup>129</sup>.

Afhankelijk van  $\text{pH}$  en redoxpotentiaal kan er in watersedimentsystemen methylkwik ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$ ) en dimethylkwik ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ) worden gevormd.

Methylkwik is tamelijk oplosbaar in water, het gedraagt zich als een zout en bindt zich aan SH-groepen. Dimethylkwik lost slecht op in water, het is vluchtig (kookpunt 96°C) en het bindt zich niet aan SH-groepen <sup>119,129</sup>.

Onder aërobe omstandigheden wordt vooral methylkwik gevormd, terwijl onder anaërobe omstandigheden, buiten aanwezigheid van sulfiden, vooral dimethylkwik wordt gevormd. De dimethylkwikvorming vindt plaats bij hogere pH's. Het dimethylkwik gaat bij lage pH over in methylkwik. De pH van het oppervlaktewater is echter zelden zo laag dat deze overgang plaatsvindt. Bij kwikconcentraties hoger dan 500 mg per liter wordt de produktie van methylkwik geremd door de toxische werking van kwik op de microorganismen. Methylkwikverbindingen kunnen ontstaan zonder tussenkomst van microorganismen, indien de kwik(II)-concentratie onder anaërobe omstandigheden hoog is <sup>129</sup>.

#### Mobiliteit

Kwik wordt sterk gebonden in de bodem. Bij een lage pH (4 à 6) vooral aan de organische bodemfractie, bij een hogere pH met name aan de kleimineralen. Met humuszuur worden sterke complexen met een geringe oplosbaarheid gevormd. Daarnaast kunnen kwikverbindingen ook worden geadsorbeerd aan Mn- en Fe-hydroxyden.

Resumerend kan worden gesteld dat de mobiliteit van kwik in de bodem zeer gering is en dat transport voornamelijk via de gasfase (Hg, methylkwik enz.) optreedt.

#### 2.3.6 Lood (Pb)

Het gedrag van lood in de bodem is erg complex, omdat dit element op veel verschillende manieren kan worden gebonden, o.g. kan precipiteren <sup>24</sup>. Bij pH < 6 vormt PbSO<sub>4</sub> het meest stabiele mineraal, bij pH > 6 zijn PbCO<sub>3</sub> en Pb(OH)<sub>2</sub> stabiel <sup>152</sup>. Met fosfaat kunnen diverse zouten worden gevormd. Bij een lage redoxpotentiaal ontstaat PbS.

De aard van de loodcomplexen in oplossing is vooral afhankelijk van de pH en de anionenconcentraties. Onder - voor cultuurgronden - normale omstandigheden kan lood aanwezig zijn als Pb<sup>2+</sup>, PbOH<sup>-</sup>, PbCl<sup>+</sup> en PbNO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Met organische complexvormers kan lood oplosbare complexen vormen.



### Mobiliteit

Lood kan aan de organische fractie, de kleimineralen en de hydroxyden worden gebonden. Hierbij zijn vooral de binding aan humus-<sup>3,4,57</sup> en Mn-oxyden<sup>72</sup> van belang. De CEC van de grond speelt een duidelijke rol. Daarnaast draagt het precipiteren van slecht oplosbare zouten bij tot het immobiliseren van lood in de bodem. Dit laatste proces is pH-afhankelijk; bij een hogere pH wordt meer lood geïmmobiliseerd.

Lood is in het algemeen sterk gebonden en dus weinig mobiel. Mobilisering wordt bevorderd door pH-verlaging en de aanwezigheid van opgeloste, organische complexvormers<sup>3,116</sup>.

### 2.3.7 Nikkel (Ni)

Van de nikkelmineralen is onder normale omstandigheden alleen  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  van belang. Bij een hoge  $\text{CO}_3^{2-}$ -concentratie kan  $\text{NiCO}_3$  worden gevormd. Onder sterk reducerende omstandigheden kan NiS neer slaan. De overige nikkelverbindingen zijn goed oplosbaar.

Onder normale omstandigheden komt nikkel vooral voor als vrij  $\text{Ni}^{2+}$  in de bodemoplossing. Bij hoge sulfaatconcentratie kan  $\text{NiSO}_4$  een bijdrage leveren aan het Ni-gehalte in oplossing.

### Mobiliteit

Over de binding van Ni in de bodem is niet veel bekend. Het vrije  $\text{Ni}^{2+}$ -ion zal waarschijnlijk aan kleimineralen en aanwezige hydroxyden kunnen adsorberen<sup>3,4,117</sup>. Bij een overmaat aan Ni zou binding aan oxyden ( $\text{NiFeO}_4$  of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) plaats kunnen vinden<sup>160</sup>. Het wordt echter niet sterk gebonden en is daardoor, in vergelijking met andere zware metalen, vrij mobiel<sup>24</sup>.

### 2.3.8 Zink (Zn)

Vrijwel alle zouten van Zn (bijv. hydroxyden, carbonaten, sulfaten en fosfaten) zijn goed oplosbaar. Bij een hoge pH (> 7,5 à 8,5) kunnen  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en  $\text{ZnCO}_3$  precipiteren. ZnS is zeer slecht oplosbaar.

In een goed geaëreerde bodem (pH 4 - 8) is zink voornamelijk als het  $\text{Zn}^{2+}$ -ion aanwezig<sup>24</sup>. Daarnaast kunnen ook nog  $\text{ZnSO}_4$  (hoge sulfaatconcentratie;

pH: zuur tot neutraal) en  $\text{ZnHPO}_4$  (veel fosfaat; neutrale en kalkrijke gronden) in de bodemoplossing voorkomen.

Bij aanwezigheid van voldoende organische complexvormers kan 60% van het opgeloste zink als organo-metaalverbindingen aanwezig zijn <sup>121</sup>. Bij een lage pH zijn zinkchelaten echter weinig mobiel <sup>117</sup>.

### Mobiliteit

Onder normale omstandigheid (pH < 8) komt zink vooral als het vrije  $\text{Zn}^{2+}$ -ion voor; tevens zal enig  $\text{ZnCO}_3$  kunnen precipiteren. Het  $\text{Zn}^{2+}$  wordt via adsorptie gebonden aan organische verbindingen en vooral ook aan kleimineralen en Al- en Fe-hydroxyden. De adsorptie neemt toe bij stijgende pH (pH 3 - 7,5). De mate van binding is afhankelijk van pH en concentraties van concurrerende kationen. Mobilisering wordt bevorderd door pH-verhoging, een hogere ionensterkte en de aanwezigheid van opgeloste, organische complexvormers.

Zink is, evenals cadmium en nikkel, redelijk mobiel in de bodem.

## 2.4 BINDING VAN ZWARE METALEN IN DE BODEM

Als mogelijke bindingsplaatsen aan de vaste fase komen in aanmerking:

- kleimineralen; zowel via ionenuitwisseling als door opname in het kristalrooster;
- humus en andere organische verbindingen;
- (hydr)oxyden van Al, Fe en Mn.

De zware metalen kunnen daarnaast ook als zeer slecht oplosbare, anorganische verbindingen precipiteren. Bij opname in het kristalrooster, of door binding aan kristallijne oxyden, worden metaalionen volledig geïmmobiliseerd <sup>22</sup>. Cu, Cr, Ni, Pb en Zn kunnen in het kristalrooster van secundaire kleimineralen worden ingebouwd <sup>4</sup>.

De, in beginsel, mobiele fractie is via ionenuitwisseling en/of complexvorming gebonden aan kleimineralen, humus en amorfe oxyden van Al, Fe en Mn <sup>22,78</sup>. De mate van mobiliteit wordt daarnaast in belangrijke mate bepaald door de bodem-pH en, in mindere mate, door de redoxpotentiaal en de ionensterkte. In het kader van het onderhavige onderzoek is het antwoord op de

vraag hoe sterk de diverse metalen aan de verschillende bodemfracties worden gebonden natuurlijk van groot belang. Een ondubbelzinnig antwoord op deze vraag is echter niet goed mogelijk. Tabel 8 is ontleend aan de rapportage van Somers et al. <sup>168</sup>.

Tabel 8. De bindingssterkte tussen zware metalen en een aantal bodemfracties <sup>168</sup> (zie ook de toelichting in de tekst!)

metaal	humusfractie	kleifracctie	(hydr)oxyden
Cu	+++	++	+ / +++
Zn	+++	++	++
Cd	+++	+	+
Pb	+++	+	+
Cr	+	+++	+++
Mn	++	+	++
Co	+	+++	+++
Ni	+	+++	+++

+++ = sterke binding

++ = matige binding

+ = zwakke binding

Deze tabel suggereert een analoog gedrag van enerzijds Cd en Pb en anderzijds Cr en Ni in de bodem. Indien echter wordt gelet op het werkelijke gedrag in de bodem, dan behoren Cr en Pb (heel weinig mobiel) en Cd en Ni (zeer mobiel) juist bij elkaar! Dit voorbeeld illustreert dat een benadering waarbij voornamelijk naar één parameter wordt gekeken - in het bovenstaande geval betrof dit de binding op basis van grootte van ionenstralen - tot merkwaardige uitkomsten kan leiden, die niet met de werkelijkheid overeenstemmen. De bodem vormt een uiterst complex systeem. Binding van de metalen aan, en de verdeling over, de verschillende fracties is de resultante van een aantal processen. Hierbij zijn niet alleen de eigenschappen van de metaal-ionen en van het adsorberend oppervlak van belang, maar ook de pH, de redox-potentiaal, ionensterkte, anionensamenstelling enz.

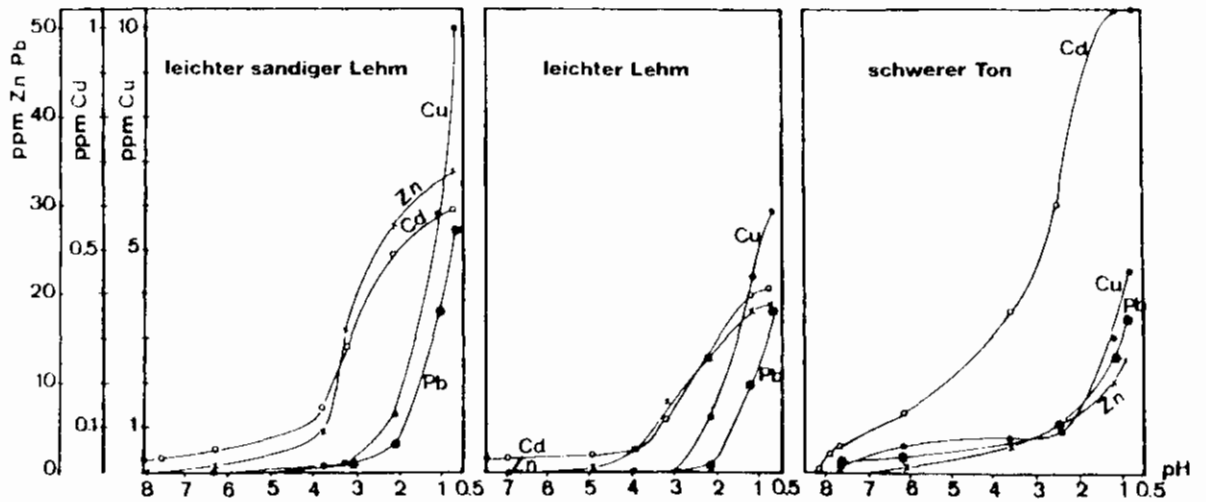
Een meer empirisch gerichte benadering, waarbij inzicht in de bindingssterkte en de verdeling verkregen wordt via uitloogproeven, "selectieve" extracties of adsorptie-isothermen, levert informatie op die aanmerkelijk beter met de realiteit overeenstemt. Storende fouten kunnen echter ook bij dit soort proeven worden gemaakt. Vaak wordt bij deze proeven met zeer hoge metaalconcentraties gewerkt, waarna de resultaten vervolgens geëxtrapoleerd worden naar meer natuurlijke situaties met veel lagere gehalten aan metalen in de bodem. Deze extrapolaties zijn echter lang niet altijd mogelijk <sup>31,160</sup>. In referentie 160 wordt hiervan een duidelijk voorbeeld gegeven. Uit proeven, waarbij aan een bodem 500 mg Cd/kg grond werd toegevoegd, bleek dat de Cd-vastlegging voornamelijk gecorreleerd kon worden aan het CdCO<sub>3</sub>-gehalte van de grond. Hieruit mag men echter niet concluderen dat in natuurlijke situaties Cd voornamelijk als CdCO<sub>3</sub> zal precipiteren. Onder normale omstandigheden wordt Cd juist voor een belangrijk gedeelte uitwisselbaar gebonden aan klei en humus en zal immobilisatie via precipitatie slechts een ondergeschikte rol spelen (en dan nog alleen bij een pH > circa 7,5). Doordat bij deze proef zoveel Cd werd toegevoegd waren de adsorptieplaatsen echter alle verzadigd, waardoor alleen nog CdCO<sub>3</sub>-precipitatie plaats kon vinden.

Ook worden slecht interpreteerbare resultaten verkregen wanneer het lotgeval in de bodem van zware metalen uit zuiveringsslib wordt bestudeerd via proeven waarbij de metalen als goed oplosbare zouten worden toegevoegd <sup>48,85,107</sup>.

In diverse onderzoeken is nagegaan in welke mate de verschillende bodemkenmerken bijdragen tot de binding van zware metalen. De pH van de bodem blijkt vrijwel steeds de doorslaggevende factor te zijn <sup>5,33,57,79</sup>. Verzuuring van de bodem heeft een mobilisering van de zware metalen (vooral Cd, Ni en Zn) tot gevolg.

De volgorde waarin metalen worden gemobiliseerd door een pH-verlaging is weergegeven in figuur 1. Deze figuur illustreert tevens dat een en ander ook afhankelijk is van de gondssoort.

De elementen Cu en, in mindere mate, Zn worden vooral vastgelegd door de organische stof <sup>84</sup>. De invloed van de overige kenmerken kan niet in algemeen geldende regels worden samengevat. De mate waarin kleigehalte, oxyden, redoxpotentiaal enz. invloed uitoefenen op het gedrag van zware metalen in de bodem wordt vooral bepaald door de heersende omstandigheden in de betreffende bodem(s).



Figuur 1. Mobiliseerbaarheid van zware metalen door een pH-verlaging <sup>37</sup>.

De literatuur is wel praktisch eensluidend over de potentiële mobiliteit van zware metalen in de bodem. In tabel 9 zijn de voornaamste conclusies van een drietal onderzoeken inzake deze mobiliteit en de daaraan gekoppelde bindingssterkte samengevat.

Tabel 9. Mobiliteit en bindingssterkte van zware metalen in de bodem

mobiliteit	Cr < Pb < Hg < Zn < Cd < Ni	referentie	16
mobiliteit	Ni/Cd/Zn	meest mobiel	
	Cu	intermediair	41
	Pb/Hg/Cr	weinig mobiel	
bindingssterkte	Cr > Pb ≅ Cu > Zn ≅ Ni > Cd		108

Van de in de Unie-Richtlijn genoemde metalen zijn Cr, Cu, Hg en Pb (en waarschijnlijk ook As <sup>91</sup>) nauwelijks mobiel in de bodem. Hierbij moet dan nog wel het voorbehoud worden gemaakt dat Cu gemobiliseerd kan worden via de vorming van opgeloste organo-metaalcomplexen. Cd, Ni en Zn zijn niet sterk gebonden aan de bodem. Of mobilisatie plaatsvindt hangt af van de heersende omstandigheden (vooral de pH).

Ter afsluiting van dit hoofdstuk zullen nog enkele resultaten van een zeer illustratief onderzoek worden besproken waarbij, via een stapsgewijze extractie (zie hoofdstuk 3) van een groot aantal grondmonsters uit de omgeving van Glasgow, de verdeling van zware metalen over de diverse bindingsvormen werd geïnventariseerd <sup>72</sup>. Bij dit onderzoek werden de volgende fracties onderscheiden:

1. uitwisselbaar gebonden;
2. geprecipiteerd als carbonaat (inclusief co-precipitatie);
3. gebonden aan gemakkelijk reduceerbare oxyden (vooral Mn-oxyden);
4. gebonden aan Fe-(hydr)oxyden;
5. complex gebonden aan organisch materiaal;
6. opgenomen in primaire en secundaire mineralen;
7. totaal gehalte.

In tabel 10 zijn de mediaanwaarden voor de fracties (1) en (7) uit dit onderzoek vermeld.

Tabel 10. Mediane waarden van 2 metaalfracties in 400 grondmonsters uit de omgeving van Glasgow <sup>72</sup>. Gehaltes in mg/kg grond.

fractie	Pb	Zn	Cu	Cd
uitwisselbaar gebonden	2	4	1	0,12
totaal gehalte	145	165	69	0,39

Procentueel gezien is de bijdrage van de uitwisselbare fractie aan het totaal gehalte gering voor Cu, Zn en Pb. Cd is echter voor een belangrijk gedeelte, circa 30%, in de uitwisselbare vorm aanwezig. Bij Cu, Pb en Zn blijft de verhouding uitwisselbaar gebonden : totaal gehalte ongeveer constant bij een toenemend metaalgehalte. Bij Cd daalt echter deze verhouding, hetgeen betekent dat de extra cadmium op andere wijze (carbonaten ?) gebonden wordt.

De volledige resultaten van dit onderzoek zijn nog niet gepubliceerd. In tabel 11 zijn de in referentie 72 vermelde gegevens samengevat. Deze illustreren dat Cd vooral uitwisselbaar gebonden is. Koper is voor een belangrijk gedeelte aan de organische fractie gebonden. De vastlegging van Pb verloopt vooral via binding aan hydroxyden. Zn is verdeeld over verschillende fracties.

N.B. De 40 - 45% uit de "overige bindingsvormen" betreft voornamelijk de vrijwel inerte fractie (o.a.: vastgelegd in het kristalrooster van kleimineralen).

Tabel 11 Verdeling (in %) van een viertal metalen over verschillende bindingsvormen in de bodem <sup>72</sup>.

N.B. Een volledige balans ontbreekt in het artikel.

fractie	Cd	Cu	Pb	Zn
uitwisselbaar gebonden	36	4	13	15
gebonden aan carbonaten				
gebonden aan Mn-oxyden				
gebonden aan Fe-oxyden				
organisch gebonden		41	51	29
overige bindingsvormen	40-45	40-45		40-45

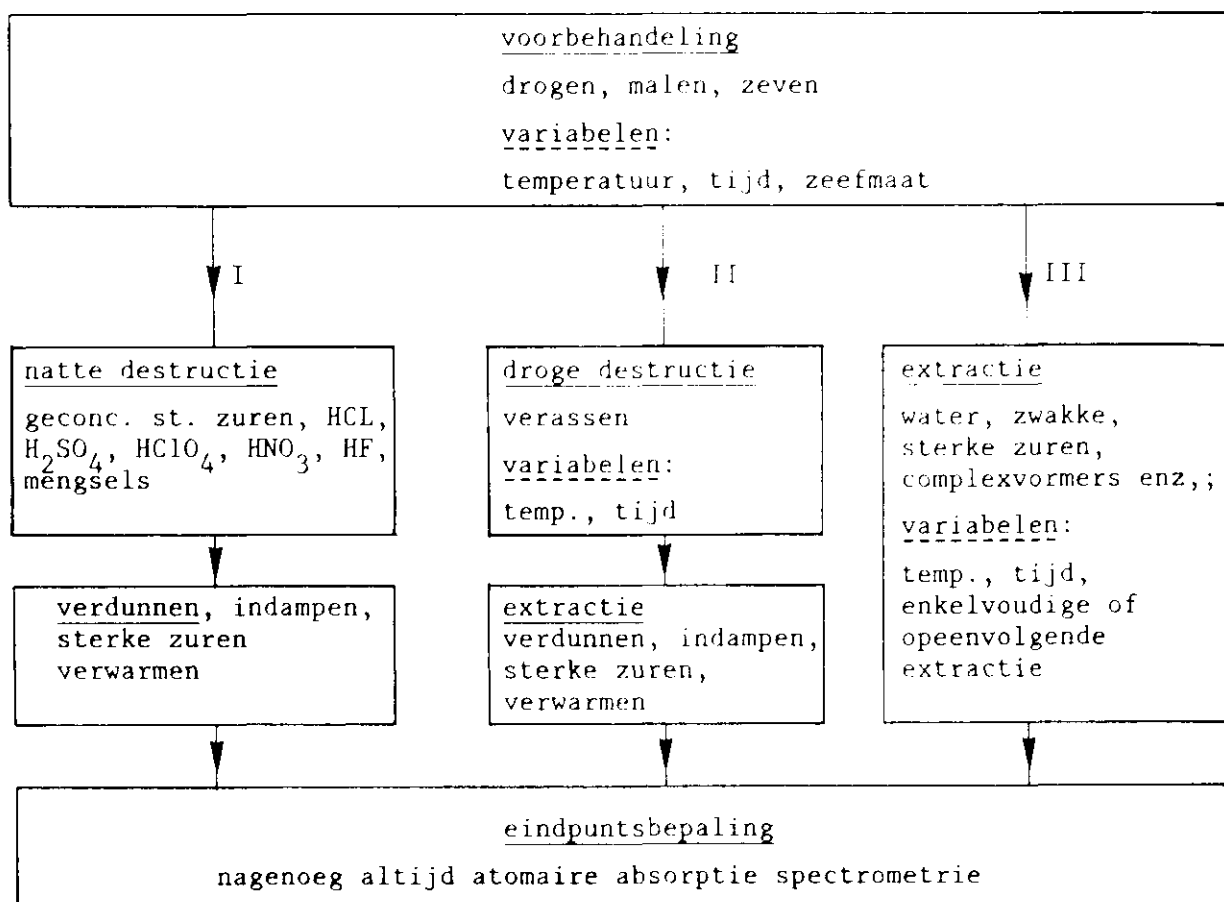
### 3 ANALYSEMETHODEN

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de methoden die worden toegepast voor de analyse van grond, slib en mengsel van slib en grond. De betekenis van de verkregen resultaten, voor de plantrelevantie en voor het onderzoek naar de bindingsvormen van zware metalen in de bodem en/of in slib, komt in andere hoofdstukken aan de orde.

Overigens worden in dit hoofdstuk geen kant en klaar analysevoorschriften gegeven. Er zal niet zo zeer worden ingegaan op de technische uitvoering van de analyse(s), maar meer op de functie van de methoden bij het onderzoek van grond en/of slib.

Bij de analysemethoden wordt onderscheid gemaakt in harde en zachte ontsluitingsmethoden. Het begrip ontsluiting wordt gehanteerd omdat de metalen vrijwel steeds in een bepaald matrix aanwezig zijn. Een (kwantitatieve) analyse is pas mogelijk nadat ze hieruit zijn vrijgemaakt.

De werkwijzen voor het onderzoek naar zware metalen in slib, slib/grondmengsels of grond worden in het volgende overzicht schematisch weergegeven.





Harde methoden (I en II) zijn die methoden waarbij natte of droge destructie van het organisch materiaal plaatsvindt. Dit geldt ook wanneer na de verasiging extractie plaatsvindt met behulp van verdunde sterke zuren. Deze methoden zijn gericht op het vaststellen van het totaalgehalte van één of meerdere zware metalen.

De richtlijnen voor de toepassing van slib in de landbouw zijn in de meeste landen gebaseerd op de zware metalen-gehaltenes zoals die via harde ontsluitingsmethoden worden bepaald.

Methoden waarbij het al of niet gedroogde, gemalen en gezeefde uitgangsmateriaal zonder destructie *direct* wordt behandeld met al of niet selectief werkende extractiemiddelen worden gerekend tot de *zachte* ontsluitingsmethoden (III) Een rangschikking van zeer harde tot zeer zachte methoden is nauwelijks uitvoerbaar, gezien de selectieve werking van de verschillende extractiemiddelen.

Behalve op basis van het onderscheid hard-zacht, kunnen de analysemethoden ook worden ingedeeld naar enkelvoudig en stapsgewijs. "Stapsgewijs" betekent dat het te onderzoeken materiaal wordt geanalyseerd door dit achtereenvolgens met diverse reagentia te extraheren. Deze werkwijzen worden de laatste jaren in toenemende mate toegepast bij de analyse van grond en slib. Op deze wijze wordt informatie verkregen over de aanwezige metaalfracties, c.q. bindingsvormen. De methode waarbij via een stapsgewijze pH-verlaging de metalen worden vrijgemaakt uit bodem of slib is in feite een variant op deze werkwijze.

### 3.1 KANTTEKENINGEN BIJ HET CHEMISCH ONDERZOEK

Afgezien van de vraag wat kan worden gedaan met de uitkomsten van het chemisch onderzoek naar zware metalen in slib, grond, gewas of ander materiaal is het goed te onderkennen, dat het analytisch-chemisch onderzoek als zodanig ook problemen kent. Geavanceerde methoden als atomaire absorptiespectrometrie (AAS), polarografie of neutronenactiveringsanalyse houden geen garantie in met betrekking tot de betrouwbaarheid<sup>56</sup>. Het verkrijgen van gelijke of vergelijkbare uitkomsten bij onderzoek door verschillende laboratoria aan hetzelfde uitgangsmateriaal blijkt niet eenvoudig te zijn<sup>28,108</sup><sup>123</sup>. Het gebruik van standaard referentiematerialen als onderdeel van routinebepalingen in slib of grond is dan ook noodzakelijk<sup>125,134</sup>.

Uit een ringonderzoek naar totaalgehalten van zware metalen in slib is gebleken dat vrij goede resultaten werden bereikt in het gebied van 100 - 1000 ppm metaal. Beneden 100 ppm liep de nauwkeurigheid sterk terug. Opvallend was dat de opgegeven geringe spreiding van de analyseresultaten per laboratorium een grotere nauwkeurigheid suggereerde dan bij het onderling vergelijken van de deelnemende laboratoria naar voren kwam <sup>183</sup>.

Het verkrijgen van een representatief monster uit de bouwvoor, of uit een lading slib of van slib dat op een droogbed aanwezig is, is van groot belang. In het laatste geval wordt gesteld dat slibporties op minstens 10 plaatsen moeten worden verzameld, verspreid over het droogbed en wel over de gehele slibdikte. Daarna volgen mengen, halveren, mengen enz. Het is duidelijk dat niet alleen bij de analyse van het monster, maar ook bij de monstername een grote, statistisch verantwoorde, discipline aan de dag moet worden gelegd. Op deze problematiek wordt in diverse studies ingegaan <sup>21,61</sup>. Het belang van homogeniseren van het monster komt ook naar voren wanneer men de hoeveelheid te analyseren materiaal beschouwt. Volgens het normaalblad NEN 6447, voor het ontsluiten van zware metalen (totaal gehalte) in slib of slibhoudend water, wordt ca. 0,5 g slib in bewerking genomen <sup>136</sup>. Hierbij geschiedt de eindpuntsbepaling met AAS. Bij neutronenactiveringsanalyse worden enkele voordelen genoemd (zoals grote gevoeligheid en de mogelijkheid om meerdere metalen in één monster te analyseren), maar wordt van nog minder materiaal, 0,25 g slib, uitgegaan.

### 3.2 HARDE ONTSLUITINGSMETHODEN

Via harde ontsluitingsmethoden wordt het totaal gehalte aan zware metalen bepaald. Er is een aantal redenen waarom het zinvol is om van slib totaalgehalten aan zware metalen vast te leggen, zonder dat direct een koppeling behoeft te worden gemaakt naar een slib/grond systeem en vandaar naar een landbouwkundige betekenis, bijvoorbeeld:

- het opzetten van de zwaremetalenbalans voor een rwzi;
- het vergelijken van diverse bronnen van toevoer van zware metalen naar het land (slib, lucht, mest, kunstmest);
- accumulatie-studies van het bodemsysteem en opname door het gewas;
- het huidige beleid c.q. de richtlijnen.

Uit informatie van het Bedrijfslaboratorium voor Grond en Gewasonderzoek (BLGG) te Oosterbeek en het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) te Haren blijkt dat het met de thans gehanteerde methoden mogelijk is om op een relatief eenvoudige wijze (zonder het gebruik van perchloorzuur of fluorwaterstof) een reeks zware metalen te bepalen in uiteenlopende, landbouwkundig belangrijke materialen, zoals grond, gewas, slib, mest en gier<sup>14</sup>. Het schematisch overzicht wordt op de volgende pagina vermeld.

Het is onvermijdelijk dat een keuze zal moeten worden gemaakt uit de talrijke analysemethoden die bekend zijn om een schatting te maken van het totale gehalte aan zware metalen in slib. Droge destructie (verassen), natte destructie met koningswater (HCl/HNO<sub>3</sub>) of andere combinaties van zuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, HNO<sub>3</sub>) worden gehanteerd.

De uitkomsten van verschillende methoden geven voor een bepaald slib relatief geringe verschillen<sup>21, 45, 125, 153, 183</sup>. Dit geldt des te meer wanneer wordt gerealiseerd waarop de diverse richtlijnen voor het gebruik van slib zijn gebaseerd.

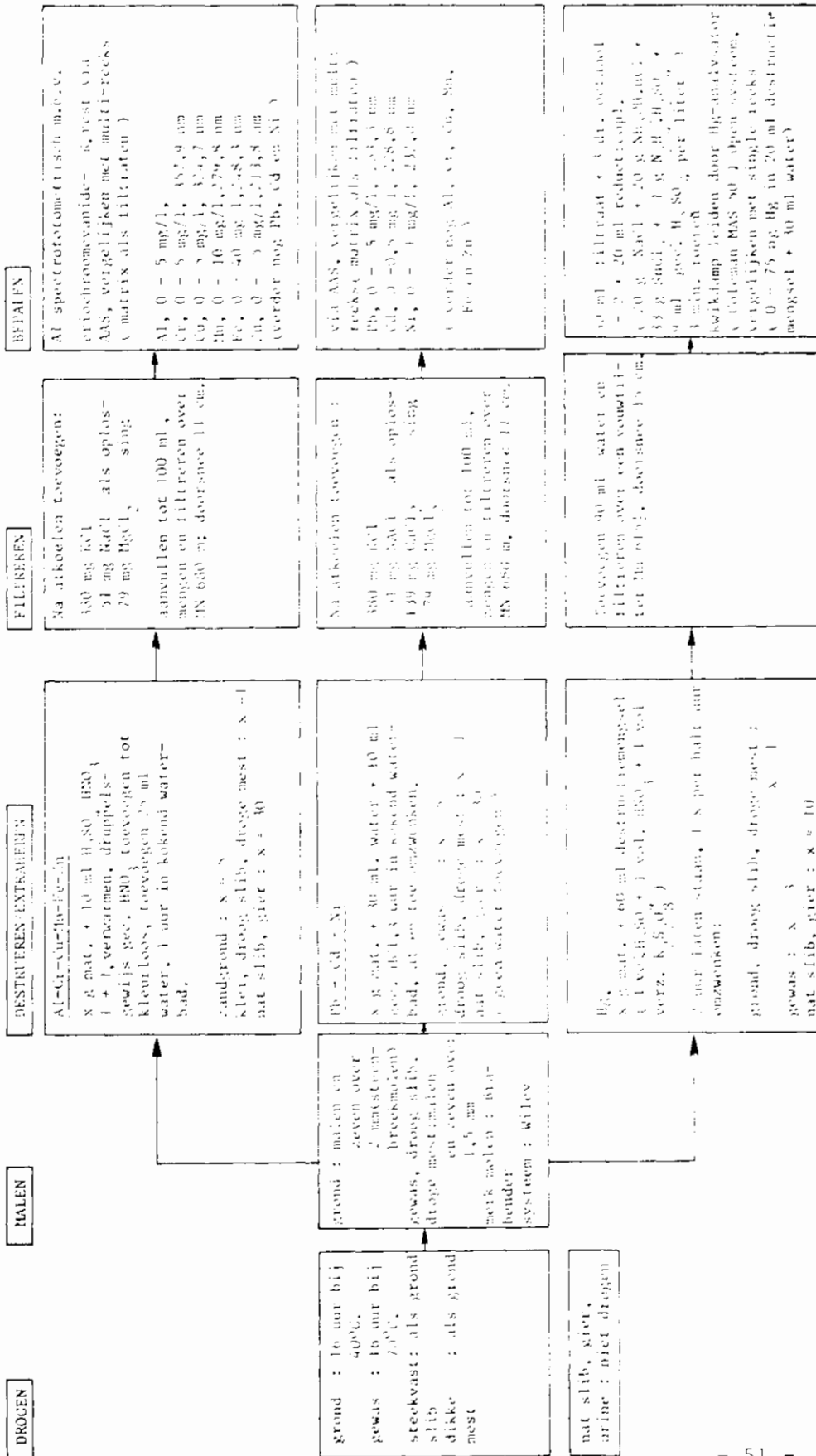
Het verdient aanbeveling om voor de ontsluiting gebruik te maken van de volgende werkwijzen<sup>136</sup>:

- NEN 6447 (normaalblad) - Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van metalen met atomaire absorptiespectrofotometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en perchloorzuur;
- de BLGG-IB methode (zie blz. 51);
- NEN 6464 waarbij gebruik wordt gemaakt van salpeterzuur en zwavelzuur (vgl. BLGG-IB methode);
- NEN 6465 waarbij gebruik wordt gemaakt van ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.

Hoewel vrijwel algemeen wordt aangenomen dat met harde ontsluitingsmethoden een totaal gehalte wordt bepaald, blijkt uit belansstudies dat metalen die via slib aan de bodem worden toegevoegd vaak niet voor 100% worden teruggevonden<sup>42, 87</sup>. Meestal zijn enkele tientallen procenten "zoek". De kwaliteit van de bodem speelt hierbij ook nog een bepaalde rol. Op zandgronden klopt de balans in het algemeen beter dan op kleigronden<sup>151</sup>. Dit zou echter ook veroorzaakt kunnen worden door problemen met een representatieve monsterneming.

SCHEMA METING DIVERSE METALEN IN DIVERSE MATERIALEN

(GROND, GEWAS, SLIB, MEST, GIER) (Ref. 14)



### 3.3 ZACHTE ONTSLUITINGSMETHODEN (ENKELVOUDIGE EXTRACTIES)

In de literatuur worden tientallen extractiemiddelen voor zachte ontsluiting vermeld. Hiermee wordt de selectieve extractie beoogd van bepaalde metaalfracties die van elkaar verschillen in binding aan bodem- en slibdeeltjes.

Er is duidelijk geen sprake van een algemene overeenstemming inzake het reagens waarmee een bepaalde fractie het beste (dat wil zeggen: en specifiek en volledig) geëxtraheerd kan worden. In tabel 12 wordt een aantal voorbeelden gegeven van in de literatuur genoemde extractiemiddelen en van de metaalfracties die hiermee bepaald zouden kunnen worden.

Tabel 12. Voorbeelden van reagentia waarmee bepaalde metaalfracties min of meer specifiek geëxtraheerd zouden kunnen worden

#### *Uitwisselbaar + geadsorbeerd*

1 M BaCl<sub>2</sub><sup>122</sup>; 1 N NH<sub>4</sub>OAc pH 7<sup>38,72,107,161</sup>; 0,5 M KNO<sub>3</sub><sup>59</sup>;  
1 M KNO<sub>3</sub><sup>175</sup>.

#### *Organisch gebonden*

0,1 N NaOH<sup>5</sup>; 0,2 N NaOH<sup>109</sup>; 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>175</sup>; 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>72</sup>;  
30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,02 M HNO<sub>3</sub><sup>122</sup>; 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 M NH<sub>4</sub>OAc<sup>161</sup>.

#### *Geprecipiteerd als carbonaten*

1 M NaOAc pH 5<sup>72</sup>; 1 M HAc + 0,6 M NaOAc<sup>122</sup>;  
0,05 M Na<sub>2</sub> EDTA<sup>59</sup>; zure kationenuitwisseling<sup>161</sup>.

#### *Geprecipiteerd als sulfiden*

1 M HNO<sub>3</sub><sup>175</sup>.

#### *Gebonden aan (hydr)oxyden van Al, Fe en Mn*

0,1 M NH<sub>2</sub>OH·HCl + 25% HAc<sup>122</sup>; 0,1 M NH<sub>2</sub>OH·HCl + 0,01 M HNO<sub>3</sub> pH 2<sup>161</sup>;  
0,3 M Na-citraat<sup>5</sup>; 1 M NH<sub>2</sub>OH·HCl + 25% HAc<sup>72</sup>;  
0,2 M zuur ammoniumoxalaat<sup>5</sup>.

#### *Gebonden in het kristalrooster van kleimineralen*

harde ontsluitingsmethoden.

Wat is nu de waarde van dit soort extractiemiddelen? Zijn ze universeel (voor verschillende grond- en/of slibsoorten) toepasbaar, wordt inderdaad die fractie geëxtraheerd waarvoor het reagens bedoeld is, worden met de diverse reagentia, die in tabel 12 worden genoemd voor de extractie van een bepaalde fractie, min of meer vergelijkbare resultaten geboekt, enz. ?

Het complexe karakter van deze vraagstelling kan het beste worden geïllustreerd met de resultaten van een recent gepubliceerd onderzoek, waarbij drie verschillende grondsoorten met 25 reagentia geëxtraheerd werden <sup>162</sup>. De toegepaste extractiemiddelen zijn vermeld in tabel 13.

Als toelichting hierop dient nog opgemerkt te worden dat:

- de verdunde loogoplossingen (A) worden toegepast voor de extractie van metalen die aan in loog oplosbaar organisch materiaal gebonden zijn;
- de zoutoplossingen (B) worden gebruikt voor de extractie van uitwisselbaar gebonden metaalionen;
- de aangezuurde zoutoplossingen (C) op diverse wijzen kunnen bijdragen tot het in oplossing gaan van metaalionen (via uitwisseling, oplossen van carbonaten enz.);
- de complexerende reagentia (D) met name concurreren met "natuurlijke" complexvormers in de bodem of in het slib;
- verdunde zuren (E) zware metalen oplossen via kationenuitwisseling, het oplossen van carbonaten en sulfiden en door beïnvloeding van de complexerende eigenschappen van organisch materiaal.

Met behulp van deze reagentia werden Cd, Zn en Pb geëxtraheerd uit drie gronden; twee waren afkomstig uit de omgeving van een zinkverwerkend bedrijf; de derde "grond" betrof de inhoud van een soort sliblagune waarin circa 7 jaar slib was gestort. De voornaamste karakteristieken van deze gronden zijn vermeld in tabel 14. De bodems 1 en 2 verschilden aanzienlijk voor wat betreft de pH, het  $\text{CaCO}_3$ -gehalte en de metaalconcentraties. De metalen waren vooral in de kleifractie (deeltjesgrootte  $< 2 \mu\text{m}$ ) geconcentreerd.

Voor de extracties werd 10 g luchtdroge grond gemengd met 100 ml extractievloeistof. Het mengsel werd achtereenvolgens 3 minuten met ultrasone trillingen behandeld en 2 uur geschud, waarna de metaalconcentraties in de vloeistoffase werden bepaald. De resultaten zijn vermeld in figuur 2.

Tabel 13. Samenstelling en pH-waarde van de extractiemiddelen 162

A. <u>Alkalische oplossingen</u>		pH
( 1 )	0,1 N NaOH	13,1
( 2 )	1,0 N NaOH	13,7
B. <u>Oplossingen van zouten</u>		
( 3 )	0,1 N NaNO <sub>3</sub>	6,0
( 4 )	1,0 N NaNO <sub>3</sub>	5,7
( 5 )	0,1 N Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,8
( 6 )	1,0 N Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,2
( 7 )	0,1 N CaCl <sub>2</sub>	5,7
( 8 )	1,0 N CaCl <sub>2</sub>	5,8
( 9 )	2,0 N CaCl <sub>2</sub>	5,8
(10)	2,0 N MgCl <sub>2</sub>	6,8
(11)	0,55 N (COO) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,3
(12)	1,0 N (CH <sub>3</sub> COO)NH <sub>4</sub>	7,0
C. <u>Aangezuurde, zoutoplossingen</u>		
(13)	0,03 N NH <sub>4</sub> F/0,1 N HCl (1 : 1)	1,8
(14)	0,1 N (CH <sub>3</sub> CHOHCOO)NH <sub>4</sub> /0,4 N CH <sub>3</sub> COOH	3,7
(15)	0,1 M (CH <sub>3</sub> CHOHCOO) <sub>2</sub> Ca/0,1 M (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca/0,3 M CH <sub>3</sub> COOH	4,2
(16)	0,5 N (CH <sub>3</sub> COO)NH <sub>4</sub> /0,5 N CH <sub>3</sub> COOH	4,7
D. <u>Complexvormende reagentia</u>		
(17)	0,005 M DTPA/0,1 M TEA/0,01 M CaCl <sub>2</sub>	7,3
(18)	0,005 M DTPA/1,0 M NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	7,8
(19)	0,05 N (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> EDTA	4,3
(20)	0,5 N (CH <sub>3</sub> COO)NH <sub>4</sub> /0,02 M EDTA	4,1
E. <u>Verdunde zuren</u>		
(21)	2,0 N CH <sub>3</sub> COOH	2,0
(22)	0,1 N HCl	0,9
(23)	0,1 N HNO <sub>3</sub>	0,9
(24)	0,5 N HNO <sub>3</sub>	0,2
(25)	2,0 N HCl	0,0

Tabel 14. Voornaamste kenmerken van de bodems die door Sauerbeck werden gebruikt bij het onderzoek van zachte extractiemiddelen <sup>162</sup>

bodem- fractie	CEC	pH	C-org.	CaCO <sub>3</sub>	< 2 μm	Cd *)	Zn *)	Pb *)	
	meq/ 100 g	0,02 M CaCl <sub>2</sub>	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
bodem 1	< 2 mm	14	7,2	1,8	2,6	17	34	1994	951
	< 2 μm	44		2,0	3,4	-	70	6210	2540
bodem 2	< 2 mm	12	5,6	1,9	0,3	13	105	5522	2120
	< 2 μm	42		3,5	0,8	-	244	12560	4410
slib- lagune	< 2 mm	31,6	6,3	7,9	4,6	5	44	1512	138

\*) Geëxtraheerd met koningswater.

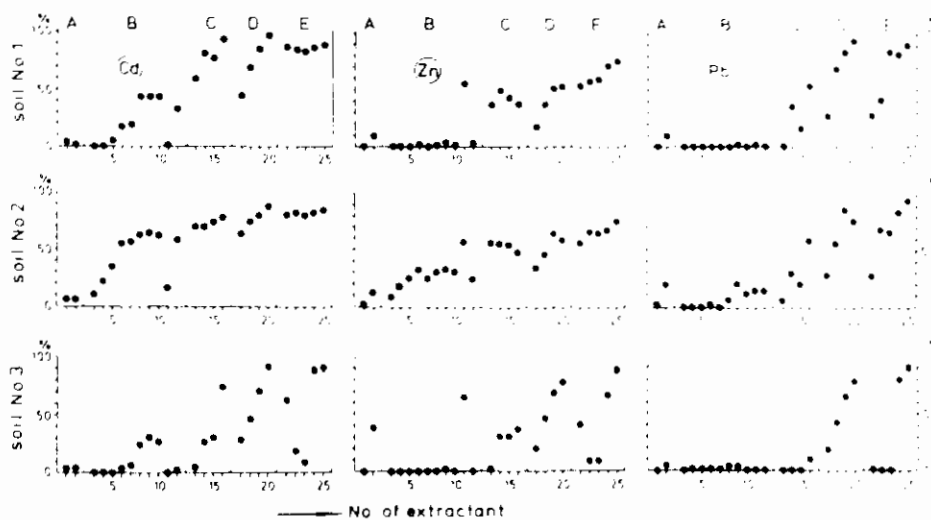


Fig. 2. Extractierendementen (in % ten opzichte van koningszuur) van 25 zachte extractiemiddelen <sup>162</sup>.

De nrs. A t/m E betreffen de 5 groepen uit tabel 13.



De belangrijkste conclusie uit dit onderzoek is uiteraard het feit dat extractiemiddelen die volgens de literatuur min of meer gelijkwaardig aan elkaar zouden moeten zijn dit in werkelijkheid helemaal niet blijken te zijn. Zo werden bijv. met  $\text{NaNO}_3$  (de nrs. 3 en 4) veel lagere extractierendementen bereikt dan met  $\text{CaCl}_2$  (nrs. 7 en 8). Met beide reagentia zou de uitwisselbaar gebonden fractie kunnen worden geëxtraheerd. Figuur 2 illustreert dat binnen iedere groep van extractiemiddelen deze aanmerkelijk verschillen in rendement bleken te bestaan.

Met de complexerende en de zure extractiemiddelen werden veel hogere extractierendementen bereikt dan met de alkalische en de neutrale oplossingen.

Vooraf de pH blijkt een grote invloed te hebben op het extractierendement. Met sterke zuren (de nrs. 24 en 25) werden zelfs rendementen groter dan 80 à 90% bereikt voor de diverse metalen. Op deze wijze wordt echter niet langer informatie verkregen over de diverse bindingsvormen van metalen in de bodem of slib <sup>84,85</sup>.

De verschillen in extractierendement bij de diverse reagentia tonen aan dat sprake is van aanmerkelijke verschillen in de wijze waarop de metalen zijn gebonden. Hierbij gaat het niet alleen om het verschil bodem/slib, maar ook om verschillen tussen de bodems onderling. Hierop zal in de volgende hoofdstukken nog nader worden ingegaan.

#### 3.4 STAPSGEWIJZE EXTRACTIES

Bij stapsgewijze extracties wordt een fractionering van het te onderzoeken materiaal nagestreefd <sup>42</sup>. De bodem of het slib wordt hiertoe achtereenvolgens met een aantal zachte extractiereagentia behandeld. De behandeling wordt meestal afgesloten met een harde ontsluiting van het restprodukt. De methode is o.a. toegepast om de antropogene bijdrage aan het zware metalengehalte in riviersedimenten te schatten (zie bijlage A) <sup>131 161</sup>. Via stapsgewijze extracties van bodems en slib heeft men de laatste jaren ook geprobeerd om gegevens te verkrijgen over de wijze waarop metalen in deze materialen gebonden zijn <sup>59,72,93,122,139,161,162</sup>.

In tabel 15 en in bijlage C worden enkele voorbeelden gegeven van stapsgewijze extractieprocedures. Een algemeen aanvaarde werkwijze is nog niet beschikbaar. Een goede vergelijking van de in de verschillende onderzoeken verkregen resultaten is daarom niet altijd mogelijk.

Tabel 15. Enkele voorbeelden van extractiestappen toegepast bij de fractio-  
nering van bodem of slib

	Geëxtraheerde fractie	Reagens
I	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. uitwisselbaar gebonden</li> <li>2. geprecipiteerd als carbonaten</li> <li>3. gemakkelijk reduceerbaar (Mn-oxyden en amorfe Fe-oxyhydraten)</li> <li>4. moeilijk reduceerbaar (overige Fe-oxyhydraten)</li> <li>5. gebonden aan organisch materiaal</li> <li>6. restfractie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 M <math>\text{NH}_4\text{OAc}</math>, pH 7</li> <li>1 M <math>\text{NaOAc}</math>, pH 5</li> <li>0,1 M <math>\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}</math> + 0,01 M <math>\text{HNO}_3</math></li> <li>1 M <math>\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}</math> + 25% azijnzuur</li> <li>30% <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></li> <li>harde ontsluiting</li> </ol>
II	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. uitwisselbaar gebonden</li> <li>2. organische fractie + sulfiden</li> <li>3. carbonaten</li> <li>4. reduceerbare fase (Fe- en Mn oxyhydraten)</li> <li>5. restfractie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 M <math>\text{BaCl}_2</math></li> <li>30% <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> + 0,02 M <math>\text{HNO}_3</math></li> <li>1 M <math>\text{HAc}</math> + 0,6 M <math>\text{NaOAc}</math></li> <li>0,1 M <math>\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}</math> + 25% azijnzuur</li> <li>harde ontsluiting</li> </ol>
III	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. uitwisselbaar gebonden</li> <li>2. geadsorbeerd</li> <li>3. organische fractie</li> <li>4. carbonaten</li> <li>5. sulfiden</li> <li>6. restfractie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 M <math>\text{KNO}_3</math></li> <li>0,5 M <math>\text{KF}</math>, pH 6,5</li> <li>0,1 M <math>\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7</math></li> <li>0,1 M EDTA</li> <li>1 M <math>\text{HNO}_3</math></li> <li>harde ontsluiting</li> </ol>
IV	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. uitwisselbaar gebonden</li> <li>2. geadsorbeerd</li> <li>3. organisch gebonden</li> <li>4. carbonaten</li> <li>5. restfractie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>0,5 M <math>\text{KNO}_3</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>0,5 M <math>\text{NaOH}</math></li> <li>0,05 M <math>\text{Na}_2\text{EDTA}</math></li> <li>4 M <math>\text{HNO}_3</math></li> </ol>

I Gibson en Farmer; onderzoek grond <sup>72</sup>.

II Legret et al.; onderzoek slib <sup>122</sup>.

III Stover et al.; onderzoek slib <sup>175</sup>.

IV Emmerich et al.; onderzoek bodem + slib <sup>59</sup>.

Het uitvoeren van een fractionering via stapsgewijze extracties is alleen mogelijk indien de toegepaste reagentia in voldoende mate specifiek zijn. Anders geformuleerd: Wordt met het gebruikte reagens voornamelijk de fractie geëxtraheerd waarvoor het middel is bedoeld?

Reagentia zijn nooit voor 100% specifiek <sup>59,170</sup>, maar kennis over de selectieve werking van een bepaald reagens is onontbeerlijk bij de toepassing van dit soort werkwijzen. In tabel 16 worden de resultaten van laboratoriumonderzoek over dit onderwerp vermeld.

Tabel 16. Extractierendementen (in mg/kg droge stof) met reagentia, wanneer hiermee aan diverse vaste fasen gebonden metalen werden geëxtraheerd <sup>131</sup>

Extractie-middel	Middel bedoeld voor selectieve extractie van:	Fase waaraan de metalen zijn gebonden									
		Montmorilloniet		Carbonaat		Fe(OH) <sub>3</sub>		MnO <sub>2</sub>		Humuszuur	
		Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
MgCl <sub>2</sub>	uitwisselbaar	14	1,5	1,5	7	1,5	3	1	1,5	11,5	2,2
BaCl <sub>2</sub>	uitwisselbaar	8,2	5	2	41	2	4	0,7	1	30	2,5
NaOAc	carbonaten	17	9	27,3	37,7	1	3,8	1,5	2	45	18
NH <sub>2</sub> OH·HCl	(hydr)oxyden	12	4	37	39	11	18	0,4	0,2	2,1	2,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	organ. gebonden	2	4	41	2	2	1,2	1,2	0,2	55	63
HF/HClO <sub>4</sub>	totaal	11,5	10,5	30	41	14	18,5	5,6	0,5	50	65

De proef werd uitgevoerd met kunstmatig bereide vaste fasen (montmorilloniet enz.). Deze resultaten illustreren o.a. dat:

- MgCl<sub>2</sub> en BaCl<sub>2</sub> zijn niet gelijkwaardig aan elkaar. De uitwisselbaar gebonden loodionen werden bovendien veel vollediger geëxtraheerd dan de koperionen;
- met NaOAc werden niet alleen de carbonaten geëxtraheerd, maar ook een belangrijk gedeelte van de aan het humuszuur gebonden Pb en Cu;
- met NH<sub>2</sub>OH·HCl werden niet voornamelijk de aan Fe- en Mn-hydroxyden gebonden metalen geëxtraheerd. De aan MnO<sub>2</sub> gebonden Cu- en Pb-ionen werden zelfs vrijwel niet geëxtraheerd;
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> heeft een zeer specifieke werking. Met dit reagens werd niet alleen de metaalfractie waarvoor het bedoeld was voor praktisch 100%

geëxtraheerd, maar vond tevens een geringe extractie van de andere metaalfracties plaats;

- de metalen Pb en Cu vertonen geen analoog extractiegedrag.

Mequellati et al. <sup>131</sup> concluderen uit dit experiment dat de extractie van de aan de organische fractie gebonden metalen het beste als 2<sup>e</sup> stap (dus na verwijdering van de uitwisselbaar gebonden ionen) van de procedure kan worden uitgevoerd. Een bijbehorend voordeel zou zijn dat op deze wijze een eventueel aanwezige organische "coating" van carbonaten en oxyden wordt verwijderd waardoor, voor deze twee fracties, hogere extractierendementen bereikt zouden kunnen worden.

Het is vooralsnog onduidelijk welke waarde aan de resultaten van deze proef toegekend moet worden. Stover <sup>175</sup> concludeerde uit een enigszins met dit experiment vergelijkbare proef dat azijnzuur niet geschikt was voor de extractie van carbonaten. Hij komt tot de conclusie dat de aan carbonaten gebonden metalen het beste met EDTA geëxtraheerd konden worden. Ander vergelijkingsmateriaal ontbreekt. Als afsluiting van deze paragraaf wordt dan ook geconcludeerd dat een stapsgewijze extractie een goede methode lijkt te zijn om informatie over bindingsvormen van metalen te verkrijgen, maar dat niet goed beoordeeld kan worden of de bekende extractiemiddelen voldoende specifiek zijn om de verkregen resultaten in kwantitatieve zin te interpreteren.

#### 3.4.1 Extractie via een stapsgewijze pH-bepaling

De laatste jaren is een aantal publicaties verschenen waarin een betrekkelijk simpele test om de "potentiële mobiliteit" van metalen in de bodem te bepalen wordt voorgesteld <sup>37,38,108,109</sup>. Het idee voor deze extractiemethode is gebaseerd op het feit dat de mate van binding van metalen aan de diverse bodemfracties sterk afhankelijk is van de bodem-pH. Indien deze verlaagd wordt gaan metaalionen in oplossing doordat <sup>37</sup>:

- uitwisseling van geadsorbeerde metaalionen tegen H<sup>+</sup>-ionen plaatsvindt;
- carbonaten en andere precipitaten oplossen;
- het complexerend vermogen van humus minder wordt, doordat het aantal

reactieve groepen afneemt;

- bij een lage pH de organische fractie gedeeltelijk hydrolyseert;
- metaalhydroxyden oplossen.

De uitvoering van de test bestaat uit het stapsgewijs verlagen, bijv. steeds met 1 pH-eenheid, van de zuurgraad van een bodemsuspensie. Bij iedere ingestelde pH-waarde wordt de metaalionenconcentratie in oplossing bepaald. Indien de resultaten grafisch worden verwerkt, ontstaan vrij karakteristieke desorptiecurven. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in figuur 3. Het blijkt dat Cd + Zn het eerst in oplossing gaan, gevolgd door Co + Ni. Pas bij een  $\text{pH} < 3$  lossen Pb + Cu op; terwijl Cr kennelijk zeer vast aan de bodemdeeltjes is gebonden. De volgorde van oplossen is enigszins afhankelijk van de grondsoort (zie figuur 1).

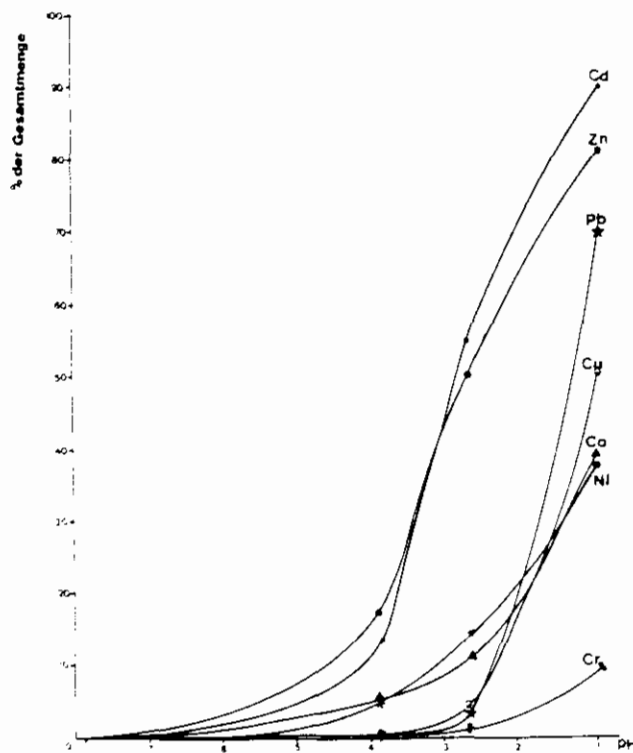


Fig. 3. Het oplossen van zware metalen uit de bodem via het verlagen van de pH <sup>37</sup>.

De werkwijze lijkt nogal eenvoudig te zijn. In de praktijk valt die eenvoud tegen <sup>35, 108</sup>. Het is bovendien een nogal tijdrovende procedure omdat het, vooral in kalkhoudende gronden, geruime tijd duurt voordat zich, bij een bepaalde pH, een evenwicht heeft ingesteld.

#### 4 ZWARE METALEN IN ZUIVERINGSSLIB

Zware metalen, afkomstig van diverse bronnen, komen in verschillende hoeveelheden en bindingsvormen met het afvalwater in rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's). Indien wordt gelet op de lading van de deeltjes kunnen ze als anion, kation, complexion, maar ook als ongeladen complex in het rioolwater aanwezig zijn. De metalen kunnen in opgeloste vorm aanwezig zijn, maar ook gebonden aan colloïden of aan slibdeeltjes. Een deel van de metalen wordt met het effluent afgevoerd, het overige wordt in het slib geconcentreerd.

De metalen zijn voor een deel afkomstig uit industriële bronnen die in beginsel gesaneerd zouden kunnen worden. Daarnaast wordt het rioolwater echter ook via zogenaamde diffuselozingen belast. Dit betreft, naast emissies van huishoudelijke oorsprong, o.a.:

- Cu uit drinkwaterleidingbuizen;
- Zn uit dakgoten;
- Pb uit benzine en waterleidingbuizen;
- As gebonden aan kleideeltjes;
- metalen aanwezig in de neerslag.

Het gehalte aan zware metalen in het influent ligt in het ppb ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) bereik. Het kan zowel in de loop van de dag <sup>157</sup> als in de loop van de tijd <sup>95</sup> sterk variëren. In tabel 17 worden de concentraties aan zware metalen in het influent van een aantal Nederlandse rwzi's vergeleken met de resultaten van een Amerikaanse studie over dit onderwerp. De verschillen zijn frappant, niet alleen wanneer de Amerikaanse waarden met die uit Nederland worden vergeleken, maar ook tussen de twee Nederlandse bronnen onderling.

Tijdens het zuiveringsproces worden de metalen voor een belangrijk gedeelte vastgelegd in het slib. De bindingsvorm van het metaal kan in de loop van het proces veranderen omdat de metalen onderhevig zijn aan processen als

adsorptie, complexvorming, ionenuitwisseling, precipitatie en bioaccumulatie. Aërobe zuivering en slibstabilisatie en anaërobe slibgisting leveren voor die processen sterk verschillende condities/omstandigheden. Gedurende de opslag van slib en tijdens de additionele behandeling (o.a. indikken en ontwateren) veranderen de omstandigheden wederom, waardoor de bindingsvormen van zware metalen nogmaals kunnen veranderen. Als voorbeeld kan de thermische conditionering van slib worden genoemd, waarbij de verdeling van zware metalen over de vloeibare en de vaste fase van het slib volledig wordt gewijzigd <sup>63</sup>. Voor de vraagstelling die in deze literatuurstudie wordt behandeld is overigens vooral de bindingsvorm in het eindprodukt van het zuiveringsproces van belang.

Tabel 17. Gemiddelde gehalten (in µg/l) aan zware metalen in rioolwater

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ref.
	10	47 <sup>1)</sup>	201		20	67	513	68
	0,8	14	99	0,8 <sup>1)</sup>	12	10	301	204
< 4% industrie	320 <sup>2)</sup>	75	151		85	74	417	142
> 4% industrie	303 <sup>2)</sup>	476	489		319	161	640	142

1) Exclusief één zeer hoge waarde.

2) Voor de mediaanwaarde van alle waarnemingen wordt 24 µg/l opgegeven.

Ref. 68 : 13 zuiveringsinrichtingen

Ref. 204 : 53 "

Ref. 142 : 235 "

In de volgende paragrafen zal worden ingegaan op het lotgeval van zware metalen in biologische zuiveringsinrichtingen (= rwzi's). Eerst zullen, in de paragrafen 4.1 en 4.2 enkele kwantitatieve aspecten worden besproken. In de volgende twee paragrafen komt de binding van zware metalen in of aan slib

aan de orde. Het hoofdstuk wordt afgesloten met de resultaten van een proef waarbij slibben uit Nederlandse rwzi's op verschillende manieren op zware metalen werden geanalyseerd.

#### 4.1 VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN IN EEN VOORBEZINKTANK

In een voorbezinktank zal een aanmerkelijk gedeelte van de aangevoerde metalen via sedimentatie, en door adsorptie gevolgd door bezinking, van vaste deeltjes uit de waterfase worden verwijderd <sup>172,173</sup>.

In tabel 18 zijn de resultaten van een aantal studies inzake de verwijderingspercentages in een voorbezinktank samengevat.

Tabel 18. Resultaten van diverse onderzoeken naar de verwijdering van zware metalen in een voorbezinktank <sup>124 157 174</sup>

metaal	verwijdering in %								gemiddeld
Cd	22	-	60	30	72*	43	14	-	41
Cr	36	28	55	40	51*	-	17		38
Cu	70	45	33	40	70*	61	23		49
Pb	59	40	66	50	73*	67	54		58
Ni	-	21	15	35	23*	-	1		19
Zn	68	41	54	35	74*	-	19		49

- : Niet bepaald.

\* : Lange verblijftijd in voorbezinktank.

Een aanmerkelijk deel van de metalen wordt kennelijk gebonden aan sedimenteerbare deeltjes aangevoerd. Dit geldt vooral voor lood <sup>93</sup>. Bij lange verblijftijden in de voorbezinktank kunnen zeer hoge verwijderingspercentages worden bereikt <sup>124, 174</sup>. Dit geldt echter niet voor nikkel; dit metaal is vooral in opgeloste vorm in het influent aanwezig <sup>138</sup>.



Bij een grote aanvoer van regenwater daalt het rendement van de voorbezinktank aanzienlijk <sup>157</sup>. Bij een aanvoer van 3 x dwa (droogweeraanvoer) bezinkt nog slechts 10% van de aangevoerde metalen in de voorbezinktank <sup>173</sup>.

#### 4.2 VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN TIJDENS HET ZUIVERINGSPROCES

Bij aanwezigheid van een voorbezinktank zullen de metalen de beluchtingsruimte, of het oxydatiebed, voornamelijk bereiken in opgeloste vorm of gebonden aan colloïdaal materiaal. Over de verwijdering in een oxydatiebed is erg weinig bekend. In een actiefslibinstallatie zullen de metalen via sorptie-processen aan de biomassa worden gebonden. De concentratiefactor in de beluchtingsruimte zou  $10^3 - 10^4$  bedragen <sup>42,94</sup>. In tabel 19 zijn de gehalten aan zware metalen in Nederlandse slibben over het jaar 1980 vermeld. In deze tabel zijn ook de uitkomsten van een Engels onderzoek uit 1979 en van een recent Amerikaans onderzoek over dit onderwerp vermeld. De verschillen zijn opmerkelijk. Hierbij mag echter niet worden vergeten dat in de U.S.A. deze hoge gehalten vooral in het slib uit de grotere zuiveringsinrichtingen worden aangetroffen <sup>156</sup>. Bij een inventariserend onderzoek werd vastgesteld dat de EPA-richtlijn inzake maximaal aanvaardbaar geachte zware metalen-gehalten werd overschreden in het slib uit 50 à 60% van alle rwzi's <sup>201</sup>.

Tabel 19. Gemiddeld gehalte (in mg/kg droge stof) aan zware metalen in zuiveringsslib

metaal	Nederlandse rwzi's <sup>53</sup>		30 grote Amerikaanse rwzi's <sup>133</sup>	40 Engelse rwzi's <sup>171</sup>
	alle slibben	slib naar landbouw		
As	7	9	8	-
Cd	7	7	40	25
Cr	232	176	2070	707
Cu	521	471	1500	721
Hg	4	5	7	-
Ni	58	47	250	290
Pb	392	321	317	1550
Zn	1153	1359	2153	1930

Overigens heeft het groeiend milieubewustzijn - en de betere controle! - er toe geleid dat in Nederland het gehalte aan zware metalen in slib de laatste jaren aanmerkelijk is gedaald <sup>202</sup>. Deze daling is ook elders vastgesteld <sup>15</sup>.

Een biologische zuiveringsinrichting bestaat vaak uit verschillende onderdelen. In een voorbezinktank bezinkt zogenaamd primair slib. Dit is van een duidelijk andere kwaliteit dan het in de beluchtingsruimte geproduceerde secundaire slib. Verwacht mag worden dat de diverse kwaliteiten slib de zware metalen niet in gelijke mate binden. Voor secundair slib wordt zowel aërobe als anaërobe stabilisatie toegepast; primair slib wordt alleen anaëroob gestabiliseerd. In Nederland wordt het primaire slib meestal samen met het secundaire slib anaëroob gestabiliseerd. Tijdens de slibstabilisatie worden organische verbindingen afgebroken, waardoor het relatieve gehalte aan zware metalen (uitgedrukt in mg metaal/kg droge stof) in het slib zal stijgen <sup>138</sup>. In tabel 20 wordt het voorafgaande geïllustreerd met de uitkomsten van een Duits onderzoek waarbij het metaal-gehalte in verschillende soorten slib werd bepaald.

Tabel 20. Metaal-gehaltenes in diverse soorten slib <sup>93</sup>

	gehalte in	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
influent	µg/l	1,4	12	26	1,1	<10	22	152
primair slib	mg/kg	7,1	132	260	4	54	470	1520
Emscher slib	mg/kg	31	239	450	7,8	113	550	2510
actiefslib	mg/kg	16	280	480 <sup>1)</sup>	3,8	171	202	1730
uitgegist slib	mg/kg	28	359	610	6,5	105	270	2620

1) In de originele tabel wordt een gehalte van 48 mg/kg vermeld. Uit de toelichting blijkt echter dat dit vrijwel zeker 480 mg/kg moet zijn.

Het slib uit de beluchtingsruimte bevat vrijwel steeds meer metalen dan het primaire slib. Kennelijk is in de beluchtingsruimte sprake van een sterke accumulatie. Pb vormt hierop een uitzondering, hetgeen toegeschreven moet worden aan de grote procentuele verwijdering van dit metaal in de voorbezinktank (zie tabel 18). Dezelfde conclusie kan uit de resultaten van Jenkins et al. <sup>100</sup> worden getrokken.

Over de invloed van de procesomstandigheden op de verwijdering van zware metalen is weinig bekend. Een toeneming van het gehalte aan zware metalen in het influent heeft tot gevolg dat het gehalte in het slib weliswaar stijgt <sup>32</sup>, maar het verwijderingsrendement van de installatie in haar geheel juist daalt <sup>93</sup>.

Piekbelastingen met metalen hebben een negatief effect op het verwijderingsrendement <sup>156</sup>.

Door Hoffman <sup>93</sup> kon niet worden aangetoond dat de zware-metalen-verwijdering statistisch significant wordt beïnvloed door:

- het drogestofgehalte in de beluchtingsruimte;
- het zuurstofgehalte in de beluchtingsruimte;
- de temperatuur;
- de bezinkeigenschappen van het slib.

In zuivere-zuurstofinstallaties worden geen hogere verwijderingspercentages gevonden dan in conventionele rwzi's <sup>111</sup>. Lichte slibben, waarbij sprake was van een open vlokstructuur, zouden meer metalen binden <sup>120</sup>. Over de invloed van de slibleeftijd op de zware-metalen-verwijdering is de literatuur niet eensluidend. Een korte slibleeftijd zou de binding van Cd en Ni bevorderen <sup>26</sup>. In referentie 137 wordt echter gesteld dat het verwijderingsrendement juist toeneemt bij langere slibleeftijden (van 1 naar 5 dagen). Een hogere slibleeftijd bevordert de binding van Cr, Ni en Pb aan het slib <sup>156</sup>. Bij laboratoriumonderzoeken werd een maximale metalen-verwijdering bij een slibleeftijd van 9 - 12 dagen vastgesteld <sup>172</sup>.

Ter afsluiting van deze paragraaf worden in de tabellen 21A en 21B nog de resultaten vermeld van een aantal studies waarbij de totale verwijdering van zware metalen tijdens het zuiveringsproces werd bepaald. De waarde van dergelijk cijfermateriaal is zeer betrekkelijk, vanwege de enorme spreiding in uitkomsten. Cu, Hg en Pb worden in het algemeen voor een zeer hoog percentage vastgelegd tijdens het zuiveringsproces. Voor Cd, Cr en Zn is het verwijderingspercentage ook meestal > 50%. Nikkel is het enige metaal dat voor een belangrijk gedeelte met het effluent wordt geloosd. Over As wordt in de literatuur heel weinig informatie gegeven. Volgens referentie 6 zou dit element voor 73 - 80% worden opgenomen in het slib. In referentie 144 wordt daarentegen gesteld dat As nauwelijks wordt vastgelegd in slib.

Tabel 21A. Verwijderingspercentages van zware metalen in een aantal Nederlandse zuiveringsinrichtingen <sup>204</sup>

type installatie	aantal	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
conventioneel actiefslib	3	37	56	73	33	25	34	56
carrousel	7	39	52	75	49	29	57	62
oxydatiesloot (continu)	12	56	48	75	30	24	62	62
oxydatiesloot (discontinu)	8	48	52	64	14	31	56	59
tegenstroombeluchting	9	40	41	69	20	17	64	54
oxydatiebed	5	35	47	65	38	17	67	64
mechanisch	7	23	47	27	39	37	45	43
biezen/rietveld	1	50	67	73	60	0	73	79

Tabel 21B. Verwijderingspercentages van zware metalen in zuiveringsinrichtingen buiten Nederland

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ref.
totale proces 1)	73-80	16-50	54-91	49-80	61-93	41-55	46-88	54-74	6
" "		60-72	28-73	45-70		20-70	54-73	40-74	192
" "		89	67	96		70	92	94	124/174*
" "		80	79	73	>85	16	93	77	} 144
" "		49	65	68		25	54	62	
" "		58	65	74			53	44	
" "		62	46	80		60	88	63	} 142
" "		50	78	81		33	74	81	
" "			54	81		43		60	93
" "		60-78	60-74	64-76		43-63	47-74	58-69	94
in voorbezinktank		48	56	53		9	17	55	} 93
in oxydatiebed		17	5	22		5	9	42	
totale proces		65	61	76		20	22	80	

\* Lange verblijftijd in de voorbezinktank.

1) Voorbezinktank + actiefslib

In tabel 21B zijn ook de (lage) verwijderingspercentages in een oxydatiebed vermeld. Vergelijkingsmateriaal ontbreekt, waardoor het niet bekend is welke absolute waarde kan worden toegekend aan de resultaten uit deze proefinstallatie <sup>93</sup>.

### 4.3 DE BINDING VAN ZWARE METALEN IN ZUIVERINGSSLIB

Het zuiveringsslib is zeer rijk aan organisch materiaal. Derhalve zal de binding van het zware metaal met het slib grotendeels terug te voeren zijn op de interactie van het zware metaal met de organische stof. Daarnaast kunnen de zware metalen al naar de pH en redoxpotentiaal onoplosbare metaalhydroxyden, carbonaten, fosfaten, sulfaten en sulfiden vormen. Het uitgeste slib kan gezien de lage redoxpotentiaal metaalsulfiden bevatten. De overgang van sulfaat naar sulfide kan plaatsvinden bij een redoxpotentiaal van -200 mV bij pH = 7,0<sup>76</sup>. Vooral de metaalsulfiden van kwik, koper, lood en cadmium zijn sterk onoplosbaar (oplosbaarheidsprodukten resp.  $8,6 \cdot 10^{-52}$ ;  $8,7 \cdot 10^{-36}$ ;  $8,4 \cdot 10^{-28}$  en  $7,8 \cdot 10^{-27}$ )<sup>19</sup>.

#### 4.3.1 Binding aan de organische fractie uit actiefslib

Actiefslib is een mengsel van dode en levende bacteriecellen, kapselmateriaal en andere polymere verbindingen, organische vezels en een anorganische fractie (zand, geprecipiteerde zouten, enz.). In rwzi's zonder een voorbezinktank, zullen de grovere deeltjes uit het influent in de slibvlokken worden opgenomen via een invangproces. De opgeloste en de colloïdaal gebonden metaalionen zullen voor een belangrijk gedeelte via complexerings- en adsorptieprocessen aan de organische fractie worden gebonden. De sterke affiniteit van slib voor metalen blijkt uit de concentratiefactor van  $10^3 - 10^4$ . Actieve opname van ionen door de cellen speelt slechts een ondergeschikte rol. Dit blijkt niet alleen uit het feit dat deze opname met adsorptie-isothermen kan worden beschreven<sup>137</sup>, maar ook uit de waarnemingen dat dood actiefslib praktisch dezelfde hoeveelheid metalen kan binden als levend slib<sup>32</sup>. Alleen Ni en Cr zouden door dood slib in iets mindere mate worden opgenomen<sup>120</sup>.

De binding aan actiefslib verloopt snel en is binnen enkele minuten praktisch voltooid<sup>32,137</sup>. Na deze snelle opname worden, procentueel gezien, nog slechts weinig metaalionen aan slib gebonden<sup>94,137</sup> (alleen binding aan nieuwe cellen?). Bij deze binding spelen, net als in de bodem, carboxyl-, hydroxyl- en fenolgroepen een belangrijke rol. Slib heeft dan ook een bepaalde CEC<sup>65</sup>, waardoor ionen uitwisselbaar kunnen worden gebonden<sup>77,137</sup>.

Binding via de vorming van organo-metaalcomplexen is echter, procentueel gezien, veel belangrijker.

Een belangrijke metaalbindende component van de organische fractie is fulvinezuur <sup>180</sup>. Fulvinezuur is een verzamelnaam voor een groep complexe, organische verbindingen. Deze zijn bij pH 7 oplosbaar in water. Fulvinezuur bevat een groot aantal reactieve groepen waaraan de metaalionen complex gebonden kunnen worden. De binding is o.a. afhankelijk van pH, ionensterkte en temperatuur <sup>169</sup>. De binding neemt kwantitatief toe bij een pH-stijging tot pH 8. Boven deze pH precipiteren de metalen als hydroxyden <sup>32</sup>.

In de literatuur worden daarnaast ook de resultaten van onderzoeken vermeld waarbij de mate van binding van metalen aan uit slib geëxtraheerd polymeer materiaal werd onderzocht <sup>25, 158</sup>. Aangezien de toegepaste extractiemethoden vrijwel zonder uitzondering als "uiterst discutabel" moeten worden gekarakteriseerd, is de waarde van de verkregen resultaten beperkt. In dit rapport worden ze daarom buiten beschouwing gelaten.

#### 4.3.2 Bindingsvormen van zware metalen in zuiveringsslib

Stapsgewijze extracties van zuiveringsslib zijn door diverse onderzoekers toegepast voor het verkrijgen van informatie inzake de verdeling van zware metalen over een aantal potentiële bindingsvormen in het slib. Bij deze werkwijzen werden meestal, net als in de bodem, de volgende bindingsvormen onderscheiden:

- uitwisselbaar gebonden;
- geadsorbeerd;
- complex gebonden;
- geprecipiteerd als carbonaten;
- geprecipiteerd als sulfiden.

Bij één onderzoek werd ook nog rekening gehouden met een binding aan Fe- + Mn-(hydro)xyden. De keuze van de reagentia werd afgestemd op de veronderstelde bindingsvormen.

In bijlage C worden de resultaten van deze stapsgewijze extracties van zuiveringsslib beschreven. De voornaamste resultaten zijn samengevat in de tabellen 22 en 23. Voor een beter begrip van deze tabellen moet nog het volgende worden opgemerkt:

- Stover et al. <sup>175</sup> pasten deze werkwijze voor het eerst op zuiveringsslib toe. Twaalf verschillende anaërobe slibben worden achtereenvolgens geëxtraheerd met  $\text{KNO}_3$  -  $\text{KF}$  -  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  -  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  -  $\text{HNO}_3$ . De in de tabellen 22 en 23 genoemde uitkomsten zijn de gemiddelde waarden van de uitkomsten van deze extracties;
- Oake et al. <sup>139</sup> weken slechts op één punt af van de reagentia zoals deze door Stover et al. werden toegepast. Voor de 5<sup>e</sup> extractiestap gebruikten zij 6 M  $\text{HNO}_3$  in plaats van 1 M  $\text{HNO}_3$ . Naast uitgegist slib (4 monsters) werden ook primair slib (3 monsters) en actiefslib (2 monsters) geëxtraheerd;
- Emmerich et al. <sup>59</sup> analyseerden één monster uitgegist slib via een methode die nogal wat verschilde van de werkwijze van Stover. Niet alleen werden  $\text{KF}$  en  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  vervangen door  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{NaOH}$ , maar ook werden andere concentraties gebruikt;
- Legret et al. <sup>122</sup> en Hoffmann <sup>93</sup> pasten totaal andere extractieprocedures toe. Legret maakte onderscheid tussen (het reagens is tussen haakjes geplaatst):
  1. uitwisselbaar ( $\text{BaCl}_2$ );
  2. oxydeerbaar ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); de organisch gebonden metaalionen en de metaalsulfiden werden hierbij dus simultaan geëxtraheerd;
  3. carbonaten ( $\text{NaOAc}$ );
  4. reduceerbaar ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ).

Bij de resultaten die door Hoffmann zijn vermeld werd gestart met een extractie met  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . Dit reagens is veel krachtiger dan  $\text{KNO}_3$  <sup>162</sup>. Als tweede extractiestap werd 0,01 M  $\text{HNO}_3$  (pH 2) toegepast. Hiermee zouden, volgens Hoffmann, de carbonaten en de gemakkelijk reduceerbare verbindingen kunnen worden geëxtraheerd. De laatste stap bestond uit een oxydatie met  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gevolgd door een extractie met  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (pH 2,5).

Welke resultaten werden nu met de verschillende extractieprocedures bereikt?



Tabel 22. Procentuele verdeling van cadmium, zink en nikkel over diverse bindingsvormen

metaal	soort slib	ref.	uitwis- selbaar	gead- sorbeerd	organisch gebonden	sul- fiden	organisch + sulfiden	carbo- naten	Fe + Mn- oxyden	rest- fractie
Cd	primair	139	2	0	46	21		31		*
	actief	122	0				17	47	34	2
	actief	139	1	0	7	27		65		*
	actief	93	19-33				11-36	23-26		10-31
	aërobe stabilisatie	122	18 <sup>1)</sup>				5	25	46	6
	uitgegist	122	0				8	40	44	8
	uitgegist	175	0	0	15	18		49		19
	uitgegist	59	0	0	22	34		52		2)
	uitgegist	139	1	0	18	42		39		*
Zn	primair	139	2	1	69	15		13		*
	actief	122	7				7	50	32	4
	actief	139	0,5	1	48	24		27		*
	actief	93	7-11				40-56	15-25		18-35
	aërobe stabilisatie	122	1				1	28	62	8
	uitgegist	122	1				2	39	50	8
	uitgegist	175	0,3	0,4	50	9		18		21
	uitgegist	59	0,1	0	28	10		58		4
	uitgegist	39	0	1	58	24		17		*
Ni	primair	139	31	19	6	14		29		*
	actief	122	17				46	12	8	17
	actief	139	29	18	13	13		40		*
	aërobe stabilisatie	122	13				39	26	10	12
	uitgegist	122	4				51	22	9	14
	uitgegist	175	14	8	14	7		32		24
	uitgegist	59	11	0,5	24	27		32		5
	uitgegist	139	14	15	15	20		36		*

1) Eenmalige waarneming.

2) Som > 100%.

\* Extractierendement Cd: 70 - 83%; Zn: 65 - 93%; Ni: 63 - 100%.

Tabel 23. Procentuele verdeling van lood, koper en chroom over diverse bindingsvormen

metaal	soort slib	ref.	uitwas- selbaar	gead- sorbeerd	organisch gebonden	sul- fiden	organisch + sulfiden	carbo- naten	Fe + Mn- oxyden	rest- fractie
Pb	primaïr	139	2,5	4	55	6		33		*
	actief	122	0				1	7	13	79
	actief	139	3	6	46	8		38		*
	actief	93	8-18				8-47	6-10		31-64
	aërobe stabilisatie	122	0				0	2	9	89
	uitgegist	122	0				1	3	6	96
	uitgegist	175	0	9	29	4		61		ca. 6
	uitgegist	139	1	4	40	12		44		*
Cu	primaïr	139	6	6	20	50		13		*
	actief	122	3				42	35	11	9
	actief	139	1	5	8	72		14		*
	actief	93	3-7				66-87	0,4-1		9-28
	aërobe stabilisatie	122	5				22	29	33	11
	uitgegist	122	0				24	41	11	24
	uitgegist	175	6	10	10	35		23		15
	uitgegist	59	< 0,1	1,5	60	16		23		ca. 6
uitgegist	139	2	6	12	62		17		*	
Cr	primaïr	139	2	10	56	9		22		*
	actief	139	1	11	62	15		11		*
	uitgegist	139	0,5	8	45	22		25		*

\* Referentie 139: Extractierendement Pb: 58 - 80%; Cu: 54 - 75%; Cr: 86 - 120%.

De uitkomsten van Oake et al. kunnen overigens alleen globaal met die van de andere auteurs worden vergeleken door een verschillende wijze van presenteren van de verkregen resultaten. Oake stelde de som van de vijf extractiestappen op 100% en berekende op basis hiervan de procentuele bijdrage van de diverse bindingsvormen. Deze som was echter vrijwel steeds aanmerkelijk kleiner dan het echte totaal-gehalte in de onderzochte slibben, zoals dat via een harde ontsluiting wordt bepaald. Bij de andere onderzoeken zijn de gehalten opgegeven in procenten van het échte totaal-gehalte. Dit betekent dat de uitkomsten van Oake et al. met circa  $\frac{1}{2}$  moeten worden verlaagd om ze met de resultaten van de andere onderzoeken te kunnen vergelijken.

#### Uitgegist slib

De resultaten van Stover <sup>175</sup> en Oake <sup>129</sup>, die praktisch dezelfde methode toepasten, zijn onderling zeer goed vergelijkbaar. Oake vond een hoger percentage metaalsulfiden, vooral bij cadmium en koper, maar dit verschil kan misschien worden verklaard uit de toepassing van geconcentreerd (6 M) HNO<sub>3</sub> in de laatste extractiestap. Het is overigens opvallend dat Oake desondanks geen duidelijk hoger extractierendement bereikte. De restfractie was bij Oake ongeveer even groot als bij Stover.

Emmerich <sup>59</sup> analyseerde uitgegist slib via een op een aantal punten gewijzigde extractieprocedure. Uit een vergelijking van zijn resultaten met die van Stover en Oake blijkt dat deze vooral op de volgende punten verschilden:

Zn :	percentage organisch gebonden	veel kleiner	bij Emmerich
	" zinkcarbonaten	" groter	" "
Ni :	" geadsorbeerd	" kleiner	" "
Cu :	" uitwisselbaar	" kleiner	" "
	" geadsorbeerd	" kleiner	" "
	" organisch gebonden	" groter	" "
	" kopersulfiden	" kleiner	" "

Bij Cd werden met elkaar vergelijkbare uitkomsten verkregen. Het is daarnaast opvallend dat Emmerich, ondanks het feit dat hij in het algemeen wat minder sterk geconcentreerde reagentia toepaste, extractierendementen bereikte van 95 - 100%.

De methode die Legret<sup>122</sup> toepaste resulteerde in totaal andere uitkomsten. Cd en Zn werden voornamelijk in de vorm van carbonaten en gebonden aan Fe- + Mn-(hydr)oxyden aangetoond. De fractie organisch gebonden + sulfiden was bij deze twee metalen erg klein. Lood was voor 90% (!) in de restfractie aanwezig, hetgeen zou betekenen dat dit metaal in een vrijwel inerte vorm in het slib aanwezig was. Alleen bij Ni en Cu werden verdelingen vastgesteld die nog enigszins met die van Stover vergelijkbaar waren.

### Actiefslib

Uit een vergelijking van de resultaten van Legret<sup>122</sup>, Oake<sup>139</sup> en Hoffmann<sup>93</sup> blijkt dat deze onderling zeer sterk verschillen. Hoffmann toonde bijv. steeds een grote uitwisselbare fractie aan. Legret stelde daarentegen vast dat deze fractie bij Cd en Pb verwaarloosbaar klein was. Oake concludeerde dat bij Cd en Zn de fractie uitwisselbaar + geadsorbeerd klein was. Ook voor de andere bindingsvormen werden steeds aanmerkelijke verschillen aangetoond. Wanneer de procentuele bijdragen van de diverse bindingsvormen in volgorde van afnemende grootte worden gerangschikt, ontstaat het volgende overzicht (uitwisselbaar en geadsorbeerd zijn hierin samengevoegd):

#### 1. Cadmium

154 : carbonaten > oxyden > organisch + sulfiden > rest > uitwisselbaar  
 244 : carbonaten >> sulfiden > rest > organisch > uitwisselbaar  
 308 : carbonaten ≈ uitwisselbaar ~ organisch + sulfiden ~ rest.

#### 2. Zink

154 : carbonaten > oxyden > organisch + sulfiden ≈ uitwisselbaar > rest  
 244 : organisch >> carbonaten ~ sulfiden ≈ rest > uitwisselbaar  
 308 : organisch + sulfiden > rest > carbonaten > uitwisselbaar.

#### 3. Nikkel

154 : organisch + sulfiden >> rest ~ uitwisselbaar > carbonaten > oxyden  
 244 : carbonaten ≈ uitwisselbaar > rest > organisch ~ sulfiden.

#### 4. Lood

154 : rest >>> oxyden > carbonaten > organisch + sulfiden > uitwisselbaar

244 : organisch > carbonaten > rest > sulfiden  $\cong$  uitwisselbaar

308 : rest > organisch + sulfiden > uitwisselbaar > carbonaten.

#### 5. Koper

154 : organisch + sulfiden > carbonaten >> oxyden  $\cong$  rest > uitwisselbaar

244 : sulfiden >>> rest > carbonaten > organisch  $\cong$  uitwisselbaar

308 : organisch + sulfiden >> rest > uitwisselbaar > carbonaten

#### 6. Chroom

244 : organisch >> sulfiden  $\cong$  uitwisselbaar  $\cong$  carbonaten  $\cong$  rest.

Er kan alleen maar worden geconcludeerd dat ook bij de extracties van aëroob slib sprake was van grote verschillen tussen de resultaten van de diverse extractieprocedures. Alleen bij Cd komen de resultaten met elkaar overeen voor wat de grootste fractie (carbonaten) betreft. Overigens is het de vraag of dit ook het geval is in rwzi's met een aërobe slibstabilisatie en een praktisch volledige nitrificatie. Door deze nitrificatie daalt de pH vaak tot waarden van circa 6, hetgeen het oplossen van carbonaten tot gevolg kan hebben. Daarnaast werd bij Ni steeds een grote fractie uitwisselbaar (+ geadsorbeerd) aangetoond. Dit gebrek aan overeenstemming betekent dat op basis van de nu beschikbare gegevens niet ondubbelzinnig vastgesteld kan worden op welke wijze de metalen gebonden zijn in de diverse soorten zuiveringsslib.

Is het mogelijk om deze grote verschillen te verklaren? In de gepubliceerde onderzoeken werd uiteraard steeds met de slibben van verschillende herkomst gewerkt. Speelt deze herkomst een doorslaggevende rol? Dit zou betekenen dat de metalen in verschillende rwzi's ook op verschillende wijze gebonden zouden zijn. Zo'n verklaring lijkt niet erg waarschijnlijk en wordt ook op geen enkele wijze ondersteund door de beschikbare informatie. Stover et al. extraheerden uitgestikt slib uit 12 verschillende rwzi's. In al deze slibben werd steeds weer een ongeveer gelijke verdeling van de metalen over de vijf

veronderstelde bindingsvormen aangetoond. Oake et al. kwamen ook tot de conclusie dat de herkomst van het slib geen doorslaggevende rol speelde bij de verdeling over de diverse bindingsvormen. Zij concludeerden zelfs dat deze verdeling nauwelijks werd beïnvloed door de procesomstandigheden in de rwzi. In primair, secundair en uitgestort slib werd steeds een ongeveer gelijke verdeling van de metalen over de verschillende bindingsvormen aangetoond (zie bijlage C, figuur C.1). Legret kwam weliswaar tot een totaal andere verdeling van de metalen dan Oake, maar concludeerde eveneens dat deze verdeling over de verschillende bindingsvormen slechts in beperkte mate werd beïnvloed door de procesomstandigheden.

Hoffmann stelt dat de verdeling over de verschillende bindingsvormen wordt beïnvloed door het totaal-gehalte aan zware metalen in het slib. Bij lage gehalten was de procentuele bijdrage van de restfractie (extractie met HF/HClO<sub>4</sub>) duidelijk kleiner dan bij hogere metaalconcentraties. Dit zou betekenen dat "extra" metalen vooral in de vorm van biologisch moeilijk toegankelijke bindingsvormen zouden worden vastgelegd. Deze conclusie wordt niet ondersteund door de resultaten van Stover en Oake.

Chardon <sup>31</sup> kwam bij een onderzoek naar de mobiliteit van Cd in de bodem tot precies de omgekeerde conclusie. Het "extra" Cd werd juist relatief zwak gebonden.

Het lijkt vooralsnog het meest waarschijnlijk dat de grote verschillen tussen de uitkomsten van de diverse onderzoeken niet zozeer aan de kwaliteit van het slib dan wel aan de toegepaste extractieprocedures moeten worden toegeschreven. Op grond van een vergelijking van de toegepaste reagentia kan echter niet zonder meer een voorkeur voor een bepaalde werkwijze worden uitgesproken. Het keuzeprobleem begint al bij de eerste extractiestap (uitwisselbare fractie). Met NH<sub>4</sub>OAc werden veel hogere extractierendementen bereikt dan met KNO<sub>3</sub> of BaCl<sub>2</sub>. Is NH<sub>4</sub>OAc daarom beter, of worden hiermee ook metalen geëxtraheerd die niet uitwisselbaar gebonden zijn? Deze vraagstelling brengt ons weer terug bij hetzelfde soort vragen die ook bij de enkelvoudige extracties van bodem en/of slib spelen.

Legret paste als 2<sup>e</sup> stap in de extractieprocedure een oxydatie (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,02 M HNO<sub>3</sub>) van het organisch materiaal en de sulfidefractie toe, een werkwijze die volgens Meguellati <sup>131</sup> optimaal is bij stapgewijze extracties. Stover en Oake extraheerden de organisch gebonden metalen met behulp van

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , een reagens dat gecomplexeerd gebonden metaalionen ook redelijk specifiek onttrekt aan organisch materiaal. Desondanks resulteerden beide werkwijzen in totaal verschillende uitkomsten. Legret vond, ondanks het krachtige oxydatiemiddel, onwaarschijnlijk lage gehalten (vooral bij Cd, Zn en Pb) aan organisch + sulfiden gebonden metalen. Hoffmann daarentegen, die in de derde extractiestap  $\text{H}_2\text{O}_2$  toepaste, kwam weer tot uitkomsten die enigszins vergelijkbaar zijn met de resultaten van Stover en Oake.

Het is ook niet zo dat Legret met  $\text{H}_2\text{O}_2$  bij alle metalen een zeer laag extractierendement bereikte, hetgeen zou kunnen betekenen dat fouten bij de analyse werden gemaakt. Bij Ni en Cu was de procentuele bijdrage van de organisch + sulfiden gebonden fractie zelfs vrij groot. Dit klopt weer met de door veel onderzoekers gehuldige opvatting, dat vooral koper zeer sterk aan organisch materiaal wordt gebonden. Stover en Oake vonden daarentegen dat dit element voornamelijk in de vorm van kopersulfiden aanwezig was. Koper zou zelfs voor een belangrijk gedeelte al in de sulfidevorm in het primair slib aanwezig zijn.

Legret concludeerde dat sommige metalen (vooral Cd en Zn) voor een belangrijk gedeelte (30 - 60%) aan Fe- + Mn-(hydr)oxyden gebonden zijn. Bij de andere onderzoeken werd niet op deze fractie geanalyseerd, ook was de restfractie niet evenredig hoger. Dit betekent dat de reduceerbare fractie van Legret bij de andere onderzoeken misschien wel als carbonaat gebonden of als oxydeerbare fractie werd geëxtraheerd!

Resumerend kan eigenlijk alleen maar worden geconcludeerd dat stapsgewijze extractieprocedures, die in theorie zulke gunstige perspectieven leken te bieden, vooralsnog nauwelijks duidelijkheid hebben verschaft inzake de kwantitatieve bijdrage van de diverse potentiële bindingsvormen aan het vastleggen van zware metalen in zuiveringsslib. Er is zelfs nog onduidelijkheid over de aard van de bindingsvormen. Misschien zouden voor dit type onderzoek heel andere analysemethoden moeten worden toegepast. Baldwin<sup>9</sup> onderzocht de verdeling van Zn en Cu in zuiveringsslib met behulp van elektronen-microscopische technieken. Hij concludeerde dat deze metalen vooral aan de organische fractie (van biologische oorsprong) gebonden waren. De procentuele bijdrage van de binding via precipitaten of door adsorptie aan zandkorrels of vezels, was van secundair belang.

#### 4.3.3 "Bindingssterkte" van zware metalen aan slib

In het kader van deze literatuurstudie, naar de biologische beschikbaarheid van zware metalen die met zuiveringsslib in de bodem worden gebracht, is ook de vraag van belang hoe "stevig" die metalen aan het slib gebonden zijn. Kan deze "bindingssterkte" eigenlijk wel gemeten worden? Allereerst moet hierbij worden opgemerkt dat de bindingssterkte niet los kan worden gezien van de bindingsvorm en de heersende omstandigheden. Zo zullen bijv. metaalcarbonaten bij een hoge pH zeer stabiel zijn (→ metalen zijn stevig gebonden), terwijl ze in een zure bodem worden gemobiliseerd door het oplossen van de carbonaten. Voor een aantal andere bindingsvormen geldt eveneens dat de stabiliteit sterk afhankelijk is van de heersende omstandigheden. Dit betekent dat het meten van een bindingssterkte, zo dit al mogelijk is, slechts betrekkelijke waarde kan hebben. Desondanks hebben nogal wat onderzoekers geprobeerd informatie over de sterkte van de binding van zware metalen aan slibcomponenten te verkrijgen. Hierbij waren ze vooral geïnteresseerd in de fractie metalen die op betrekkelijk eenvoudige wijze uit slib kon worden vrijgemaakt, omdat deze fractie bepalend zou zijn voor het uiteindelijk gehalte van metalen in de plant. Deze experimenten kunnen in drie groepen worden ingedeeld, namelijk:

- I De extractie van slib met milde extractiemiddelen. Hiervoor werden meestal  $H_2O$  of azijnzuur, als simulatie van het bodemvocht, respectievelijk het zwak zure milieu in de rhizosfeer, toegepast.
- II Het bepalen van de affiniteit van de organische fractie uit slib voor de diverse zware metalen.
- III Het in oplossing brengen van gebonden metaalionen via een pH-verlaging.

De resultaten van een aantal milde extracties zijn vermeld in tabel 24. Lood en chroom lossen op deze wijze vrijwel niet op. De overige metalen lossen in 2½% azijnzuur dermate goed op dat nog nauwelijks van een milde extractie kan worden gesproken. Uit de resultaten van de extracties met water blijkt dat cadmium minder goed oplosbaar is dan zink, nikkel en koper. Wanneer de uitwisselbare fracties in uitgestikt slib (zie tabellen 22 en 23) in volgorde van grootte worden gerangschikt dan ontstaat de volgende reeks:





Tabel 24. Extractie van zuiveringsslib met H<sub>2</sub>O en/of azijnzuur

metaal	% oplosbaar in 2½% HAc		% oplosbaar in H <sub>2</sub> O			mg/l in water- fase na 7 dagen
	ref.189 <sup>1)</sup>	ref.175 <sup>2)</sup>	ref.189	ref. in 170		175 <sup>3)</sup>
Zn	57	15 - 97	0,34	31	< 2	0,05 - 6,57
Cu	15	0,5 - 31	2,82	ca.2	ca.2	0,3 - 0,8
Cr	2		0,15			
Cd	50		0,21			< 0,1
Ni	34	15 - 93	5,43			0,2 - 2,0
Pb	0,5	0,5 - 10	0,02	< 1		< 0,3

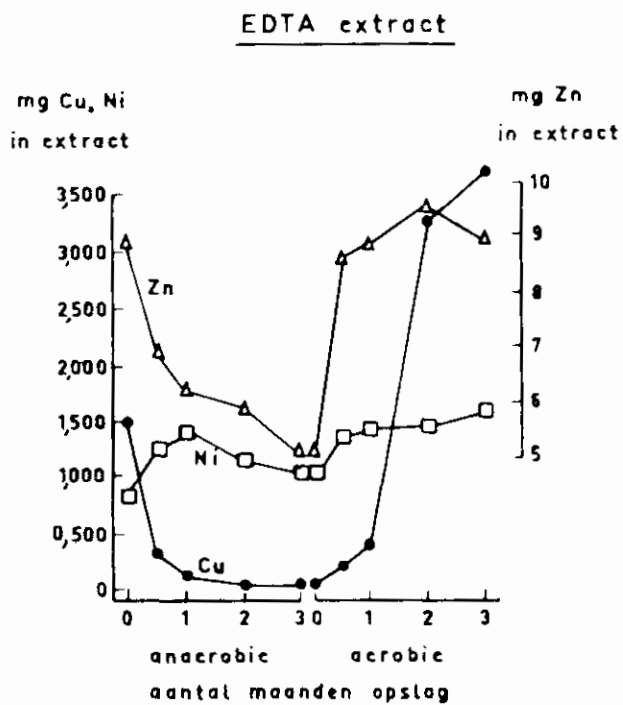
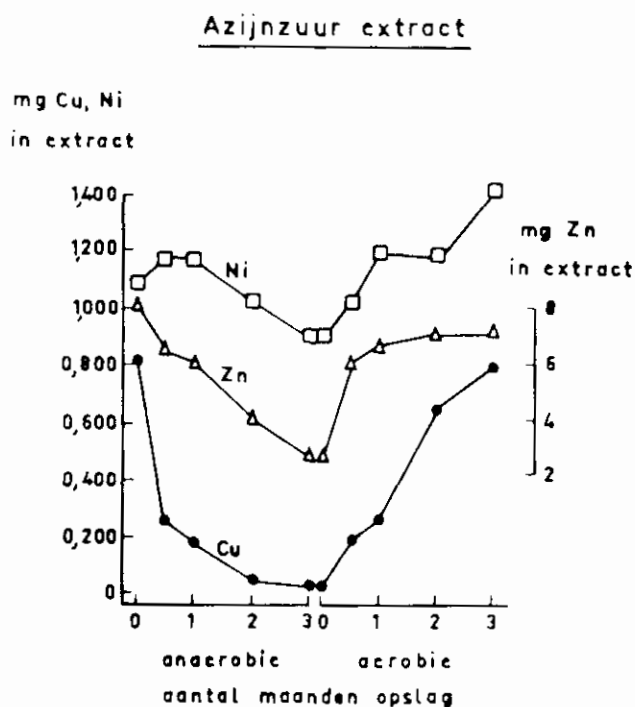
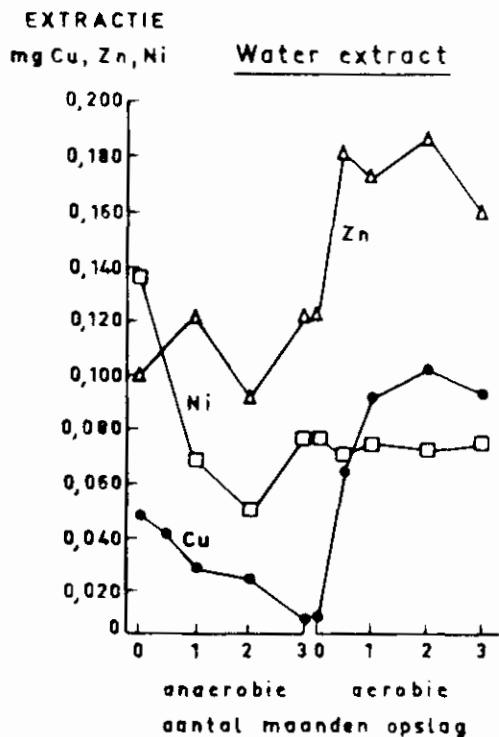
1) Gemiddelde waarde van de extracties van 17 slibben.

2) 42 slibben.

3) 12 slibben (exclusief 2 extreem hoge waarden;  
Cu : 41,9 mg/l en Ni : 22,8 mg/l)

Ook wordt een onderzoek beschreven dat is uitgevoerd aan twee uitgegiste slibben, één met een relatief hoog en één met een laag gehalte aan zware metalen <sup>166</sup>. Het doel van de studie betrof het vaststellen van de gehalten aan kationogene en niet-kationogene metaalverbindingen in de water oplosbare fractie van slib. De laatstgenoemde fractie is het meest mobiel in het bodemsysteem, althans direct nadat het slib op het land is gebracht. Een klein deel van het totale gehalte aan Cu, Zn en Cd bleek bij de onderzochte slibben in water oplosbaar (1 - 7%). Het percentage van de niet-kationogene metaalverbindingen in het waterextract verschilde van metaal tot metaal en bleek afhankelijk van het slib te zijn.

Het effect van anaërobe opslag van uitgegist slib op de extraheerbaarheid van slib en slib/grond mengsels is eveneens onderzocht <sup>20</sup>. Als extractiemiddelen zijn gedestilleerd water, 0,5 M HAc en 0,5 M EDTA gebruikt. De water oplosbare fractie nam in dit onderzoek toe bij aërobe en af bij anaërobe opslag. De veranderingen waren echter klein in vergelijking tot de veranderingen in de azijnzuur- en EDTA-oplosbare fracties (zie figuur 4).



Figuur 4. Resultaten van extracties van 2 g slib met water, azijnzuur en EDTA na anaërobe gisting gevolgd door aërobe opslag <sup>20</sup>.

Bij de tweede groep experimenten, gericht op het bepalen van de bindingssterkte, werd de affiniteit van de organische fractie voor diverse zware metalen onderzocht. Cheng et al.<sup>32</sup> voerden een laboratoriumproef uit waarbij werd nagegaan in welke mate metalen werden gebonden aan actiefslib. Een hoog gehalte in het slib zou betekenen dat sprake was van een sterke affiniteit. De vorming van precipitaten werd voorkomen door met lage gehalten aan metalen in het influent te werken. Geconcludeerd werd dat de affiniteit van de biomassa als volgt afnam:  $Pb > Cu > Cd > Ni$ .

Sterritt en Lester<sup>172</sup> gebruikten eveneens de accumulatie in slib als een maat voor de affiniteit. Bij deze proef werden zware metalen aan het influent toegevoegd tot voor de praktijk normale waarden, zodat mag worden verwacht dat niet alleen binding aan de biomassa plaatsvond, maar ook immobilisatie door de vorming van precipitaten. De affiniteitsvolgorde zou volgens deze auteurs zijn:

$Cr > Cd > Ag > Pb > Zn > Cu > Ni, Co, Mn, Mo.$

In een derde onderzoek werden anaërobe slibben gemengd met in water opgeloste zware metalen<sup>77</sup>. Ook bij dit experiment werd de opname door het slib gehanteerd als een maat voor de affiniteit. Dit leidde tot:

$Cu > Cd \gg Zn > Ni$ .

Ter afsluiting van dit onderzoek wordt nog de Irving-Williams reeks, een indicatie voor de stabiliteit van organo-metaalcomplexen, vermeld:

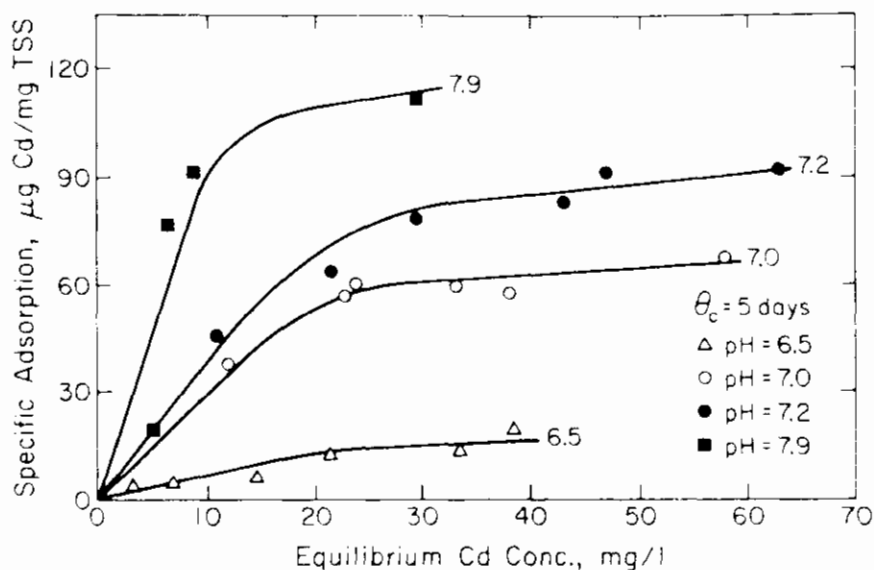
$Zn > Cu > Ni > Co > Cd > Fe > Mn.$

De onderzochte slibben wijken hier duidelijk van af.

De binding van zware metalen in slib wordt mede bepaald door de heersende pH. Bij een stijging van de pH worden meer metalen gebonden via de precipitatie van hydroxyden, carbonaten etc. of door binding aan de organische fractie. Figuur 5 illustreert de invloed op de pH op de vastlegging van cadmium.

In diverse onderzoeken is nagegaan in welke mate en in welke volgorde zware metalen uit slib konden worden gemobiliseerd via een pH-verlaging.

Jenkins et al.<sup>100</sup> voegden op een stoichiometrische basis (1 equivalent zuur per 1 equivalent metaal) zuur toe aan primair slib, uitgegist primair slib, actiefslib en uitgegist actiefslib. Enkele resultaten uit dit onderzoek zijn weergegeven in tabel 25.



Figuur 5. Adsorptie-isothermen van Cd bij verschillende pH-waarden <sup>137</sup>.  
TSS = droge stof (total suspended solids).

Tabel 25. Mobilisering van metalen uit slib door een pH-verlaging <sup>109</sup>

slib <sup>1)</sup>	metaalgehalte (mg/kg)				% metaal in oplossing na 1 uur						
	1	2	3	4	1	2	3	4			
Cr	1329	2189	1147	1377	5	4	3	49	76	35	61
Ni	248	665	382	351	39	35	15	69	72	46	53
Zn	3408	3948	2574	3156	6	5	3	52	63	18	35
Cd	330	77	68	73	1	3	1	2	16	5	7
Pb	541	1009	397	377	3	2	2	4	9	7	14
Cu	890	1330	882	1195	1	<1	<1	1	1	<1	1
pH					3,1	3,4	2,6	2,3	2,0	2,1	2,2

1) 1 = primair slib

3 = actiefslib

2 = primair slib uitgegist

4 = actiefslib uitgegist

Bij een pH van circa 3 werd nikkel al gedeeltelijk gemobiliseerd; chroom en zink volgden zodra een pH van 2 werd bereikt; Cd, Pb en Cr werden ook bij deze lage pH vrijwel niet gemobiliseerd. Vooral Cu was zeer sterk in of aan het slib gebonden.

Jenkins concludeerde hieruit dat dit metaal voornamelijk in een organisch gebonden vorm in slib aanwezig was; eventuele precipitaten zouden bij een pH = 2 allemaal oplossen. Het was overigens opvallend dat, via deze werkwijze, de metalen in uitgegist slib wat makkelijker mobiliseerbaar leken te zijn dan in de niet gestabiliseerde slibben (verschuiving van organisch gebonden naar in zuur oplosbare precipitaten?).

De tijdsfactor speelde bij het in oplossing gaan ook een rol. Na een contacttijd van 24 uur waren, bij de lage pH-waarden, Cd en Pb ook voor een belangrijk gedeelte gemobiliseerd, maar koper echter niet. De auteurs verklaarden dit verschil, tussen 1 en 24 uur, uit het langzaam doordringen van het zuur in de slibvlokken. Deze verklaring lijkt niet erg waarschijnlijk, omdat het zou betekenen dat sommige metalen (Cr, Ni en Zn) preferent aan de buitenkant van de vlok gebonden zouden zijn. Het ligt meer voor de hand om te veronderstellen dat de verschillen in mobiliseerbaarheid terug te voeren zijn op de wijze waarop de diverse metalen in slib zijn gebonden.

Wozniak en Huang <sup>201</sup> onderzochten de invloed van de pH, van het drogestofgehalte van het slib en van de contacttijd op de mobiliseerbaarheid van zware metalen uit actiefslib. De mobiliseerbaarheid nam af bij een toenemend drogestofgehalte. In tabel 26 zijn enkele resultaten vermeld van proeven met een drogestofgehalte van 0,5% (Jenkins et al., zie tabel 25, werkte met 0,4%).

Tabel 26. Invloed van de pH en tijd op de mobiliseerbaarheid (in %) van drie zware metalen <sup>201</sup>

pH	1 uur			3 uur			24 uur		
	1,5	2	3	1,5	2	3	1,5	2	3
Ni	100	97	80	100	100	85	100	100	100
Cd	80	60	5	100	100	13	100	100	100
Cu	5	1	0	55	25	0	100	90	0

Zowel Ni als Cd konden volledig worden gemobiliseerd door de pH tot 3 te verlagen. Bij cadmium duurde dit "oplossen" echter veel langer dan bij nikkel. Koper was bij een pH = 3 volledig immobiel, en loste pas goed op bij een pH < 2. In deze publikatie wordt de mobiliseerbaarheid van Cr, Pb en Zn op een andere wijze gepresenteerd, waardoor een vergelijking met het gedrag van Ni, Cd en Cu niet goed mogelijk is. Van chroom was, na een contacttijd van 6 uur, respectievelijk 57%, 30% en 10% in oplossing gegaan bij pH-waarden van 1,5, 2 en 3. Deze percentages waren na 24 uur nog nauwelijks toegenomen. Het was overigens opvallend dat een gedeelte van het chroom (circa 50% van wat in totaal oploste) vrijwel momentaan na het toevoegen van het zuur werd gemobiliseerd. Hetzelfde verschijnsel werd bij nikkel waargenomen.

Lood en zink leken, qua mobiliseerbaarheid, het meest op koper, respectievelijk nikkel. Koper loste echter bij een pH = 3 totaal niet op, lood nog wel voor 30%.

Stover <sup>175</sup> tenslotte extraheerde 12 anaërobe slibben met 0,5 N HCl. Hierbij werden extractierendementen bereikt van 18 (Pb), 23 (Cu), 59 (Ni), 69 (Cd) en 73 (Zn) procent.

In deze paragraaf is de bindingssterkte van zware metalen aan zuiveringsslib op basis van een drietal criteria beoordeeld. Alvorens de aldus verkregen informatie te evalueren moet wederom nogmaals worden benadrukt dat een vergelijking van de uitkomsten slechts in globale zin mogelijk is, omdat bijv. een complexering aan de organische fractie iets totaal anders is dan het immobiliseren van een metaal, doordat het precipiteert als een sulfide. Bovendien blijkt voortdurend dat slibben aanmerkelijk van elkaar kunnen verschillen qua uitloogbaarheid van zware metalen. Deze verschillen zijn vrijwel zeker terug te voeren op de aanwezige bindingsvorm(en) van de metalen in deze slibben.

Lood en nikkel blijken, qua bindingssterkte in slib, elkaars tegenpolen te zijn. Lood heeft een hoge affiniteit voor de organische fractie en kan alleen bij een pH  $\leq$  2 uit slib worden geëxtraheerd. Nikkel daarentegen, kan zelfs met zwakke zuren al grotendeels worden geëxtraheerd en is van de onderhavige reeks metalen het minst sterk aan organisch materiaal gebonden. Chroom is meestal ook moeilijk mobiliseerbaar; de indruk bestaat echter dat

dit metaal in sommige slibben gedeeltelijk in een zwak gebonden vorm aanwezig is. Koper wordt sterk gebonden aan organisch materiaal, het wordt bovendien pas bij een lage pH gemobiliseerd. Desondanks kan dit metaal met water iets beter uit slib worden geëxtraheerd dan bijv. lood (oplosbare organo-metaalcomplexen?). Cadmium en zink zijn wat moeilijker mobiliseerbaar dan nikkel, maar veel beter dan Pb, Cr en Cu.

#### 4.4 GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE ZWARE METALEN IN 24 NEDERLANDSE ZUIVERINGS-SLIBBEN

In het kader van dit project werden in 1980 slibben van 24 zuiveringsinrichtingen eenmalig bemonsterd en op diverse wijzen geëxtraheerd. Bij de selectie van de zuiveringsinrichtingen is gestreefd naar een zo representatief mogelijke vertegenwoordiging van de in Nederland meest gangbare typen. Naast een totaal-bepaling (NEN 6465) werden zes zachte (enkelvoudige) extracties uitgevoerd, namelijk met:

- a. gedestilleerd water; niet gebufferd;
- b. 1 M  $\text{NaNO}_3$ ;
- c. 0,5 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ;
- d. 5 M acetaatbuffer, pH 4,0;
- e. 1,25 M trisbuffer (pH = 7) + 0,25 M EDTA;
- f. 5 M ammoniumacetaat + 0,2 M EDTA (pH = 4,65).

De extractie van metalen met behulp van natriumnitraat, ammoniumacetaat en een acetaatbuffer pH 4, kan inzicht verschaffen inzake metaalionen die kunnen worden uitgewisseld tegen resp. natrium-, ammonium- en waterstofionen. De extracties van metalen met behulp van EDTA kunnen inzicht verschaffen inzake metalen die kunnen worden gecomplexeerd.

De uitvoering en de volledige resultaten van het onderzoek zijn als bijlage D in dit rapport opgenomen. In deze paragraaf worden alleen enkele hoofzaken vermeld.

In de tabellen 27, 28 en 29 zijn van de totaal-gehalten de gemiddelde waarden en hun standaardafwijking vermeld. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen

aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib. De groepering van de gegevens in deze tabellen mag slechts indicatief worden gebruikt. Voor de berekening van de standaardafwijkingen is een normale verdeling van het cijfermateriaal aangenomen.

Tabel 27. Gemiddelde totaalgehalten van 24 slibben, weergegeven als mg metaal/kg d.s.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	508	1433	8	297	96	45
S	256	740	5	204	84	43
SZ	50	52	62	69	87	96

Tabel 28. Gemiddelde metaalgehalten van 11 aëroob gestabiliseerde slibben, weergegeven als mg metaal/kg d.s.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	353	1030	5	198	66	46
S	120	404	1	73	56	51
SZ	34	39	20	37	85	111

Tabel 29. Gemiddelde metaalgehalten van 13 anaëroob gestabiliseerde slibben, weergegeven als mg metaal/kg d.s.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	640	1774	10	380	116	43
S	270	800	7	242	95	35
SZ	42	45	70	64	82	81



Uit de tabellen blijkt dat, met uitzondering van nikkel, de gemiddelde metaalgehalten van de anaërobe slibben beduidend hoger waren dan de gemiddelde metaalgehalten van de aërobe slibben.

Een eenduidige verklaring van dit verschil kan niet worden gegeven. In beginsel zouden verschillende factoren hiertoe kunnen bijdragen. Hierbij kan worden gedacht aan:

- aanmerkelijke verschillen in het metaalgehalte in het influent van de betreffende rwzi's. Deze verklaring lijkt echter niet erg waarschijnlijk. Weliswaar is uit een Amerikaans onderzoek gebleken dat vooral in slibben uit grotere rwzi's hoge gehalten aan zware metalen worden gemeten (meer industriële lozingen) <sup>156</sup>, maar bij het huidige onderzoek waren de rwzi's met een slibgisting gemiddeld genomen slechts weinig groter dan die met aërobe slibstabilisatie (74.000 versus 58.000 inwoner-equivalenten);
- een invloed van het zuiveringsproces in haar totaliteit. In rwzi's met aërobe slibstabilisering is meestal geen voorbezinktank aanwezig. Bovendien vinden het zuiveringsproces en de slibstabilisering vaak in één en dezelfde ruimte plaats. In rwzi's met anaërobe slibstabilisering zijn drie gescheiden compartimenten, namelijk: voorbezinktank, beluchtingsruimte en slibgisting. In beide systemen wordt per inwoner-equivalent ongeveer dezelfde hoeveelheid slib (gemeten als droge stof) geproduceerd. Het zou kunnen zijn dat, hoewel concrete aanwijzingen hiervoor ontbreken, bij de gefaseerde werkwijze in rwzi's met een slibgisting meer zware metalen worden gebonden dan in rwzi's waar het totale zuiveringsproces in één tank wordt uitgevoerd;
- de doorslaggevende invloed van de heersende condities in de slibgistingstanks. Deze verklaring lijkt vooralsnog het meest waarschijnlijk. Bij aërobe slibstabilisering verdwijnen bindingsplaatsen, door de afbraak van de organische componenten, zonder dat deze worden vervangen door andere bindingsmogelijkheden van zware metalen. Hierbij is aangenomen dat gemineraliseerde organische verbindingen niet meer/minder metaalionen kunnen binden dan "vers" organisch materiaal. In een slibgistingstank daarentegen worden niet alleen potentiële bindingsmogelijkheden afgebroken, maar ook nieuwe gecreëerd (vooral carbonaten en sulfiden). Bovendien bevordert de relatief hoge pH in een slibgistingstank de binding en/of precipitatie van zware metalen.

Ook bij onderzoek van Legret et al. <sup>122</sup> werd een iets sterkere accumulatie onder anaërobe condities vastgesteld (zie bijlage C; tabel C.1). De verschillen bij dat onderzoek waren echter lang niet zo spectaculair als die welke uit de tabellen 28 en 29 volgen.

De resultaten van de extracties met de zes "zachte" reagentia zijn weergegeven in de figuren 5 t/m 7.

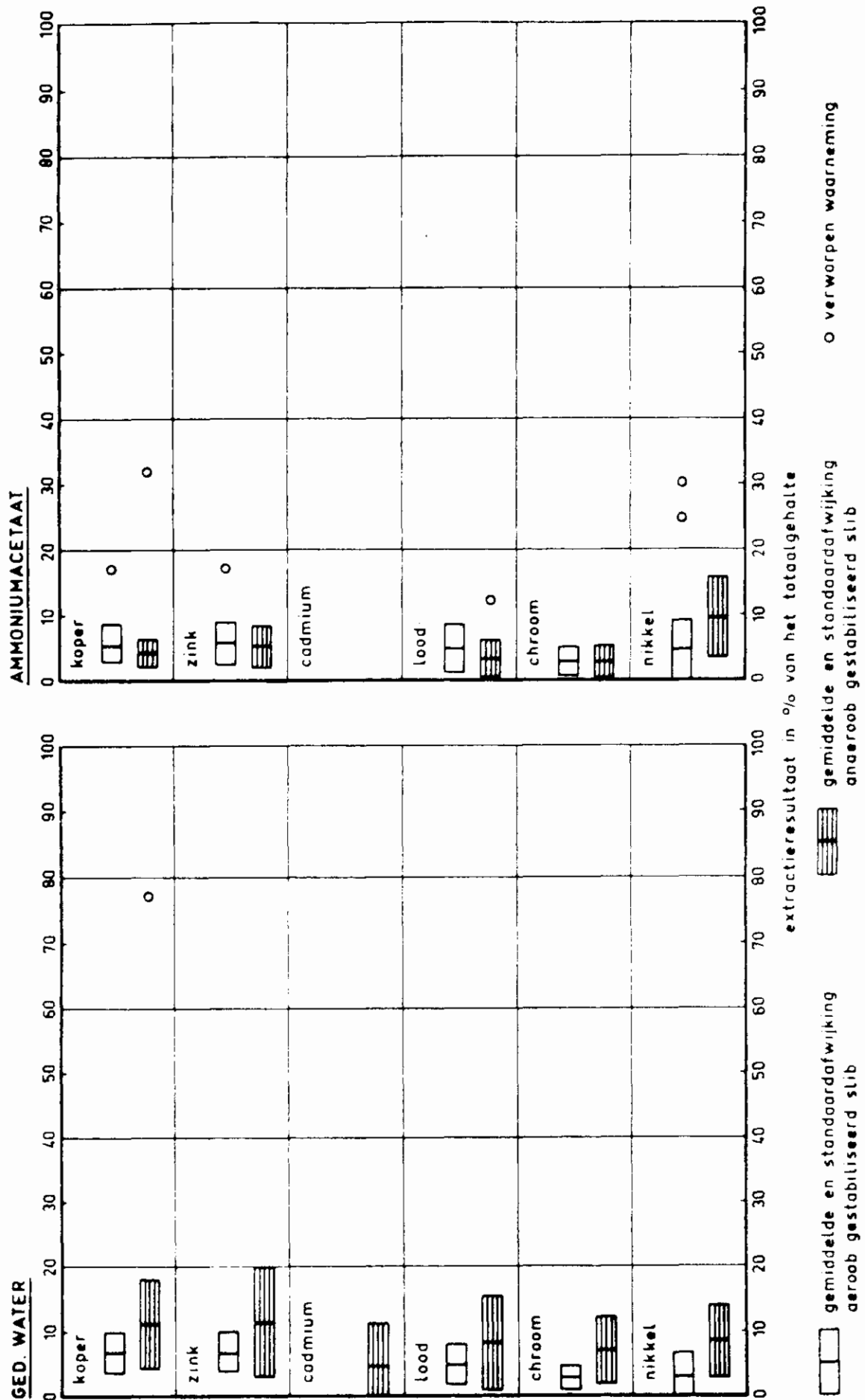
Met H<sub>2</sub>O werden, in vergelijking met de waarden uit tabel 24, opvallend hoge (5 - 10%) extractierendementen bereikt. Een vergelijking van de resultaten bereikt met NaNO<sub>3</sub>, respectievelijk NH<sub>4</sub>OAc, leert dat metalen beter tegen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> uitwisselbaar zijn dan tegen Na<sup>+</sup>. Deze uitkomst is in overeenstemming met de resultaten van Sauerbeck, zie figuur 2. Een pH-verlaging (acetaatbuffer) tot pH 4,0 heeft alleen bij Zn en Ni een veel hoger extractierendement tot gevolg. Bij het onderzoek naar de mobiliseerbaarheid van zware metalen via een pH-verlaging (zie § 4.3.3) werd ook geconcludeerd dat Ni en Zn als eerste metalen in oplossing gaan. Complexerende reagentia zijn, qua extraherende werking, veel krachtiger dan neutrale zoutoplossingen of zwakke zuren. Het is onduidelijk waarom met EDTA/TRIS (pH 7) veel hogere rendementen werden bereikt dan met EDTA/ammoniumacetaat (pH 4,65).

Sauerbeck stelde bij de extractie van grond en slib vast dat neutrale EDTA-oplossingen een minder krachtige extraherende werking hadden dan zure EDTA-oplossingen <sup>162</sup>.

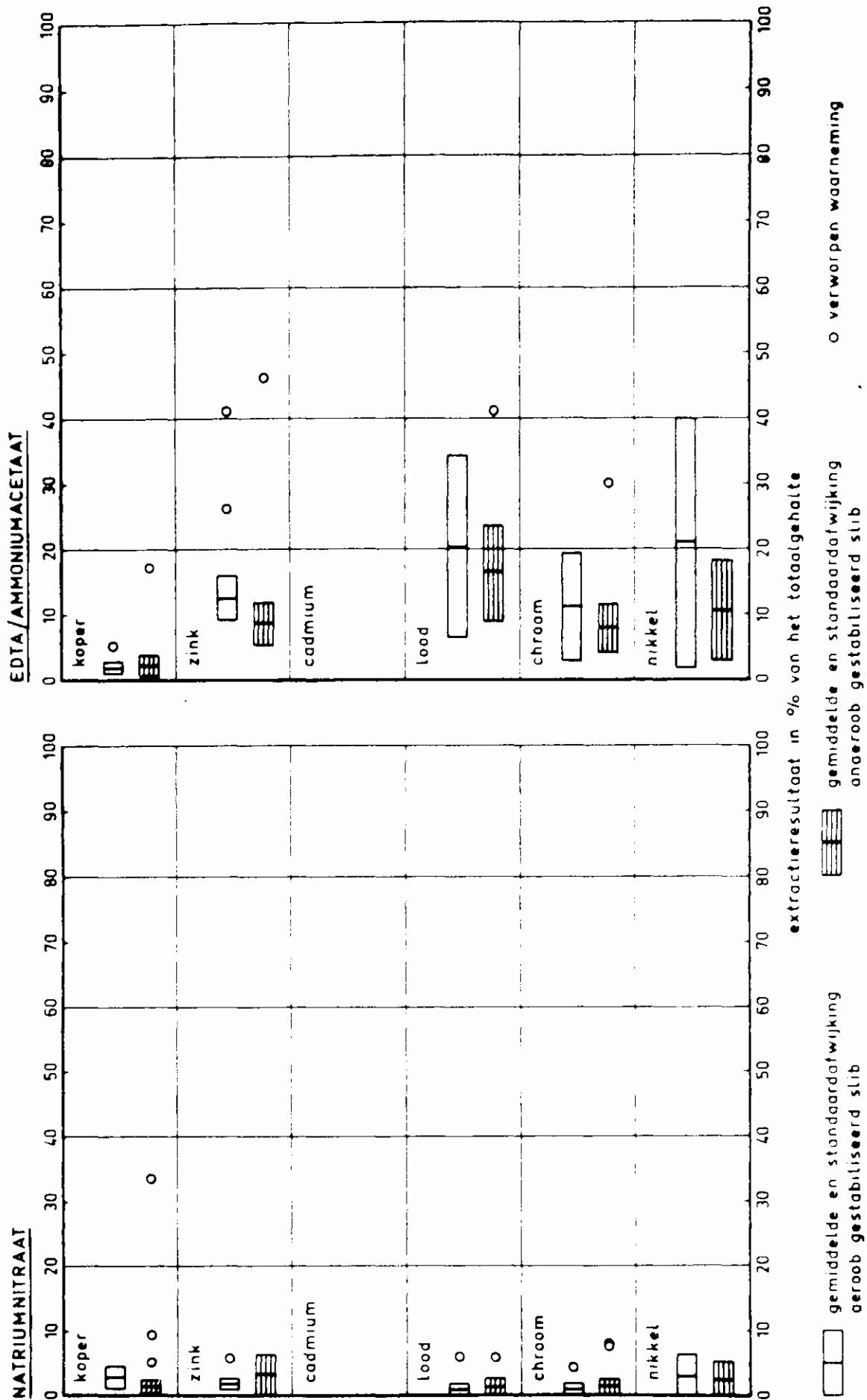
### Discussie

Bij het onderzoek van de metaalgehalten in zuiverings-slib met behulp van "zachte" extractiemethoden is uitgegaan van een "plantrelevantie" van de extractiemethode in kwalitatieve zin. De extractiemethode zou dan moeten leiden tot globaal dezelfde biologische en fysisch/chemische omzettingen van metalen in de bodem die leiden tot oplosbare metaalverbindingen die door de plant met het bodemvocht zouden kunnen worden opgenomen.

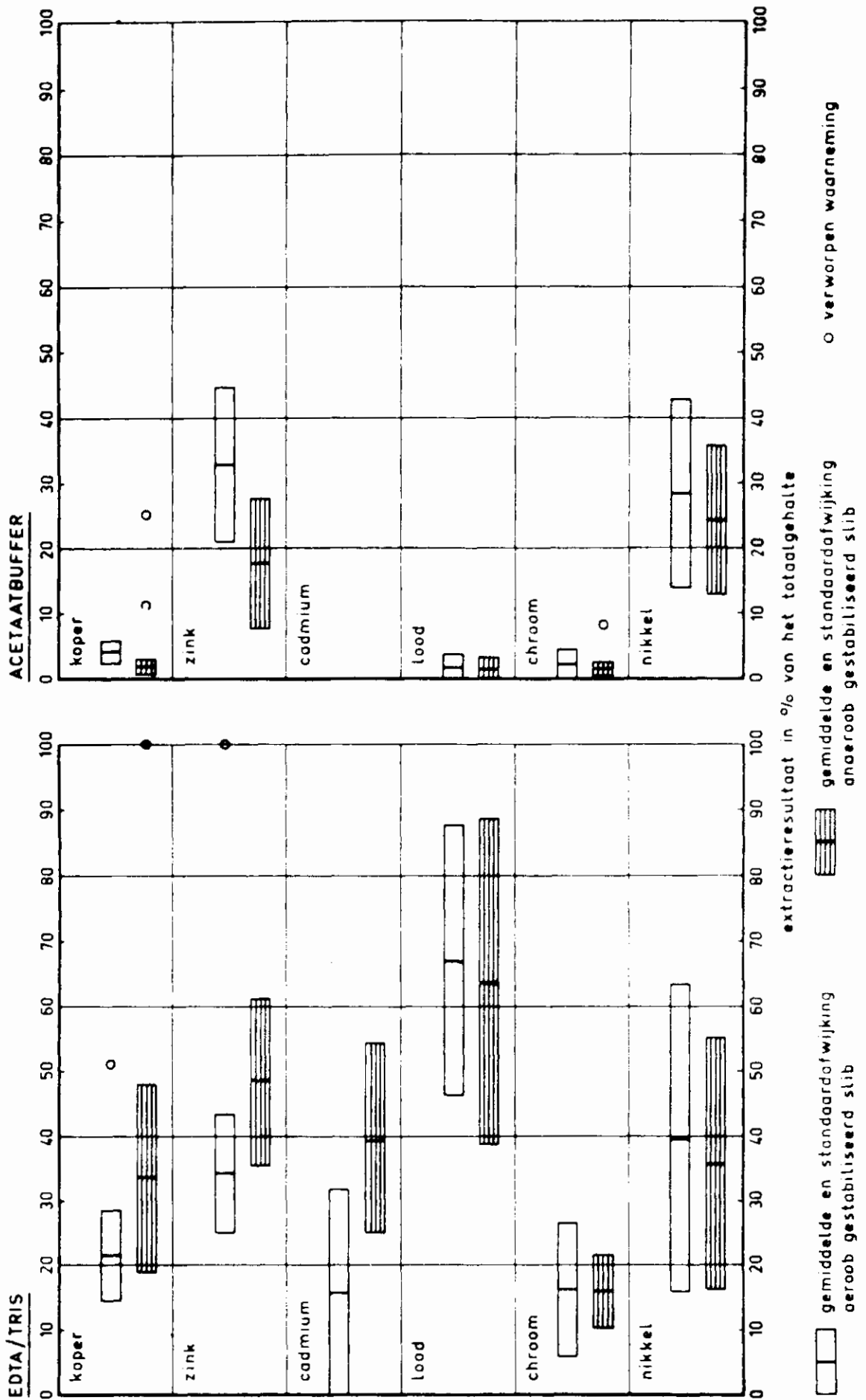
In tabel 30 is aangegeven of een metaal met de diverse extractiemethoden beter (>), ongeveer gelijk (≈) of slechter (<) extraheerbaar is dan het gemiddelde van een extractiemethode voor alle metalen.



Figuur 6. Extractieresultaten van 24 monsters slib.



Figuur 7. Extractieresultaten van 24 monsters slib.



Figuur 8. Extractieresultaten van 24 monsters slib.

Tabel 30. Extraheerbaarheid van een metaal t.o.v. het gemiddelde van alle metalen (aëroob/anaëroob)

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
direct oplosbaar	>/>	>/>	?/<	≈/≈	</<	</≈
ionen uitwisseling						
$H^+$	</<	>/>	?	</<	</<	>/>
$NH_4^+$	>/≈	>/>	?	>/<	</<	≈/>
$Na^+$	>/≈	≈/>	?	</<	</≈	</>
complexvorming						
pH = 7,0	</<	≈/>	</≈	>/>	</<	>/<
pH = 4,65	</<	≈/≈	?	</>	≈/≈	>/>

Uit tabel 30 kunnen, samenvattend, de volgende conclusies worden afgeleid:

- Zink en nikkel zijn gevoelig voor een groot aantal omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid. Dit geldt zowel voor aëroob als anaëroob gestabiliseerd slib;
- Chroom is relatief weinig gevoelig voor een groot aantal omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid. Dit geldt zowel voor aëroob als anaëroob gestabiliseerd slib;
- Koper is relatief slecht complexeerbaar en uitwisselbaar tegen waterstofionen;
- Lood is gevoelig voor complexvorming.

Van cadmium zijn te weinig gegevens beschikbaar, alhoewel het er op lijkt dat de gevoeligheid voor omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid niet groot is.

Met betrekking tot de zuurgraad kan worden gesteld dat zink en nikkel via ionenuitwisseling gevoelig zijn bij een lage pH, hetgeen ook geldt voor lood en nikkel via complexering. Bij een hoge pH zijn lood en zink gevoelig voor complexering.

Bij de verwerking van de waarnemingsresultaten is de scheiding tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib consequent doorgevoerd. De constatering dat anaëroob slib een hoger metaalgehalte heeft dan aëroob slib zou kunnen worden "toegeschreven" aan verschillen in de procesvoering. Omdat de procesvoering invloed kan hebben op de bindingsvormen van de diverse metalen is het uiteraard zinvol om na te gaan of bij de "zachte" extracties het genoemde onderscheid ook doorwerkt in de extractieresultaten.

In tabel 31 zijn de verhoudingen weergegeven van "vangstpercentages" tussen anaëroob en aëroob gestabiliseerd slib.

Een verhouding  $\approx 1$  geeft aan dat de metalen in beide slibsoorten zich ongeveer gelijk gedragen. Een verhouding  $> 1$  geeft aan dat anaëroob gestabiliseerd slib een hoger vangstpercentage oplevert dan aëroob slib en voor een verhouding  $< 1$  geldt het omgekeerde.

Tabel 31 Verhouding van de vangstpercentages metaal voor anaëroob en aëroob gestabiliseerd slib

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
direct oplosbaar	1,66	1,70	?	1,72	2,66	3,00
ionen uitwisseling						
H <sup>+</sup>	0,42	0,53	?	0,78	0,69	0,86
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,71	0,91	?	0,67	0,98	2,09
Na <sup>+</sup>	0,44	1,96	?	1,61	1,66	0,83
complexvorming						
pH = 7,0	1,56	1,42	1,72	0,95	0,98	0,90
pH = 4,65	1,20	0,68	?	0,80	0,71	0,50

Uit tabel 31 kunnen, samenvattend, de volgende conclusies worden afgeleid:

- de directe oplosbaarheid is voor alle metalen het grootst bij anaëroob gestabiliseerd slib. Dit geldt het sterkst voor chroom en nikkel;
- de uitwisseling tegen ammoniumionen is voor nikkel het grootst bij anaëroob slib, en voor koper en lood bij aëroob slib;

- de uitwisseling tegen natriumionen is voor zink, lood en chroom het grootst bij anaëroob slib en vooral voor koper het grootst bij aëroob slib;
- de uitwisseling tegen waterstofionen is voor alle metalen het grootst bij aëroob gestabiliseerd slib;
- de complexering bij  $\text{pH} = 7,0$  is voor koper, zink en cadmium het grootst bij anaëroob slib, hetgeen ook geldt voor koper bij  $\text{pH} = 4,65$ ;
- de complexering bij  $\text{pH} = 4,65$  is voor zink, lood, chroom en nikkel het grootst bij aëroob slib.



## 5 TOEVOEGING VAN ZWARE METALEN MET ZUIVERINGSSLIB AAN DE BODEM

Met het zuiveringsslib worden zware metalen in een bodem gebracht waarin deze elementen van nature ook aanwezig zijn. Hierbij worden meestal vijf bindingsfracties onderscheiden <sup>85</sup>:

1. water oplosbaar;
2. uitwisselbaar gebonden;
3. geadsorbeerd, complex gebonden of geprecipiteerd;
4. secundaire kleimineralen en sommige metaaloxiden;
5. primaire kleimineralen.

De fracties 1 + 2 zijn zwak gebonden, c.q. "direct" biologisch beschikbaar. De metalen uit fractie nr. 3 zijn in beginsel veel sterker gebonden, terwijl de laatste twee fracties praktisch volledig aan natuurlijke kringloopprocessen zijn onttrokken (vooral via insluiting van metalen in het aluminium-silicium kristalrooster van kleimineralen). De fracties 1 + 2 zijn onder natuurlijke omstandigheden heel klein <sup>85</sup>. In tabel 32 wordt een voorbeeld gegeven van de veranderingen die plaatsvinden door het toevoegen van metalen. Deze tabel illustreert tevens dat de mate waarmee de fracties 1 + 2 toenemen mede afhankelijk is van de grondsoort en van de vorm (slib versus zouten) waarin de metalen worden gegeven. Deze laatste constatering is tevens van belang voor een juiste interpretatie van de resultaten van die onderzoeken waarbij de metalen als oplosbare zouten aan de bodem werden toegevoegd (zie ook hoofdstuk 6).

Procentueel wordt, direct na de slibdosering, slechts een klein gedeelte van de met het slib toegevoegde metalen teruggevonden in de fracties 1 + 2. Dit betekent, mede gelet op de bindingsvormen van zware metalen in slib (zie tabellen 22 en 23), dat door het toevoegen van slib vooral fractie 3 verrijkt zal worden. Wat zijn de verdere lotgevallen van deze metalen? In een "natuurlijke" situatie is sprake van een evenwichtstoestand voor wat de verdeling van de metalen over de diverse bindingsfracties betreft. Menselijke activiteiten in voorafgaande decennia hebben tot de ligging van het huidige evenwicht in een bepaalde bodem bijgedragen. Het evenwicht wordt in beginsel verstoord, indien één bepaalde fractie onevenredig wordt verrijkt <sup>170</sup>.

Tabel 32. Verrijking van de water oplosbare, de uitwisselbaar gebonden en de organisch gebonden metaalfracties door de toevoeging van Zn, Cu, Cd en Ni aan 2 grondsoorten <sup>199</sup>

bodem	metaal toegevoegd (mg/kg grond)		metaalfracties (mg/kg)			
			water oplosbaar	uitwis- selbaar	organisch gebonden	rest
zandgrond pH · H <sub>2</sub> O : 6,1 CEC = 8 meq/100 g % C = 1,2	Zn	0	0,14	0,23	1,0	38,6
		205 (zout)	2,70	36	20	192,3
		205 (slib)	1,70	6,6	8,6	221,1
	Cu	0	0,09	0,02	4,1	11,5
		55 (zout)	0,15	0,24	18,6	51,0
		55 (slib)	0,15	0,09	11,9	56,7
	Cd	0	<0,01	0,06	0,11	0,73
		4,4 (zout)	0,07	1,60	0,40	3,23
		4,4 (slib)	0,03	0,50	0,30	4,32
	Ni	0	<0,04	0,12	0,50	6,13
		10 (zout)	0,37	1,06	1,80	13,45
		10 (slib)	0,25	0,35	1,40	14,18
kleigrond pH · H <sub>2</sub> O : 7,8 CEC = 20 meq/100 g % C = 1,5	Zn	0	0,09	0,01	0,10	68,9
		205 (zout)	0,15	2,75	0,35	268,7
		205 (slib)	0,15	0,46	0,37	276,0
	Cu	0	0,09	0,05	1,20	11,4
		55 (zout)	0,12	0,09	5,60	58,8
		55 (slib)	0,15	0,16	6,60	55,2
	Cd	0	<0,01	0,07	0,06	0,93
		4,4 (zout)	0,02	0,57	0,09	4,71
		4,4 (slib)	<0,01	0,14	0,09	4,81
	Ni	0	<0,04	0,17	0,34	19,6
		10 (zout)	0,04	0,30	0,31	29,3
		10 (slib)	0,08	0,30	0,51	29,9

Onder invloed van biologische en fysisch-chemische processen zal na verloop van tijd een nieuwe ligging van het evenwicht worden bereikt. Dit zou bijv. kunnen betekenen dat de toegevoegde metalen in de grootste fractie (4 + 5) worden opgenomen, en daardoor langzaam maar zeker volledig geïmmobiliseerd worden. Het is echter ook mogelijk dat alleen een hergroepering van bindingsvormen (bijv. van sulfiden naar carbonaten) plaatsvindt of dat de toegevoegde metalen langzaam uitspoelen naar diepere bodemlagen.

In de volgende paragrafen zal nader op deze lange termijn effecten worden ingegaan.

### 5.1 ENKELE KWANTITATIEVE ASPECTEN

Bij het brengen van slib op en in de agrarische bodem moet onderscheid worden gemaakt tussen (te ploegen) bouwland en grasland. Bij bouwland wordt door het ploegen tot op zekere diepte, een bepaalde mate van homogenisatie bewerkstelligd.

Bij grasland is dit niet het geval en mag alleen van enige homogenisatie worden gesproken vanwege de activiteit van bodemorganismen zoals wormen.

In Nederlandse richtlijnen komt dit verschil tot uiting onder aanname van een bouwvoorgewicht van  $2,5 \cdot 10^6$  kg droge stof per ha voor bouwland en van  $5 \cdot 10^5$  kg droge stof per ha voor grasland <sup>88</sup>.

In de tabellen 33A en 33B is een procentuele toeneming van het zware metaalgehalte in de bodem berekend bij dosering van slib volgens de Unie-Richtlijnen <sup>184</sup>. Hierbij is uitgegaan van de gemiddelde zware metalen-gehaltenes in zuiveringsslib anno 1980 <sup>53</sup> en de gehaltenes in de bodem uit tabel 7 <sup>51</sup>. De berekening illustreert dat de problematiek verbonden aan de afzet van slib in de landbouw, bij doseringen volgens de "Richtlijn", vooral de accumulatie op langere termijn betreft <sup>96, 132</sup>. Een éénmalige dosering verhoogt op de meeste gronden het zware metalen-gehalte veelal met niet meer dan enkele procenten.

Hierdoor is het overigens vaak nauwelijks mogelijk om de resultaten van in de literatuur vermelde experimenten, waarbij soms doseringen tot honderden tonnen slib per ha werden toegepast, te extrapoleren naar Nederlandse praktijkomstandigheden.

Tabel 33A. Jaarlijkse toeneming (in procenten) van het zware metalengehalte in de bouwvoor van een aantal cultuurgronden door de toediening van 2 ton slib per ha bouwland

	kleigrond		löss		zand		laagveen		dalgrond	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
As	35	0,05	20	0,1	12,5	0,1	30	0,06	5	0,4
Cd	1,3	1,1	2,3	0,6	0,8	1,9	2,3	0,6	0,8	1,9
Cr	195	0,2	170	0,2	65	0,5	157,5	0,2	50	0,7
Cu	57,5	1,6	32,5	2,9	27,5	3,4	70	1,4	52,5	1,8
Hg	0,5	2,0	0,3	4,0	0,5	2,0	0,5	2,0	0,3	4,0
Ni	82,5	0,1	32,5	0,3	12,5	0,8	65	0,2	7,5	1,3
Pb	107,5	0,6	75	0,9	77,5	0,8	177,5	0,4	80	0,8
Zn	292	0,9	215	1,3	110	2,5	252,5	1,1	62,5	10,8

I : Totaal in de bouwvoor aanwezig (in kg).

II : Procentuele toeneming.

Tabel 33B. Idem A, maar nu voor weiland

	kleigrond		löss		zand		laagveen		dalgrond	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
As	7	0,1	4	0,2	2,5	0,4	6	0,2	5	0,9
Cd	0,35	2,8	0,5	1,4	0,2	4,7	0,5	1,4	0,8	4,7
Cr	39	0,5	34	0,5	13	1,4	31,5	0,6	50	1,8
Cu	11,5	4,1	6,5	7,3	5,5	8,6	14	3,4	52,5	4,5
Hg	0,1	5,0	0,05	10	0,1	5,0	0,1	5,0	0,25	10
Ni	16,5	0,3	6,5	0,7	2,5	1,9	13	0,4	7,5	3,1
Pb	21,5	1,5	15	2,1	15,5	2,1	35,5	0,9	80	2,0
Zn	58,5	2,3	43	3,2	22	6,2	50,5	2,7	62,5	10,9

## 5.2 BIOCHEMISCHE EN FYSISCH-CHEMISCHE VERANDERINGEN IN DE BODEM DOOR HET TOEVOEGEN VAN ZUIVERINGSSLIB

Zuiveringsslib wordt meestal in vloeibare vorm in de landbouw afgezet. De hoeveelheid water die op deze wijze in de bodem wordt gebracht is echter relatief gering. Het doseren van 2 ton droge stof per ha correspondeert, bij opbrengen van slib met 2,5% droge stof, met 8 mm neerslag. Het is niet erg waarschijnlijk dat de vochthuishouding in de bodem hierdoor langdurig wordt beïnvloed. De waterafgifte door het slib stopt bovendien wanneer het vochtgehalte van het zuiveringsslib tot 80% is gedaald <sup>187</sup>. Een belangrijk deel van het toegevoegde water blijft dus aan de slibdeeltjes gebonden. De beïnvloeding van de vochthuishouding is dus niet alleen eenmalig (op jaarbasis), maar ook gering. De microbiologische activiteit zal hierdoor vrijwel zeker niet worden beïnvloed.

De populatie van bodemmicroorganismen is in beginsel gevoelig voor zware metalen <sup>115</sup>. Gram-negatieve bacteriën zijn minder gevoelig dan Gram-positieve microorganismen <sup>10</sup>. Doelman <sup>48</sup> onderzocht de invloed van verschillende zware metalen op de populatiesamenstelling en de activiteit (ademhaling, diverse enzymreacties, glutaminezuurafbraak) van de bodemmicroflora. Hij beoordeelde de effecten o.a. op basis van ED-50 waarden (Ecologische Dosis waarbij 50% remming optreedt <sup>7</sup>). De ED-50 waarden voor de diverse activiteitsparameters waren zeer hoog (metaal-gehalte meestal > 1000 ppm) in vergelijking met de gangbare zware metalen-gehaltenes in de bodem. Extrapolatie naar de invloed van lagere metaal-gehaltenes op deze activiteitsparameters is niet goed mogelijk. Op een 400 ppm niveau werd in sommige gronden een duidelijke remming van de populatie-omvang van enkele groepen van microorganismen vastgesteld. Vooral de groep van anaërobe, cellulose splitsende bacteriën bleek hiervoor gevoelig te zijn.

Coppola <sup>36</sup> stelde vast dat in een zwak zure bodem de ammonificerende en nitrificerende microorganismen al werden geremd bij Cd-concentraties boven circa 5 ppm. De beoordeling van de mogelijke invloeden van zware metalen op de bodempopulatie is niet eenvoudig uit te voeren, doordat sprake is van adaptie van microorganismen <sup>10</sup> en/of verschuivingen binnen de populatie naar minder gevoelige soorten <sup>7</sup>.

Daarnaast is het, net als bij het onderzoek naar de opname van metalen door het gewas, onduidelijk welke metaalfracties beschikbaar zijn voor de microorganismen <sup>141</sup>.

Resumerend lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat, bij dosering volgens de "Richtlijn", noch de activiteit van de microorganismen noch de populatiesamenstelling wezenlijk zullen worden beïnvloed door de toegevoegde metalen. Voorzichtigheid blijft echter geboden (vooral bij cadmium) bij een continuering van de dosering op kwetsbare gronden gedurende een lange periode, in casu 100 jaar.

De microbiologische activiteit in de bodem wordt wel direct beïnvloed door de organische stof die met het zuiveringsslib in de bodem wordt gebracht. Kwantitatief valt het toegevoegde materiaal in het niet bij de reeds aanwezige hoeveelheid organische stof. Zo is bijv. in de bouwvoor van een bodem met 4% organische stof 100.000 kg organische stof per ha aanwezig. De mineralisatiesnelheid bedraagt 1 - 3% per jaar <sup>4</sup>. Dit betreft voornamelijk de afbraak van vers organisch materiaal. De biodegradatie van humus verloopt veel trager <sup>194</sup>.

Via het zuiveringsslib wordt jaarlijks circa 1.400 kg organisch materiaal per ha toegevoegd. De literatuur is niet eensluidend over de snelheid waarmee dit toegevoegde materiaal wordt afgebroken (zie tabel 34).

Tabel 34. Afbraaksnelheden van zuiveringsslib nadat dit in de bodem is gebracht

afbraak van zuiveringsslib (%)	referentie
20% in 6 maanden	62
20% in 1 maand	170
30 - >60% in 7 jaar	110
10 - 50% in 1 <sup>e</sup> jaar; 2 - 6% in volgende jaren	170
30% in 1 jaar	81

Uitgaande van het percentage dat door De Haan <sup>81</sup> wordt genoemd (30% in het eerste jaar) zou jaarlijks bijna 500 kg organische stof per ha worden afgebroken. Qua orde van grootte is dit vergelijkbaar met de 1000 - 3000 kg/ha die hiervoor is genoemd voor de afbraak van al aanwezig organisch materiaal.

In humus-arme gronden is, gelet op de jaarlijkse afbraak in kg/ha, de bijdrage van het zuiveringsslib zelfs  $\geq$  aan het aandeel van de al aanwezige organische stof.

Er mag dientengevolge worden verwacht dat de microbiologische activiteit wordt gestimuleerd door het toegevoegde organisch materiaal en dat deze toeneming niet alleen wordt veroorzaakt door de toegevoegde nutriënten (N + P), maar ook door de extra hoeveelheid afbreekbare koolstofverbindingen. Deze stimulering blijkt o.a. uit een toeneming van protease- en amylase-activiteit en een verhoogde CO<sub>2</sub>-produktie na het doseren van zuiveringsslib <sup>62</sup>.

De redoxpotentiaal in de bodem wordt voornamelijk bepaald door de zuurstofhuishouding en de microbiologische activiteit. In goed geaëreerde gronden lijkt een langdurige beïnvloeding van de redoxpotentiaal door het toegevoegde zuiveringsslib niet erg waarschijnlijk.

Epstein <sup>62</sup> noemt een daling van de potentiaal met 100 mV bij de toediening van uitgestig slib aan een leembodem. Deze moet vrijwel zeker worden toegeschreven aan de hoge slibdosering en/of onvoldoende reaëratie-mogelijkheden van de bodem. In § 2.1.7 is overigens wel gesteld dat in de bodem de redoxpotentiaal van plaats tot plaats sterk kan verschillen (afhankelijk van vochtgehalte en textuur). Een lokale verlaging van de redoxpotentiaal is dus niet uitgesloten, vooral niet in kleigronden <sup>115</sup>.

De redoxpotentiaal van uitgestig slib verandert wel volledig zodra dit materiaal in de bodem wordt gebracht. Dit heeft consequenties voor die bindingsvormen van zware metalen welke alleen bij een lage redoxpotentiaal stabiel zijn (sulfiden).

De pH heeft grote invloed op de mobiliteit van zware metalen. De toevoeging van zuiveringsslib zou resulteren in een pH-verlaging <sup>46, 80, 135, 170</sup>.

Webber <sup>193</sup> stelt daarentegen dat de pH juist stijgt, terwijl Adams <sup>1</sup> concludeerde dat de pH eerst constant bleef en later daalde. Bij zeer hoge slibdoseringen op een kalkbodem bleef de pH constant <sup>146</sup>. De verschillende waarnemingen zullen wel voornamelijk zijn bepaald door de toegevoegde hoeveelheid slib en de buffercapaciteit van de bodem.

Nitrificatieprocessen kunnen een daling van de pH veroorzaken. Ook de verhoogde CO<sub>2</sub>-produktie <sup>33</sup>, door de toeneming van de microbiologische activiteit, zou kunnen bijdragen tot deze pH-verlaging. Een dosering van met Al<sup>3+</sup>

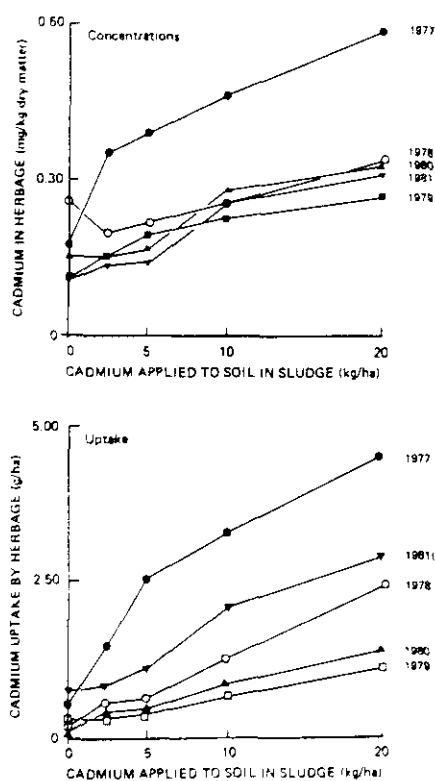
geconditioneerd slib heeft ook een pH-verlagend effect, deze daling is sterker dan wanneer  $\text{Fe}^{3+}$  is gebruikt bij de slibontwatering <sup>71</sup>. Het effect kan gedeeltelijk teniet worden gedaan door het simultaan plaatsvinden van denitrificatieprocessen (bijv. binnen bodemaggregaten). Bij de hiervoor vermelde proef, waar slib op een leembodem werd gebracht <sup>62</sup>, werd een toeneming van het aantal denitrificerende bacteriën geconstateerd. Een mogelijke pH-verlaging wordt daarnaast tegengegaan door in het slib aanwezige carbonaten. Bij een Nederlandse praktijkproef, waar gedurende zes tot veertien jaren slib werd gedoseerd, kon geen duidelijke pH-verlaging worden vastgesteld <sup>87</sup>. Waarschijnlijk zal alleen in slecht gebufferde, enigszins zure gronden de pH significant kunnen dalen door toevoeging van zuiveringsslib. Tenslotte moet nog worden opgemerkt dat in Nederland landbouwgronden regelmatig een bemesting met kalk krijgen, waardoor in de praktijk geen sprake zal zijn van een pH-daling door de dosering van zuiveringsslib.

### 5.3 BESCHIKBAARHEID VAN METALEN OP WAT LANGERE TERMIJN BEZIEN

De zware metalen worden aan de bodem toegevoegd in bindingsvormen die, voor een belangrijk gedeelte, in beginsel niet stabiel zijn. Uit hetgeen in de vorige paragraaf is besproken kan worden geconcludeerd dat de organische fractie uit het slib wordt afgebroken (een deel snel, de rest langzaam) en dat de sulfiden zullen oxyderen. Het lot van de metaalcarbonaten wordt bepaald door de heersende bodem-pH <sup>42</sup>. De metalen die vrijkomen zullen voor het overgrote deel weer worden gebonden aan humus, kleimineralen, (hydr)-oxyden van Al, Fe en Mn of precipiteren als carbonaten, hydroxyden, enz. Wat betekent dit nu voor de beschikbaarheid van de metalen voor het gewas over een reeks van jaren bezien?

Davis <sup>42</sup> beschrijft een proef waarbij de Cd-opname door het gewas, na een eenmalige slibdosering in 1976, over een reeks van jaren werd bepaald. Figuur 9 illustreert dat, hoewel via het gewas jaarlijks minder dan 0,1% van de toegevoegde hoeveelheid werd afgevoerd ( $\rightarrow$  totaal-gehalte in de bodem blijft constant), de opname door het gewas ieder volgend jaar minder werd. Het was tevens opvallend dat na een bemesting met kunstmest het Cd-gehalte in de plant weer sterk toenam.





Figuur 9. Cadmiumopname door het gewas na een eenmalige slibdosering in 1976 <sup>42</sup>.

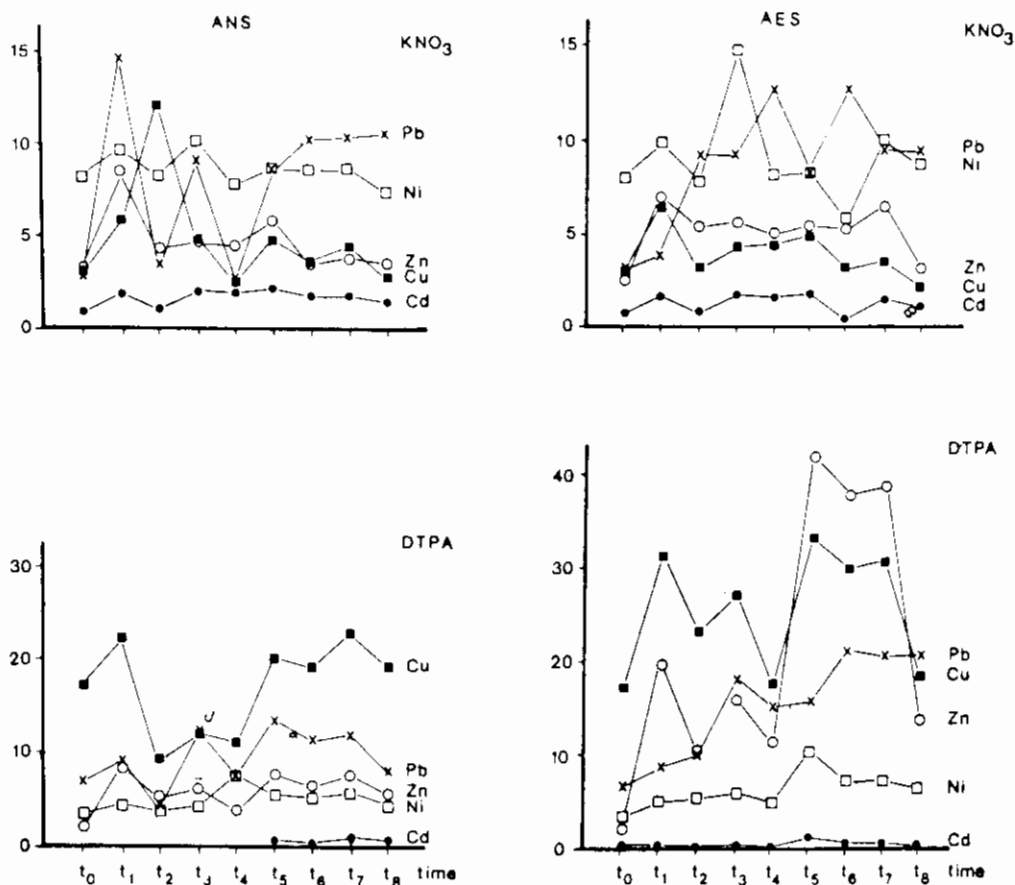
F : Bemesting met kunstmest

Overigens wordt door dezelfde auteur vermeld dat bij een ander experiment, na slibdoseringen gedurende vier opeenvolgende jaren, slechts 43 - 60% van het toegevoegde cadmium teruggevonden kon worden (harde ontsluiting). De rest was "zoek".

Petruzzeli <sup>145</sup> vermeldt de resultaten van een praktijkproef waarbij aan een zandige leemgrond (organische stof 0,9%, pH 5,8, CEC 13,4 meq/100 g) gedurende 4 opeenvolgende jaren 23 ton slib/ha/jaar werd toegevoegd. Twee maal per jaar (één maand na de dosering en tegen de oogsttijd) werden van de metalen Cu, Cd, Ni, Pb en Zn de volgende fracties bepaald:

- a. water oplosbaar;
- b. uitwisselbaar ( $\text{KNO}_3$ );
- c. complex gebonden (DTPA = diethylene triamine pentacetic acid).

De voornaamste resultaten zijn weergegeven in figuur 10.



Figuur 10. Extraheerbaarheid van uitwisselbare en complex gebonden metalen gedurende vier jaar slibdoseren<sup>145</sup>.

t<sub>1</sub>, t<sub>3</sub>, t<sub>5</sub>, t<sub>7</sub> : één maand na slibdoseren

t<sub>2</sub>, t<sub>4</sub>, t<sub>6</sub>, t<sub>8</sub> : vlak voor de oogsttijd

ANS : anaëroob slib; AES : aëroob slib

N.B. : De betekenis van de eenheden op de absis worden door de auteur niet vermeld.

De wateroplosbare fractie was steeds heel gering. Ondanks de grote jaarlijkse schommelingen, die een gevolg zijn van verschillen in metaal-gehalten in de toegevoegde slibben, kunnen uit dit onderzoek enkele belangwekkende conclusies worden getrokken:

- zowel de uitwisselbare, als de organisch gebonden fractie nemen vrijwel steeds toe na een slibdosering om vervolgens weer aanzienlijk te dalen;
- er is, over een periode van vier jaar bezien, alleen bij Pb sprake van een duidelijk cumulatief effect.

Kennelijk vond bij de andere metalen een verschuiving plaats naar bindingsvormen waaruit de metalen niet gemakkelijk konden worden gemobiliseerd. Het is overigens niet zonder meer duidelijk aan welke bindingsvormen hierbij moet worden gedacht. Precipiteren als carbonaten lijkt, gezien de pH van 5,8 niet erg waarschijnlijk.

Seaker en Sopper <sup>164</sup> beschrijven een proef waarbij in de bodem van een voormalig mijnbouwgebied eenmalig 11-202 ton slib/ha werd gebracht. De zware metalen-gehaltenes in het gedoseerde slib worden niet vermeld. De pH van de bodem werd op 7,0 gebracht met kalk. Gedurende 5 jaren werden in de gewassen, die niet werden geoogst, de gehaltenes aan Cd, Cu, Mn, Ni, Pb en Zn bepaald. Alleen bij Cd, Pb en Zn werd een verhoogd gehalte (2 à 3 maal zo hoog) in gras en lucerne vastgesteld. Na 3 - 5 jaar was het gehalte weer gedaald en praktisch gelijk aan de gehaltenes in deze gewassen op controlegronden. Bij Cu werd geen verhoogde opname vastgesteld, terwijl de gehaltenes aan Ni en Mn zelfs voortdurend lager waren dan die in de controleplanten.

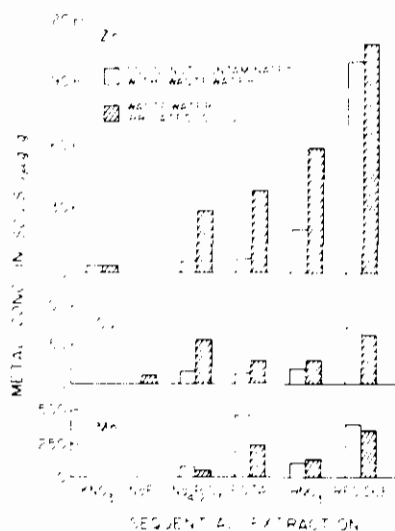
In een kolomexperiment werd anaëroob slib gedurende 2 jaar gepercoleerd met 5 m rivierwater <sup>59</sup>. Na afloop van de proef werd het slib volgens de methode Stover <sup>175</sup> gefractioneerd. De verdeling van de metalen over de diverse bindingsfracties werd vergeleken met die in het uitgangsmateriaal. Bij Cd en Cu kon geen significante verandering worden vastgesteld. Bij Ni en Zn daarentegen waren de met NaOH en EDTA extraheerbare fracties veel kleiner geworden, terwijl de restfractie (extractie met 6 M HNO<sub>3</sub>) aanmerkelijk was gestegen. Met dit reagens worden o.a. de sulfiden geëxtraheerd. Dit zou kunnen betekenen, hoewel hierover in de publikatie niets wordt vermeld, dat de kolom voortdurend anaëroob is geweest.

Pietz et al. <sup>146</sup> voegden gedurende vijf jaren extreme hoeveelheden zware metalen (in zuiveringsslib) toe aan voormalige mijnbouwgrond. In totaal werden op de hoogst belaste proefvakken Cd, Cu, Ni en Zn toegevoegd tot respectievelijk 87, 426, 108 en 1321 kg/ha! Daarnaast waren ook proefvakken ingericht waarop de helft en een kwart van deze hoeveelheden werden gedoseerd. Jaarlijks werd de met 0,1 M HCl extraheerbare metaalfractie bepaald en het gehalte aan Cd, Cu, Ni en Zn in het gewas (maïs) gemeten. Zowel de uit de bodem extraheerbare fractie als het gehalte in het gewas werden jaarlijks hoger; er was sprake van een cumulatief effect. Aanwijzingen dat de plant-beschikbare fractie langzaam kleiner zou worden werden niet gevonden.

In een potproef werden metaalzouten toegevoegd aan een kalkhoudende kleigrond en aan zandige leem <sup>1</sup>. Gedurende een periode van 11 maanden werd vier maal het gehalte aan Cu, Ni en Zn in de bodemoplossing bepaald. Bij de kleigrond daalde de pH van 8,0 tot 7,4; in de zandgrond van 7,7 tot 6,7. Het gehalte aan metalen in de bodemoplossing daalde bij de kleigrond in geringe mate. Bij de zandgrond trad in eerste instantie ook een daling op, maar tussen de 3<sup>e</sup> en 7<sup>e</sup> maand (pH van 7,2 naar 6,7) namen vooral het zink- en nikkelgehalte weer sterk toe.

In een ander experiment <sup>17</sup> werd in 1968 125 ton slib/ha toegevoegd aan een bodem met een pH = 6. Gedurende een periode van 13 jaar werden enkele malen monsters grond geëxtraheerd met 0,4 M azijnzuur of met 0,5 M EDTA. In de extracten werden de gehalten aan Cu, Cr, Ni en Zn bepaald. Gedurende deze periode daalden de gehalten in de extracten wel enigszins, maar na 13 jaar waren de fracties die op deze wijze konden worden geëxtraheerd nog steeds zeer sterk verhoogd in vergelijking met die uit de controlegrond. De gehalten aan Ni, Zn en Cu in gras en klaver waren ook nog steeds duidelijk hoger dan in planten op onbehandelde grond. Er kon geen verhoogde Cr-opname worden vastgesteld.

Schalscha et al. <sup>163</sup> analyseerden de bodem (lemig zand, pH 7,1, CEC 20,7 meq/100 g) van een zogenaamde "sewage farm" op zware metalen via de methode Stover <sup>175</sup>. Deze bodem was gedurende 50 jaar periodiek bevoeid met ongezuiverd afvalwater. De resultaten van de stapsgewijze extractie zijn weer-gegeven in figuur 11.



Figuur 11. Bindingsvormen van zware metalen in een tweetal bodems <sup>163</sup>.

Het metaalgehalte van de bodem was, na deze 50 jaar, alleen in de bovenste 5 cm van het bodemprofiel toegenomen. Uit de analyseresultaten blijkt:

1. De fracties uitwisselbaar gebonden ( $\text{KNO}_3$ ) en geadsorbeerd ( $\text{NaF}$ ) waren niet toegenomen. Uit het feit dat de metalen wel als zodanig in het rioolwater aanwezig waren, mag worden geconcludeerd dat deze, gemakkelijk mobiliseerbare, fracties kennelijk werden omgezet in bindingsvormen die steviger aan de bodem zijn gebonden.
2. Hoewel het totaal gehalte van de drie metalen duidelijk was gestegen, bleef de restfractie even groot. Er vond dus geen echte immobilisatie plaats van de toegevoegde metalen.

Wat kan nu uit deze, onderling sterk verschillende, experimenten worden geconcludeerd? De belangrijkste punten uit de in deze paragraaf besproken proeven zijn hieronder samengevat.

Davis (Cd-opname gewas)<sup>42</sup>: Grootste Cd-opname in het eerste jaar na het doseren van slib. Daarna gestage daling ondanks gelijkblijvend gehalte aan Cd in de bodem.

Petruzzeli (4 jaar slib doseren)<sup>145</sup>: De met  $\text{KNO}_3$  en DTPA extraheerbare fracties nemen sterk toe na een slibdosering; na enkele maanden weer daling tot circa het uitgangsniveau. Alleen bij Pb was sprake van een cumulatief effect.

Seaker (eenmalige, hoge slibdosering)<sup>164</sup>: Na 3 - 5 jaar niet langer een verhoogd gehalte in de gewassen.

Emmerich (percolatie slib)<sup>59</sup>: Na 2 jaar bij Cd + Cu geen verandering in bindingsvormen; bij Ni + Zn verschuiving van met  $\text{NaOH/EDTA}$  extraheerbaar materiaal naar sulfidevorm ( $\text{HNO}_3$ -extractie). Restfractie niet groter geworden.

Pietz (extreem hoge dosering over 4 jaar)<sup>146</sup>: Cumulatief effect (extractie met 0,1 M  $\text{HCl}$ ; gehalten in gewas).

Adams (potproef, metalen als zout toegevoegd)<sup>1</sup>: Eerst daling gehalte in bodemoplossing, na sterke pH-daling weer stijging.

Schalscha (bodem "sewage farm")<sup>163</sup>: Na 50 jaar geen accumulatie van de meest mobiele fracties (uitwisselbaar + geadsorbeerd). Met  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{EDTA}$  en  $\text{HNO}_3$  extraheerbare fracties wel sterk gestegen, restfractie niet toegenomen.

Er lijkt toch wel een bepaalde lijn in deze uitkomsten aanwezig te zijn. De plant neemt voornamelijk gedurende de eerste 1 a 2 jaar na de slibdosering extra metalen uit de bodem op. Ook Hucker <sup>34</sup> stelt dat de meest recente slibdosering meer bijdraagt tot het gehalte in de plant dan de doseringen uit voorafgaande jaren. Alleen bij zeer hoge slibdoseringen is dit niet het geval. Uit de meetresultaten van de meest mobiele fracties blijkt dat deze niet voortdurend groter worden bij periodiek herhaalde slibdoseringen. Kennelijk vindt een verschuiving plaats naar meer stabiele, en voor de plant moeilijker toegankelijke, bindingsvormen <sup>30</sup>. Van een echte immobilisatie lijkt overigens geen sprake te zijn. Noch Emmerich (na 2 jaar), noch Schalscha (na 50 jaar) vonden een duidelijke toename van de metalen in de restfractie (opgesloten in kleimineralen enz.). Dit betekent dat de met het slib toegevoegde zware metalen opgenomen worden in een soort "pool" (binding aan humus, metaalcarbonaten, binding aan Fe- en Mn-(hydr)oxyden, enz.). Deze "pool" heeft een complexe wisselwerking met de bodemoplossing. De ligging van deze evenwichten wordt vooral bepaald door de bodemeigenschappen. De kwantiteit van het uitgangsmateriaal (i.e. het soort slib) speelt hierbij geen rol meer <sup>13</sup>. Van de bodemeigenschappen heeft met name de pH een grote invloed.

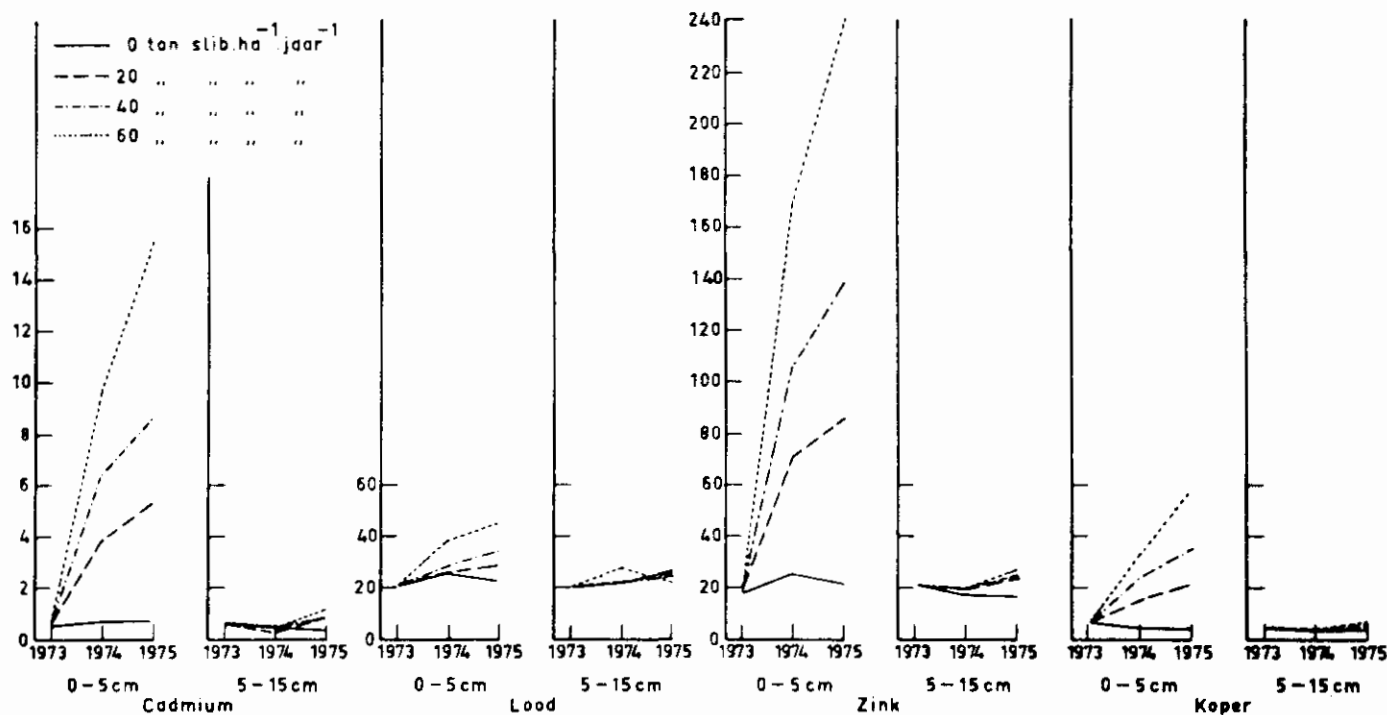
Deze paragraaf wordt afgesloten met een citaat van Hucker <sup>34</sup>, die ten aanzien van Cd tot dezelfde conclusie kwam:

"After the mixing of sludge and soil is complete, the availability of Cd for crops falls and seems to depend on the soil properties rather than those of the sludge".

#### 5.4 UITSPOELING VANUIT DE BOUWVOOR

Elementen uit de bouwvoor kunnen in beginsel uitspoelen met het langsstromende regenwater. Vindt dit ook bij de zware metalen plaats ?

In figuur 12 worden de resultaten weergegeven van een praktijkproef waarbij grasland gedurende drie opeenvolgende jaren met zuiveringsslib werd bemest <sup>106</sup>. De gehalten in de laag van 5 - 15 cm waren na drie jaar nog nauwelijks verhoogd, ondanks de hoge slibdosering.



Figuur 12. Het verloop van enkele zware metaal-gehaltenes (in mg/kg droge grond) in de lagen 0-5 cm en 5-15 cm bij bemesting met 0, 20, 40 en 60 ton zuiveringsslib/ha/jaar <sup>106</sup>.

Een uitgebreid onderzoek naar de gehaltenes van zware metalen (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd en Cr) in de grond van een buiten bedrijf gestelde "sewage farm", waar zowel irrigatie van effluent als afzet van slib gedurende enkele tientallen jaren tot 1964 plaatsvond, is beschreven in de literatuur <sup>147</sup>. Analyses zijn verricht in grondmonsters die tot 1,80 m diep waren gestoken. De resultaten zijn vermeld in tabel 35.

Tabel 35 Totaal gehalte aan zware metalen in de bodem van een voormalige "sewage farm", als functie van de diepte <sup>147</sup>  
Gehaltenes in mg/kg droge stof

diepte (m)	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr
0	244	54	93	255	4	245
0,6	79	36	103	45	2	87
1,2	67	42	115	40	4	44
1,8	77	39	127	45	4	50

Voor Zn, Cu, Pb en Cr gold dat deze metalen in aanzienlijk hogere gehalten voorkwamen in de bovenste laag van de grond dan in de diepere lagen. Bij Ni en Cd was sprake van een grotere mobiliteit, hetgeen blijkt uit een vlak concentratieprofiel.

In kolomproeven werd na 2 jaar percoleren met in totaal 5 m rivierwater geen uitspoeling van Cd, Cu, Ni en Zn vastgesteld <sup>58</sup>. Brown <sup>24</sup> concludeerde uit experimenten in lysimeters (berekening met 210 cm effluent, waaraan extra metalen waren toegevoegd) dat de metalen na 1 jaar voor het grootste gedeelte in de bovenste cm's waren gebonden. Op een diepte van 25 cm kon geen verhoogd gehalte aan metalen worden vastgesteld. Op basis van de accumulatie in de laag van 0 - 2,5 cm komt hij tot een volgorde qua uitloogbaarheid van: Cd > Zn = Ni = Pb > Cu. De bodemeigenschappen zouden het uitlooggedrag niet beïnvloeden. Dit laatste lijkt niet erg waarschijnlijk, omdat vele onderzoekers juist concluderen dat de mobiliteit van zware metalen in sterke mate wordt beïnvloed door de bodemeigenschappen. Kiekens en Cottenie <sup>107</sup> bijv. voegden een viertal produkten toe aan een zandbodem en stelden vervolgens vast, via een stapsgewijze extractieprocedure, dat de extraheerbaarheid van de metalen hierdoor kleiner werd. De volgorde van het immobilisatie-effect door deze vier produkten was: klei > kalk ~ synthetische kationenuitwisselaar > erwtenstro.

Davis <sup>42</sup> stelt dat cadmium boven een pH = 6 nauwelijks mobiel is, Hansen <sup>86</sup> geeft voor de verblijftijd van Cd in de bouwvoor een periode van 200 - 800 jaar op. Sterritt <sup>170</sup> concludeerde dat Cu en Pb niet uitspoelden en Zn alleen indien het als zout aan de bodem werd toegevoegd. Baxter <sup>12</sup> en Berrow <sup>17</sup> vonden geen uitspoeling van zware metalen, Friesel <sup>66</sup> daarentegen stelde een uitspoeling van Cd vast uit een bodem waarin dit metaal in een organisch gebonden vorm aanwezig was. Bij de in de vorige paragraaf besproken proef van Pietz <sup>146</sup> (extreem hoge metaaldoseringen op een kalkbodem) werd ook geen uitspoeling van metalen vastgesteld. Bij bodemonderzoek in de omgeving van zinkfabrieken in de Brabantse Kempen werd ook nauwelijks uitspoeling van Cd en Zn vastgesteld <sup>97</sup>.

Samenvattend moet worden gesteld dat de literatuur over dit onderwerp niet eensluidend is. Cr, Cu, Pb en Zn spoelen praktisch niet uit. Bij de eerste drie metalen lijkt dit meer vanzelfsprekend dan bij zink, omdat de eerstgenoemde metalen stevig aan de vaste fase zijn gebonden en bovendien meestal



in zeer lage concentraties in het bodemvocht aanwezig zijn. De verhoogde oplosbaarheid van Pb en Cu, door complexering aan oplosbaar organisch materiaal <sup>145, 170</sup>, heeft kennelijk geen significante uitspoeling tot gevolg. Zink daarentegen is in veel gronden in aanmerkelijk hogere concentraties in het bodemvocht aanwezig dan Cr, Cu en Pb. Desondanks werd ook op de voormalige "sewage farm" (zie tabel 35) geen duidelijke uitspoeling van dit metaal vastgesteld.

Bij Cd en Ni treedt echter een grote discrepantie op in de uitkomsten van de verschillende proeven. Misschien kunnen de verschillen worden verklaard uit de wijze waarop de metalen in de bodem werden gebracht. Op een "sewage farm" wordt de bodem bevoeid met water waarin relatief lage concentraties aan metalen aanwezig zijn. Bij de toepassing van zuiveringslib in de landbouw worden de metalen daarentegen geconcentreerd in en gebonden aan slib op de bodem gebracht.

## 6 OPNAME VAN ZWARE METALEN DOOR DE PLANT

De plant heeft een groot aantal grondstoffen nodig. Deze worden, met uitzondering van koolzuur, vanuit de bodem opgenomen met het bodemvocht dat via het wortelstelsel de plant wordt binnengevoerd. De opgenomen componenten worden in eerste instantie naar de bovengrondse delen van de plant getransporteerd (= translocatie). In de bladeren worden de organische verbindingen gesynthetiseerd die de plant nodig heeft. Deze worden van hieruit vervolgens naar de diverse onderdelen (ook de ondergrondse) van de plant gedistribueerd. De verdamping (regelt de sapstroom) vormt de motor van dit proces.

Er is een naar de wortel gerichte vloeistofstroom in de bodem. Met deze vloeistofstroom worden niet alleen vrije ionen, maar ook opgeloste organische complexen (+ daaraan gebonden metalen) naar de wortel getransporteerd<sup>194</sup>. Door groei "verplaatst" de wortel zich voortdurend en daarmee ook de plaats van de vloeistofstroom.

Het water dat niet door de plant wordt vastgelegd in celmateriaal verlaat de plant via transpiratieprocessen waarmee tevens de koeling van de plantendelen wordt bewerkstelligd.

Uit dit stromingspatroon zouden twee voorlopige gevolgtrekkingen kunnen worden gemaakt:

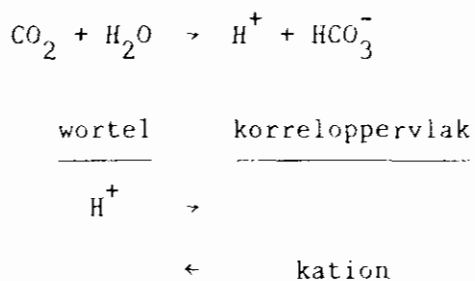
- a. Zware metalen kunnen alleen via de opgeloste fase direct beschikbaar komen voor de plant.
- b. De hoeveelheid zware metalen in de plant is te berekenen door de hoeveelheden door de plant aan het bodemvocht onttrokken water te vermenigvuldigen met het gehalte aan die metalen in dat bodemvocht.

Uit de literatuur lijkt dat beide genoemde gevolgtrekkingen te eenvoudig zijn geformuleerd. Een wortel vormt geen "open" systeem waar ionen zomaar naar binnen kunnen komen.

Het bodemvocht, resp. de sapstroom, moet celmembranen passeren waar selectie kan optreden. Gesproken kan worden van een selectiviteitscoëfficiënt, d.w.z. de verhouding tussen de werkelijk opgenomen metalen en de opname zoals die kan worden berekend.

Indien de plantenwortel niet selecteert en zijn omgeving niet beïnvloedt,

zal sprake zijn van een selectiviteitscoëfficiënt = 1. Selectie uit het aanbod zal leiden tot een selectiviteitscoëfficiënt < 1. In de literatuur blijken ook selectiviteitscoëfficiënten tussen de ca. 1 en ca. 10 voor te komen <sup>148</sup>, in extreme gevallen tot ca. 500 <sup>113</sup>. Een verklaring kan worden gevonden uit de situatie dat de wortelharen zeer nauw contact hebben met de oppervlakken van de vaste bodemdeeltjes waar de concentraties aan (gebonden) metalen het hoogst zijn en de adsorptie van die metalen aan de worteloppervlakken zelf. De koolzuurproductie door de plantenwortel initieert volgens dit model <sup>179</sup> een "contact"-kationenwisseling volgens:



De kationen worden uitgewisseld zonder dat zij aantoonbaar zijn in het bodemvocht. Bovendien is de plant in staat ionen op te nemen tegen de concentratiegradiënt in, waarbij energie wordt verbruikt : actief transport. Het gehalte aan zware metalen in het bodemvocht dat de wortel binnentreedt kan dus hoger zijn dan het gehalte dat elders in het bodemvocht kan worden waargenomen.

Het begrip selectiviteitscoëfficiënt kan op zichzelf wel juist zijn geformuleerd, alleen het onjuist hanteren van de zware metalen-gehaltenes geeft aanleiding tot een foutief eindresultaat. In de plant zelf komt de selectiviteit duidelijk tot uiting; wortels, stengels, bladeren en zaden vertonen sterke verschillen in de zware metalen-gehaltenes betrokken op de hoeveelheid droge stof.

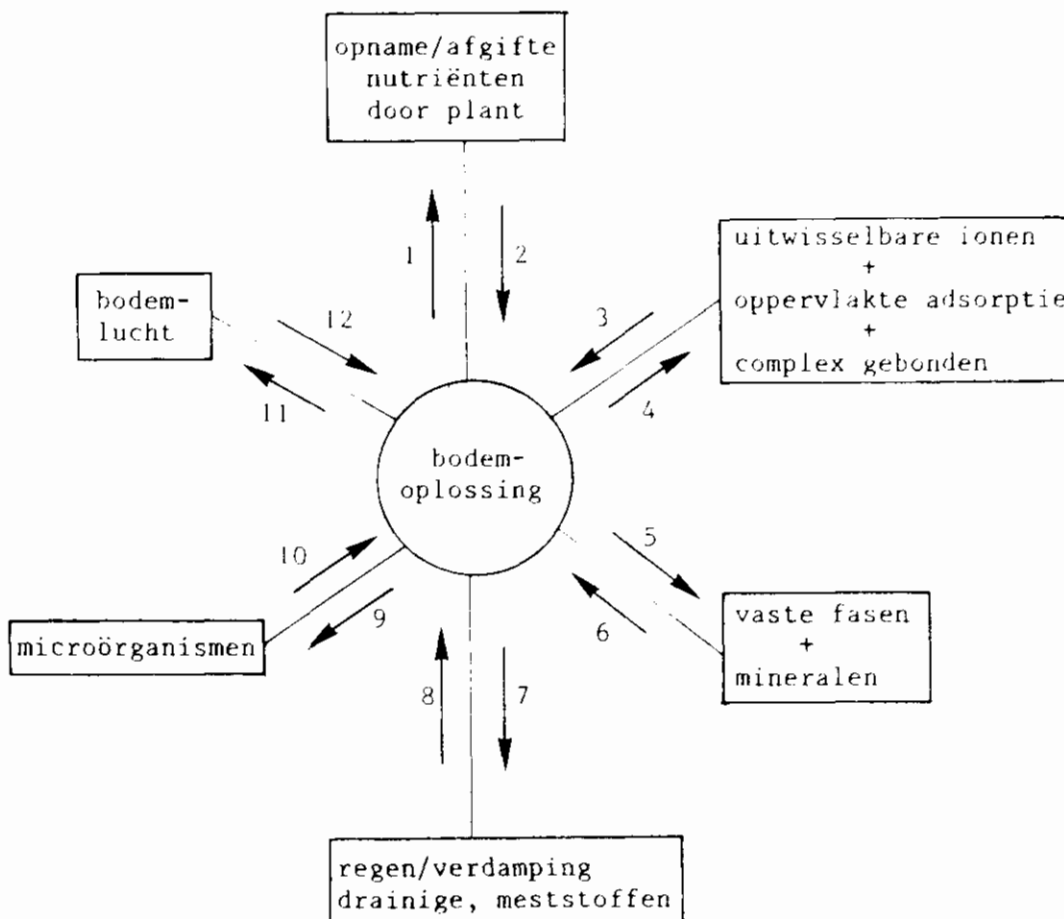
De aanwezigheid in het bodemvocht van voor de plant beschikbare verbindingen betekent overigens nog niet dat deze stoffen in een voor de plant opneembare vorm aanwezig zijn. Feitelijk zal de selectiviteitscoëfficiënt moeten worden toegepast op deze laatste categorie verbindingen.

Toegespitst op de zware metalen blijkt er sprake te zijn van grote verschillen (in opneembaarheid) tussen de metalen onderling <sup>2 23 34 38 47 189</sup>.

As, Cr, Hg en Pb worden vrijwel niet opgenomen door en/of getransloceerd in de plant. Verhoogde loodgehaltes in de plant moeten voornamelijk aan een opname uit de atmosfeer worden toegeschreven <sup>41 181</sup>. Cd, Ni en Zn worden gemakkelijk opgenomen en snel getransloceerd. Ni en Zn accumuleren meestal in eetbare delen, bij Cd is dit soms het geval <sup>23</sup>. Cu wordt wel in beperkte mate door de wortels opgenomen, maar de translocatie is zeer gering <sup>197</sup>. Binding van vooral Cu en Cr aan de wortels kan de groei van planten remmen.

### 6.1 DE CENTRALE ROL VAN DE BODEM(OPLOSSING)

De planten nemen de zware metalen vooral op uit de bodemoplossing <sup>57</sup>. De concentratie in de bodemoplossing is echter niet constant, maar wordt bepaald door een groot aantal dynamische processen in de bodem. Schematisch kan dit als volgt worden weergegeven <sup>75</sup>:



Planten onttrekken ionen aan de bodemoplossing (1), maar scheiden ook diverse organische verbindingen uit. Bij de opname door de plant kunnen twee situaties worden onderscheiden <sup>70</sup>:

- opname door de plant > aanvoer met waterfase.  
Hierdoor ontstaat een "tekort" in de omgeving van de wortel; aanvulling vindt vooral plaats via (3) + (6);
- opname door de plant < aanvoer met de waterfase.  
De concentratie in de bodemoplossing neemt hierdoor toe. Omdat de opname concentratie-afhankelijk is, zal de plant uiteindelijk toch meer metalen opnemen. Ten dele zal deze hogere concentratie echter ook via de reacties (4) + (5) aan de oplossing worden onttrokken.

De reacties (7) + (8) beïnvloeden de concentratie heel direct door toevoegen, respectievelijk onttrekken, van vocht en/of nutriënten aan de bodem. Microorganismen nemen ionen en organische verbindingen op, maar scheiden deze ook weer uit. Bovendien beïnvloeden ze de pH en de redoxpotentiaal (9) + (10). De mate waarin het zuurstofverbruik, dan wel de CO<sub>2</sub>-productie, in de bodem worden gecompenseerd via gasuitwisseling met de atmosfeer, beïnvloedt (via pH en redoxpotentiaal) tenslotte ook de bodemoplossing (11) + (12).

Het bovenstaande illustreert dat de uiteindelijke concentratie van metaal-ionen in de bodemoplossing de resultante is van een groot aantal dynamische evenwichten. De toevoeging van zuiveringsslib beïnvloedt in beginsel al deze evenwichten, waardoor een zeer gecompliceerde situatie ontstaat. Deze wordt voornamelijk in kwalitatieve zin begrepen. De kennis ontbreekt om redelijk exact aan te kunnen geven wat deze toevoeging van slib betekent voor de gehalten in de bodemoplossing, en de daaraan gekoppelde opname door de plant. De beschikbare, fragmentarische informatie, waarop hierna zal worden ingegaan, heeft een sterk empirische grondslag.

Op korte termijn bezien heeft het doseren van slib een toename van het gehalte aan sommige metalen in de waterfase tot gevolg. De mate waarin dit gebeurt verschilt overigens van metaal tot metaal en is daarnaast uiteraard afhankelijk van de hoeveelheid slib die wordt gedoseerd. Uit een onderzoek, waarbij over een periode van 3 jaar 50 - 800 ton slib/ha werd toegevoegd aan een bodem met een lage pH (5), werd geconcludeerd dat alleen bij Zn en Cd steeds sprake was van toename van de concentratie in het bodemwater <sup>15</sup>.

Het gehalte aan Pb in oplossing was, zelfs bij de hoogste slibdosering, nog steeds lager dan de detectiegrens van  $10^{-6}$  M, Ni en Cu werden pas in gehalten  $> 10^{-6}$  M aangetoond bij een slibdosering van 800 ton/ha.

Emmerich <sup>60</sup> concludeerde dat, gelet op de bindingsvormen in het bodemwater, de metalen Cd, Ni en Zn voornamelijk als vrije ionen aanwezig waren, maar Cu grotendeels complex gebonden aan oplosbaar organisch materiaal. Gupta en Stadelman <sup>79</sup> stellen dat het gehalte aan Cd in de bodemoplossing in eerste instantie juist daalde door de toevoeging van slib (complexering aan organisch materiaal en/of  $\text{CdCO}_3$  precipitatie), en pas later, na microbiologische afbraak van de organische complexvormers, begon te stijgen.

Christensen en Tjell <sup>33</sup> concludeerden dat in zure gronden het gehalte aan Cd in de bodemoplossing groter werd door het toevoegen van dit materiaal. In neutrale en alkalische gronden (met meer dan 2 mg Cd/kg grond) precipiteerde vrijwel alle toegevoegde cadmium in de vorm van  $\text{CdCO}_3$ .

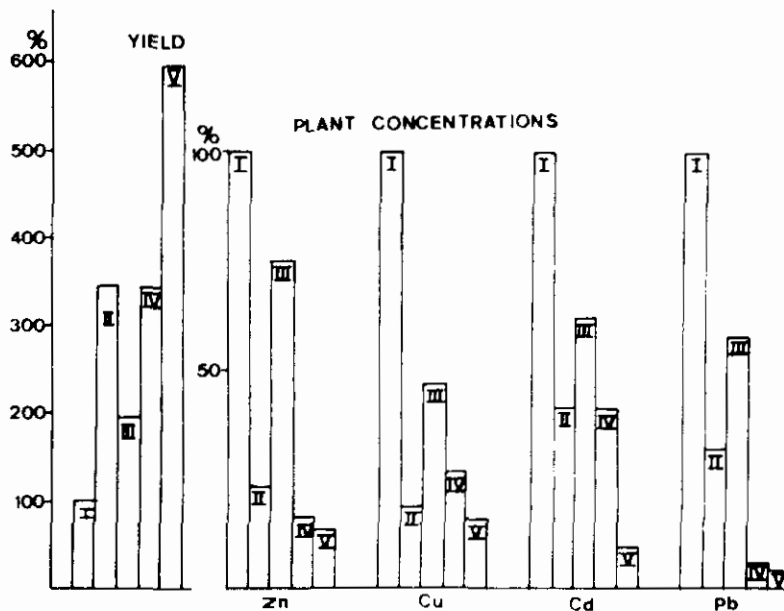
Uit een onderzoek van Alloway en Tills <sup>2,182</sup> bleek dat de vorm waarin de metalen in de bodemoplossing aanwezig waren niet sterk werd beïnvloed door het doseren van slib. Zowel Cd als Pb waren bij een lage pH voornamelijk in de vorm van kationen aanwezig. Bij een neutrale pH waren Cd en Pb voor respectievelijk 25% en 67% als neutrale carbonaten in oplossing aanwezig. De procentuele bijdrage van organisch gebonden metalen was zeer gering.

De toevoeging van slib kan daarnaast in beginsel het gehalte aan zware metalen in oplossing beïnvloeden door een verandering van de ionensterkte <sup>69,86</sup>.

Op den duur zal de initiële stijging van de gehalten in de bodemoplossing voor het overgrote deel teniet worden gedaan via binding van de metalen aan organisch materiaal en andere vaste fasen in de bodem (zie § 5.3). De bodemeigenschappen (vooral pH, CEC, organischestofgehalte, carbonaten,  $\text{Fe} + \text{Mn}$  (hydr)oxyden bepalen uiteindelijk in welke mate metalen beschikbaar zijn voor de plant. De resultaten van de proef van Kiekens en Cottenie (zie figuur 13) <sup>107</sup> illustreren dit.

Bij deze proef werd een viertal produkten aan een zandbodem in de omgeving van een metaalverwerkend bedrijf toegevoegd. Na verloop van tijd werd het gehalte aan Zn, Cu, Cd en Pb in het gewas (koren) bepaald. Door de toevoeging van klei, waardoor overigens de pH ook met 2 eenheden steeg, daalde het gehalte in het gewas het sterkst. Deze proef toont aan hoe sterk de opname door het gewas wordt beïnvloed door de bodem-pH. Deze parameter heeft een grote invloed op de gehalten aan metalen in de bodemoplossing <sup>41,97,126,186,197</sup>. Het toevoegen van kalk aan de bodem verlaagt het gehalte aan zware

metalen in het gewas <sup>16</sup>. Hansen <sup>86</sup> concludeerde dat de opname van Cd met 20 - 40% daalde door een pH-verhoging met een halve eenheid.



Figuur 13. De invloed van diverse bodembehandelingen op het relatieve zware metalen-gehalte in het gewas <sup>107</sup>.

I : onbehandelde grond

II t/m V : toevoeging van respectievelijk een kationen-  
uitwisselaar, erwtstro, kalk en zware klei.

## 6.2 DE INVLOED VAN DE PLANTENSOORT EN VAN DE GROEIOMSTANDIGHEDEN

Zware metalen worden niet in gelijke mate door gewassen opgenomen. De belangrijkste plant-variabele factoren zijn hierbij:

### - De plantensoort.

Sommige planten nemen veel meer metalen op dan andere soorten. Dit hangt vooral samen met de grootte van de sapstroom door de plant. De hoogste metalen-gehalten zijn aanwezig in de soorten met de sterkste verdamping, in casu planten met een relatief groot bladoppervlak (sla, spinazie, enz.) <sup>41,170</sup>.

Het is opvallend dat bij tweezaadlobbige soorten veel sneller sprake is van een phytotoxische werking dan bij eenzaadlobbige <sup>78</sup>. Ook de bewortelingsdiepte speelt een rol <sup>194</sup>.

- Het gedeelte van de plant. Hiervoor geldt:  
 $\text{concentratie}_{\text{blad}} > \text{concentratie}_{\text{stengel}} > \text{concentratie}_{\text{zaden}}$ <sup>34</sup>. Dit is een gevolg van het feit dat de metaalionen in het algemeen sterker zijn gebonden aan eiwitten dan aan polysacchariden.
- De leeftijd van de plant.

In jonge planten zijn de hoogste gehalten aan zware metalen aanwezig.

Deze factoren leiden tot forse verschillen in zware metalen-gehalten in (onderdelen van) planten (zie figuur 14 in § 7.1).

Daarnaast hebben ook de proef- en groeiomstandigheden grote invloed. Toevoeging van de metalen in de vorm van zouten aan de bodem leidt systematisch tot veel hogere gehalten in de plant dan toevoeging van metalen gebonden aan zuiveringsslib<sup>2, 38, 42</sup>. Bij groei in kassen neemt de plant meer op dan wanneer het gewas in "de koude grond" wordt gekweekt (sterkere verdamping in een kas)<sup>115</sup>. In droge perioden stijgt de concentratie van metalen in de bodemoplossing, waardoor de plant in beginsel meer op zal nemen<sup>197</sup>. Dit wordt echter tegengegaan door de geringere sapstroom door de plant.

### 6.3 DE RELATIE TUSSEN HET GEHALTE AAN ZWARE METALEN IN DE GROND EN DE CONCENTRATIE IN HET GEWAS

In het algemeen geldt dat er een bepaalde samenhang bestaat tussen de concentratie van een bepaalde component in de bodem en de concentratie hiervan in het gewas. Het probleem is echter, dat niet goed kan worden aangegeven wat deze samenhang is. Er is in de loop der jaren bijzonder veel onderzoek uitgevoerd om meer inzicht over deze samenhang te verkrijgen. Het probleem om vast te stellen hoeveel van een bepaalde component uit de grond beschikbaar is voor opname door het gewas heeft geresulteerd in vele duizenden publikaties. Lepper<sup>121</sup> stelt terecht dat het aantal publikaties wellicht geringer geweest zou zijn, indien duidelijk inzicht zou bestaan in de wijze waarop planten voedingsstoffen losweken van en opnemen uit de bodem. Het probleem wordt er niet eenvoudiger op wanneer slib aan de grond wordt toegevoegd. Het beperkte inzicht dat bestaat over de wijze waarop de plant de metalen opneemt, al of niet in relatie tot fysisch-chemische bodemprocessen, maakt het niet eenvoudig te voorspellen welk extractiemiddel de beste



perspectieven biedt bij de studie van plantrelevante ontsluitingsmethoden. Het is dan ook niet verwonderlijk dat voor het onderscheid van de vormen, waarin de metalen in het slib/grond systeem voorkomen, verschillende extractiemiddelen worden genoemd. Hierop zal in het laatste hoofdstuk worden ingegaan.

## 7 CHEMISCH ONDERZOEK AAN SLIB/GROND EN LANDBOUWKUNDIGE BETEKENIS

In dit hoofdstuk is een groot aantal onderzoeken vermeld, waarbij sprake is van een duidelijke koppeling tussen het chemische onderzoek aan slib/grond (harde of zachte ontsluitingsmethoden) en een landbouwkundige betekenis (opname door gewas).

In paragraaf 7.1 worden enkelvoudige studies weergegeven, hetgeen inhoudt dat met slechts één ontsluitingsmethode is gewerkt. De keuze van de gebruikte ontsluitingsmethode is dan veelal gebaseerd op gunstige resultaten van andere onderzoeken, zodat men afziet van het gebruik van meerdere ontsluitingsmethoden. In paragraaf 7.2 worden vergelijkende studies aan de orde gesteld. Hierbij is de vraagstelling welke ontsluitingsmethode de beste correlatie geeft met de opname door het gewas.

### 7.1 ENKELVOUDIG ONDERZOEK

In tabel 36 is een aantal studies samengebracht waarbij een landbouwkundige relevantie van harde en zachte ontsluitingsmethoden is aangetoond. Zij worden achtereenvolgens besproken.

Tabel 36. Enkelvoudig chemisch onderzoek aan slib/grond met landbouwkundige betekenis

uitgangsmateriaal	metaal	gewas	metaalbepaling in slib/grond	opmerkingen	bron		
					land	jaar	lit.
slib (thermisch geconditioneerd)/grond	42 elementen	bonen, kool, peen, uien, aardappelen, gierst, tomaten	- totaal (verassen) - niet destructief (neutronen activiteitsanalyse)	- invloed op opbrengst afhankelijk van het gewas - opname afhankelijk van het metaal	USA	1976	67
slib (uitgegist) /grond	Zn, Cd, Pb	algemeen	- totaal (verassen)	invloed zware metalen op bodemprocessen als nitrificatie	USA	1977	198
havenslibben en rivierkleigronden	Cd, Cr, Cu, Zn, Hg, Pb, Ni, Fe, Mn	aardappelen, wortelen, radijs, ui, sla, raaigras, zomertarwe, stamslabonen	- totaal	- alleen bij Cd en Zn een zeker verband (matig) - bij andere metalen alleen in incidentele gevallen	NED	1977	49
uitgegist primair slib en actief-slib/grond met en zonder kalk	Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe	sla, bieten	1N HNO <sub>3</sub>	geen duidelijk correlatie met opname door gewas; veel andere factoren spelen een rol	CAN	1976	103
uitgegist secundair slib/grond	Cd, Cu, Pb, Zn	rogge	1N HCl	opname afhankelijk van slijdosering en leeftijd van het gewas	USA	1977	118
slib/grond, compost/grond	Cd, Cu, Cr, Zn, Pb, Ni	mais	0,5N HCl	- vergelijkend onderzoek met compost en metaal zouten - alleen correlatie met Cd	USA	1975	73
uitgegist slib/grond	Cd, Zn	mais	0,1N HCl	pH speelt grote rol bij opname door gewas	USA	1975	104
grond	Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr	sla, radijs, bloemkool, aardappelen, peen, spruiten, tomaten, bonen	0,5M HAc	irrigatie van effluent en slibafzet gedurende tientallen jaren tot 1964	ENG	1975	147

Tabel 36. Enkelvoudig chemisch onderzoek aan slib/grond met landbouwkundige betekenis (vervolg)

Uitgangsmateriaal	Metalen	gewas	met welke methode slib/grond	opmerkingen	bron		
					land	jaar	nr.
uitgezuurd slib/grond	Cd, Pb	gewassen	EDTA-HCl	oplossing van gemiddeld aantal op opname zware metalen door gewas	USA	1978	101
uitgezuurd slib/grond	Cd, Pb, Ni	algemeen	Zn, Ni - 0,5M HA Cd - 0,05M NH <sub>4</sub> EDTA	specifiek extractiemiddel voor de metalen	Engl.	1977	196
slib/grond diversen	Zn, Ni	algemeen	Zn-0,1N HCl Ni-0,5N HAc	review artikel	USA	1975	27
uitgezuurd slib/grond (8 soorten)	Cd	soort, velden	slib extract	relatie tussen Cd-gehalte in slib en Cd-gehalte in gewas en relatie met Cd-gehalte in oppervlaktewater-extract	USA	1978	127
60 zand- en kleigronden	Cd, Pb, Hg, As	groot aantal gewassen	totaal bepaling	incidenteel relatie tussen gehalte in grond en gehalte in gewas	Sed	1981-1984	98

### 7.1.1 Harde ontsluitingsmethoden

In een uitgebreid onderzoek is de opname van 42 elementen door een 7-tal gewassen (bonen, kool, peen, uien, aardappelen, gierst en tomaten) bestudeerd met behulp van potproeven met een slib/grond mengsel <sup>67</sup>.

- Uitgangsmateriaal:
- thermisch geconditioneerd slib
  - fijne zandige leemgrond (pH 5,3)  
gewichtsverhouding (1 : 10)
  - dit mengsel komt overeen met een éénmalige  
slibgift van 100 ton droge stof per hectare
  - controle mengsel van turf en grond (1 : 10).

Enkele metaalgehaltenes (ppm) in uitgangsmateriaal

	Cd	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
grond	0,1	47	0,1	278	17	13	180
slib	112	647	4,5	254	136	233	1945
turf	0,01	0,5	0,1	4,3	0,1	0,3	2,3

### Resultaten

In vergelijking tot de controleproeven blijkt dat de Cd-, Ni- en Se-gehaltenes in elk gewas hoger zijn als de gewassen worden gekweekt op slib/grond. In tenminste 3 gewassen worden in de eetbare delen hogere gehaltenes gevonden van B, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Se en Zn. Enkele resultaten zijn opgenomen in het bovenstaande overzicht.

In vergelijking tot de resultaten bij de controleproeven nam de opbrengst van de gewassen, met uitzondering van kool en tomaten, toe als gevolg van de slibdosering.

metaalgehalte in eetbare delen (ppm)	kool, 1e jaar		kool, 2e jaar		gerst		vriem	
	con- trole	slib	con- trole	slib	con- trole	slib	con- trole	slib
Cd	0,2	37,5	0,3	3,7	0,2	24,5	0,6	9,2
Cu	3,0	2,9	0,6	1,8	2,4	2,6	3,4	1,2
Mn	183	879	258	345	720	957	171	193
Ni	1,9	19,0	2,1	3,3	1,4	1,9	2,2	3,0
Zn	68	1086	204	1640	290	491	288	174

Gesteld wordt dat het moeilijk is te voorspellen in welke mate elementen, waaronder zware metalen, door de gewassen zullen worden opgenomen. Daarom wordt gepleit voor plantgerichte studies waarbij het gedrag van verschillende gewassen wordt onderzocht ten aanzien van de opname van een groot aantal zware metalen. Om tot een veilig gebruik van slib in de landbouw te komen wordt tevens aanbevolen ook dieren te voeden met gewassen en hun weefsels te onderzoeken.

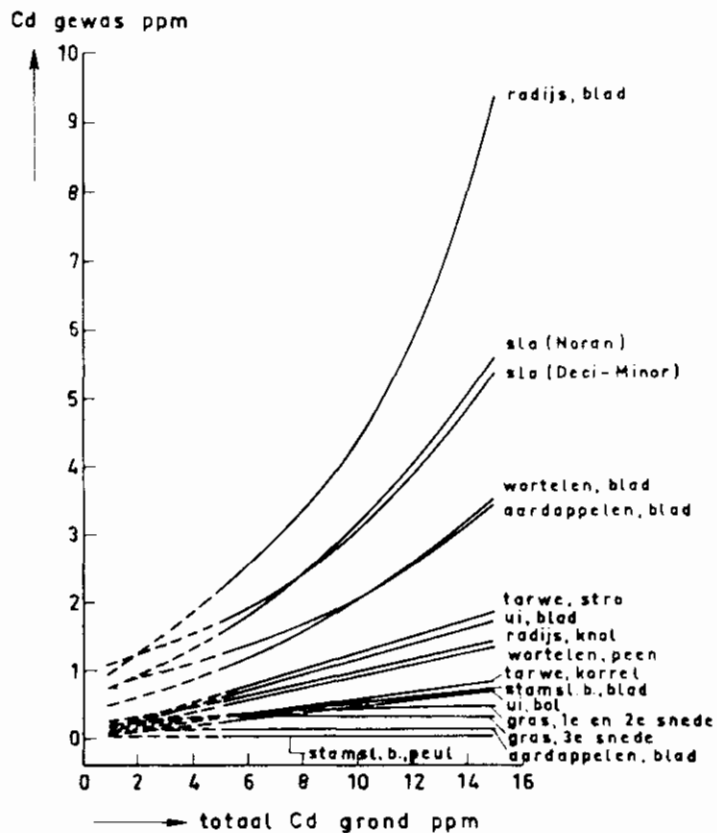
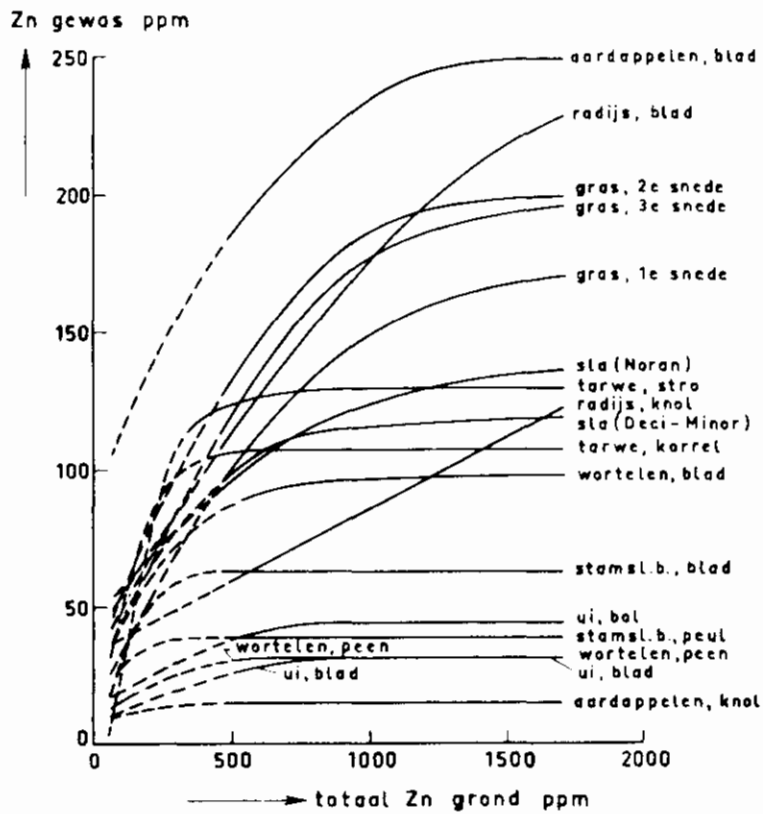
De invloed van zware metalen op belangrijke bodemprocessen, zoals de nitrificatie en denitrificatie, is een onderwerp van studie<sup>198</sup>. Er wordt vermeld dat een Zn-gehalte van 100 - 1000 ppm de nitrificatie tijdelijk onderdrukt en dat 1000 - 10.000 ppm Zn in het slib/grond systeem de nitrificatie blijvend kan verstoren.

De gewassen kunnen zowel  $\text{NH}_4^+$  als  $\text{NO}_3^-$  opnemen en verwerken.

Bij  $\text{pH} > 6$  daalt de  $\text{NH}_4^+$ -concentratie en stijgt de concentratie van  $\text{NH}_3$ . Het  $\text{NH}_3$  wordt snel opgenomen en is sterk toxisch<sup>4</sup>.

In nota 42 van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid<sup>19</sup> worden potproeven vermeld die voor een groot aantal gewassen zijn uitgevoerd met havenslibgronden en rivierkleigronden.

Het blijkt dat alleen bij Zn en Cd van een zekere samenhang tussen de totaalgehalten in grond en gewas kan worden gesproken (zie figuur 14). Bij de andere metalen werd een dergelijke samenhang alleen in incidentele gevallen (bij radijs en gras voor Cu, Pb en Ni) gevonden.



Figuur 14. Verband tussen het gehalte aan totaal Zn en Cd in havenslib- en rivierkleigronden en de Zn- en Cd-gehaltenes van daarop verbouwde gewassen <sup>49</sup>.

Te velde bemonsterde gewassen (aardappelen, gras, tarwe) vertoonden een redelijke overeenstemming met de gewassen van de potproef ten aanzien van hun chemische samenstelling; systematische verschillen zijn niet gevonden.

#### 7.1.2 Zachte ontsluitingsmethoden

Zowel uitgegist primair slib als gedroogd actiefslib zijn gebruikt voor gewas-studies met grond waaraan wel en geen kalk is toegevoegd (pH 6 resp. 5,6) <sup>103</sup>.

In potproeven is het effect van slibdosering in hoeveelheden van 0,5, 10, 25 en 100 g/kg droge grond bestudeerd op de kwaliteit en de groei van sla en bieten. In slib- en grondmonsters zijn de zware metalen bepaald na extractie met 1 N HNO<sub>3</sub>, terwijl het plantenmateriaal hiertoe is gedestruëerd met een mengsel van HNO<sub>3</sub> en HClO<sub>4</sub>.

Het blijkt dat de concentraties van Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn en Fe in sla en bieten niet op eenvoudige wijze (alleen) afhankelijk zijn van de hoeveelheid en de aard van de metalen die alleen in de slibben aanwezig zijn. De opname door de gewassen is ondermeer afhankelijk van het uitgangsmateriaal (slib), de slibdosering en het al of niet bekalken (pH).

De invloed van de incubatie, dit is de tijd tussen het mengen van slib en grond en het zaaien, op de opbrengst en de opname van zware metalen door rogge is recent bestudeerd <sup>118</sup>. Hiertoe is uitgegaan van uitgegist secundair slib dat bij potproeven is toegevoegd aan een zandige leemgrond op basis van 0 tot 10% droog gewicht.

In het slib/grondmengsel zijn Cd, Cu, Pb en Zn bepaald na extractie met 1 M HCl. Het gewas is gedestruëerd met geconcentreerd HNO<sub>3</sub>. Er zijn verschillen in opbrengst waargenomen, die in verband staan met de ontkieming en de daaropvolgende groei. Zo blijkt dat de ontkieming slecht is (< 50%), wanneer 10% slib wordt toegevoegd zonder dat incubatie plaatsvindt. De groei neemt af bij toenemende slibdoseringen behalve bij slib/grond/kalkmengsels na incubatie. De opname van zware metalen door rogge neemt toe met de slibdosering en met de leeftijd van de plant en wel in volgorde:

Zn > Cd > Pb ≈ Cu.

Na toevoeging van kalk neemt de opname van zware metalen af in de volgorde Zn > Cd > Pb > Cu. Incubatie vermindert de opname van Pb en Cu aanzienlijk,



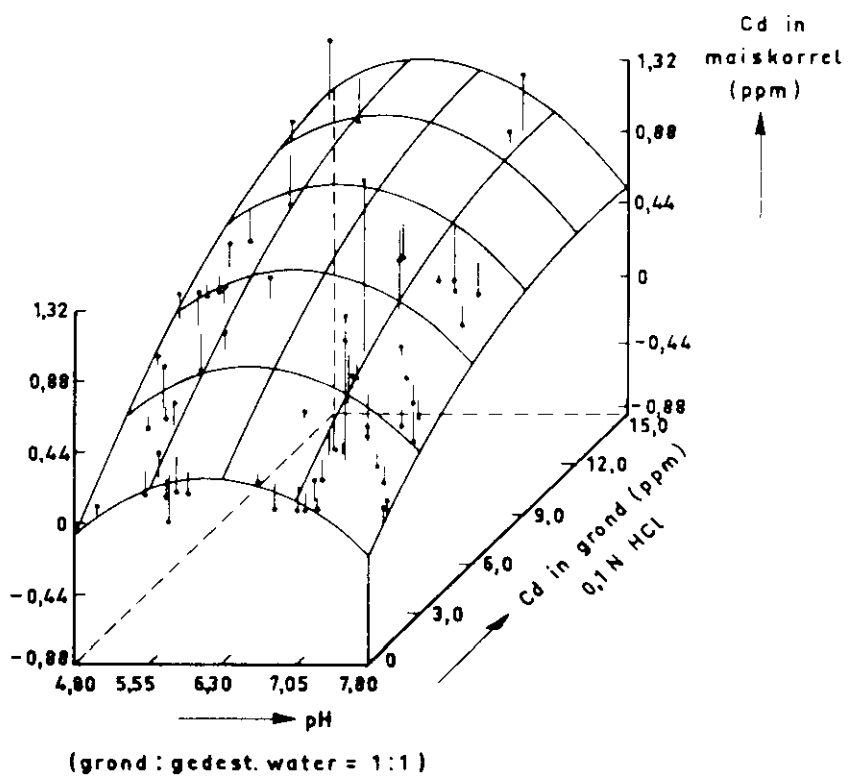
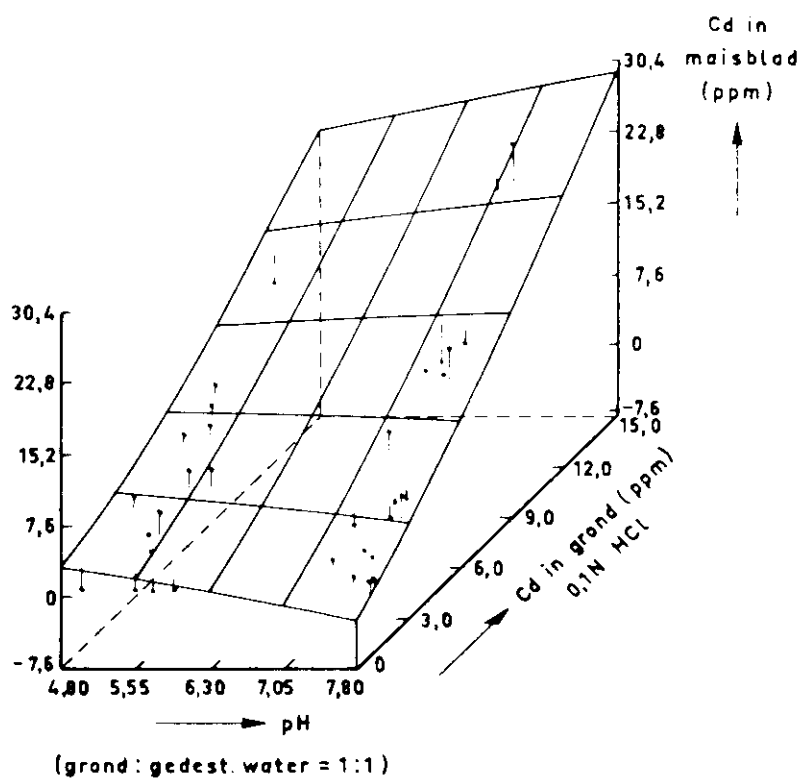
maar doet de opname van Cd en Zn stijgen. De complexvorming van zware metalen met organisch materiaal blijkt het sterkst bij Cu gevolgd door Pb, Zn en Cd.

De invloed van de slibdosering op het ontkiemen van gerst- en roggezaad is bestudeerd <sup>200</sup>. Het blijkt dat in het algemeen de ontkieming niet afneemt maar wel vertraagd tot stand komt. Overigens is dit verschijnsel afhankelijk van de slibgift en het type slib. Als mogelijke verklaring voor dit verschijnsel wordt anaërobie vermeld.

Bij experimenten met compost en slib gemengd met grond <sup>73</sup> is weinig of geen correlatie vastgesteld, tussen de opname door maïs en bonen en de gehalten van zware metalen (Pb, Ni, Cr en Zn) die zijn bepaald na extractie van de grond met 0,5 N HCl. Alleen Cd vormt hierop een uitzondering. Extractie van slib/ grond of compost/grond leverde bijvoorbeeld voor Zn geen verschillen op, maar de gehalten aan Zn in het gewas waren altijd hoger voor slib/grond dan bij compost/grond. Onderzoek naar meer relevante extractiemiddelen wordt bepleit.

De opname van Cd en Zn door maïs na toediening van uitgegist slib aan grond blijkt goed te correleren met de pH van het slib/grondmengsel en de hoeveelheid Cd en Zn die door 0,1 N HCl uit dit mengsel kan worden geëxtraheerd <sup>104</sup>. Enkele resultaten zijn opgenomen in figuur 15. Met een stijgende slibgift neemt het gehalte aan Cd en Zn zowel in de grond als in het gewas toe. Het Cd-gehalte in het blad is niet sterk afhankelijk van de pH in de grond, maar het Cd-gehalte in de maïskorrel neemt af bij pH-waarden boven en beneden 6. Beneden pH 6,3 neemt het Zn-gehalte in het blad sterk toe, maar boven pH 7 is een toename van Zn afwezig ondanks de beschikbaarheid van Zn voor het gewas. Het hoogste Cd-gehalte in de maïskorrel is in deze studie 1 ppm, hetgeen overeenkomt met 15 ppm Cd in de grond (0,1 N HCl).

Een uitgebreid onderzoek naar de gehalten van zware metalen (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd en Cr) in de grond van een buiten bedrijf gestelde "sewage farm" waar zowel irrigatie van effluent als afzet van slib gedurende enkele tientallen jaren tot 1964 plaatsvond, is beschreven in de literatuur <sup>147</sup>. Analyses zijn verricht in grondmonsters die tot 1,80 m diep zijn gestoken, terwijl tevens gewasonderzoek is uitgevoerd op diverse plaatsen in dat betreffende gebied.



Figuur 15. Cadmiumgehalte in blad en korrel van maïs als functie van de pH van de grond en het cadmiumgehalte in het 0,1 N HCl extract van grond <sup>104</sup>.

Het beschikbare ("available") metaalgehalte in de grond is bepaald na extractie met 0,5 M azijnzuur. Het totaalgehalte aan metalen in grond en gewas is bepaald na verassen en het opnemen van het residu in 5 N HCl. Uit de veelheid aan gegevens is een selectie opgenomen in het overzicht (zie tabel 37).

Voor Zn, Cu, Pb en Cr geldt dat deze metalen in aanzienlijk hogere gehalten voorkomen in de bovenste laag (0,6 cm) van de grond dan in de diepere lagen. Bij Ni en Cd is er sprake van een grote mobiliteit, hetgeen blijkt uit een vlak concentratieprofiel. De conclusies over de gewasexperimenten zijn vaag. Er is een 10-tal gewassen onderzocht. Alleen bij sla en radijs wordt een duidelijk verhoogd gehalte aan Zn waargenomen, indien het Zn-gehalte in de grond toeneemt.

Bij de ontwatering van slib met zeefbandpersen, vacuümfilters en centrifuges worden polymere conditioneringsmiddelen toegepast. De invloed van de aanwezigheid van een kationogene flocculant op de opname van Cd en Zn door tomaten is onderzocht <sup>203</sup>.

Tomatenplanten zijn gekweekt bij potproeven, uitgaande van een grondmengsel van zandige leemgrond (pH 6,3), turf en zand (1 : 1 : 1), waaraan vloeibaar uitgegist slib met en zonder flocculant was toegevoegd. De gehalten van zware metalen zijn in het gewas bepaald met natte destructie, terwijl het slib/grondmengsel hiertoe is geëxtraheerd met het sterk complexerende extractiemiddel DTPA-TEA. Uit het onderzoek blijkt dat een kationogene flocculant, toegevoegd aan uitgegist slib, de opname van Cd door tomaten vergroot en de opname van Zn niet beïnvloedt.

Deze observatie geldt tot 6 weken na de start van het onderzoek. Tijdens de latere fasen in de groei blijkt er echter geen verschil meer te bestaan in de Cd-gehalten in planten die zijn gekweekt op de slib/grondmengsels met en zonder flocculant. Waarschijnlijk is de afbraak van het flocculant hiervoor verantwoordelijk <sup>203</sup>.

Specifieke extractiemiddelen worden vermeld voor verschillende zware metalen <sup>196</sup>. Op basis van langdurige ervaring wordt gesteld dat extractie van zware metalen uitgevoerd met azijnzuur en EDTA een redelijke indicatie geeft voor de opname door de plant.

Zo wordt voor de extractie van Zn en Ni 0,5 M HAc en voor Cu 0,05 M EDTA gebruikt. Andere onderzoekers <sup>27</sup> vermelden voor Zn als beste extractiemiddel 0,1 N HCl, terwijl ook 0,2 N HCl wordt gebruikt <sup>8</sup>.

Tabel 37. Gemiddelde gehalten aan metalen als functie van de diepte <sup>147</sup>

diepte (m)	Zn		Cu		Ni		Pb		Cd		Cr	
	totaal	0,5 M HAC	totaal	0,5 M HAC	totaal	0,5 M HAC	totaal	0,5 M HAC	totaal	0,5 M HAC	totaal	0,5 M HAC
0	244	92	54	10	93	15	255	7	4	1,3	245	0
0,6	79	10	36	4	103	13	45	4	2	0,6	87	3
1,2	67	10	42	4	115	24	40	9	4	1,3	44	3
1,8	77	8	39	5	127	27	45	8	4	1,3	50	3

Het is duidelijk dat er grote behoefte bestaat aan het vergroten van inzicht in de voornaamste factoren die een rol spelen bij de opname van zware metalen door het gewas. Vergroting van inzicht vereist een brede proefopzet en een verantwoorde statistische verwerking van de resultaten. Een voorbeeld hiervan wordt hierna besproken.

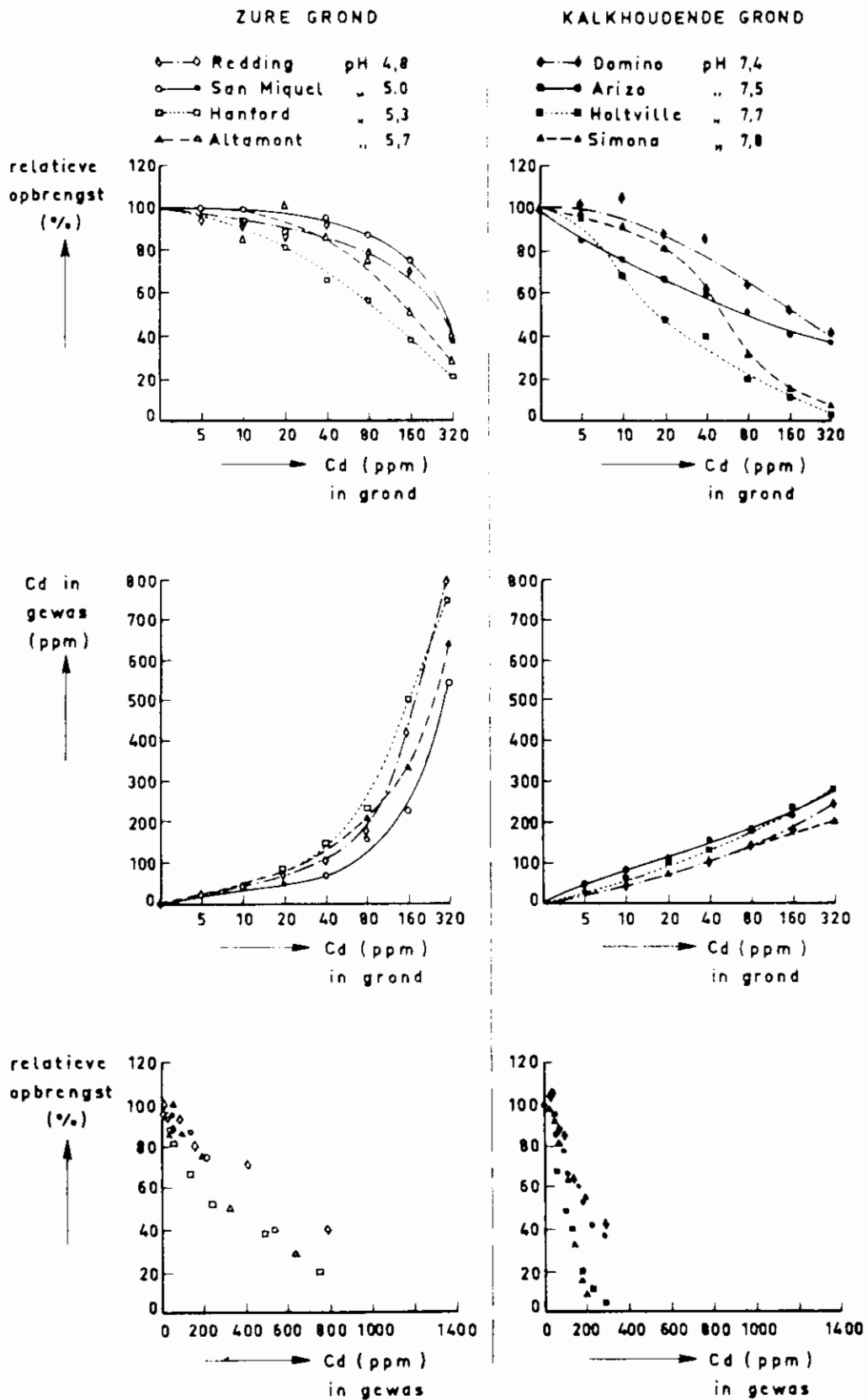
Een uitgebreide studie over de opname van Cd door sla en bieten, die zijn gekweekt op 8 verschillende grondsoorten (pH 4,8 tot 7,8), is beschreven <sup>127</sup>. Aan de gronden is 1% slib toegevoegd, alsmede een variërende hoeveelheid CdSO<sub>4</sub>. De concentratie van Cd in het slib/grondmengsel besloeg het gebied van 0,1 tot 320 ppm. Het onderzoek is uitgevoerd met potproeven. De resultaten zijn eveneens uitgebreid statistisch verwerkt, waarbij de volgende parameters zijn gehanteerd: pH, kationogene uitwisselingscapaciteit CEC, % CaCO<sub>3</sub>, % organische koolstof, % zand-klei-silt, Cd-gehalte (totaal en extraheerbaar met water resp. DTPA - TEA).

In figuur 16 zijn enkele relevante resultaten van het onderzoek aan sla samengebracht. Zij betreffen het effect van het Cd-gehalte in de grond op de opbrengst en het gehalte aan Cd in het gewas. De statistische verwerking van de opbrengsten (Y) levert het volgende beeld voor sla op:

Regressie-vergelijkingen van de relatie tussen grond-eigenschappen en de opbrengst (g/pot)

$Y = 9,80 - 0,02 \text{ Cd (toegevoegd)}$	$r = 0,455$
$Y = 7,46 - 0,02 \text{ Cd (toegevoegd)} + 1,4\%$ organische koolstof	$r = 0,615$
$Y = 8,58 - 0,02 \text{ Cd (toegevoegd)} + 1,55\%$ organische koolstof - 0,08% klei	$r = 0,683$
$Y = 5,66 - 0,02 \text{ Cd (toegevoegd)} + 3,4\%$ organische koolstof - 0,14% klei + 1,93 pH	$r = 0,847$

Het blijkt dat, naarmate er meer grondparameters worden betrokken, de nauwkeurigheid van de regressie-vergelijkingen toeneemt (r = correlatiecoëfficiënt). Eveneens wordt aangetoond dat het phyto-toxische effect van Cd afneemt naarmate de pH en het gehalte aan organisch materiaal toeneemt.



Figuur 16. Invloed van het Cd-gehalte in de grond op de opbrengst en het Cd-gehalte van sla <sup>127</sup>.

De multiple regressie-analyse van het gehalte aan Cd in sla heeft geleid tot het volgende resultaat. Van de acht variabelen heeft het Cd-waterextract de grootste invloed op het gehalte aan Cd in het gewas.

$$Y = 48,95 + 19,12 \text{ Cd (waterextract) ppm Cd} \quad r = 0,771$$

$$Y = 21,97 + 20,43 \text{ Cd (waterextract) ppm Cd} + 3,92 \text{ CEC} \quad r = 0,824$$

Indien de kationogene uitwisselingscapaciteit (CEC) wordt inbegrepen, neemt de nauwkeurigheid van de regressie-vergelijking toe.

Deze publikatie toont duidelijk aan dat de eigenschappen van de ontvangende grond een belangrijke rol spelen bij de opname van zware metalen door het gewas.

In deze studie is Cd in de vorm van  $\text{CdSO}_4$  toegevoegd, zodat de absolute vertaalbaarheid van de uitkomsten naar de gangbare slibpraktijk moeilijk is. Het is wenselijk dat ook bij andere, wellicht meer op de praktijk gerichte, onderzoeken een dergelijke brede proefopzet alsmede statistische uitwerking van de resultaten wordt toegepast.

De opname van zware metalen door gewassen is op korte termijn gezien, dat wil zeggen over één of enige opbrengsten, steeds moeilijk te voorspellen. Evenzeer is er een leemte in kennis te bespeuren voor wat betreft het effect van slibdoseringen aan grond op langere termijn. In dit verband is de omvangrijke studie van Chaney interessant <sup>29</sup>. De studie betreft in hoofdzaak de opname van Cd door gewassen die zijn verbouwd op gronden waar minimaal 5 jaar slibafzet heeft plaatsgevonden en op vergelijkbare gronden waar geen slibafzet heeft plaatsgevonden. De gewassen vertoonden geen toename in Pb-gehalten. Met uitzondering van bieten is geen toename in Cu-gehalte vastgesteld, ofschoon een groot deel van het toegevoegde Cu extraheerbaar bleek met DTPA. Bij gebruik van slib met een hoog Ni-gehalte blijkt een toename van het Ni-gehalte in gewas alleen op te treden bij lage pH. Het toegevoegde Zn blijft opneembaar voor gewassen, ook indien de slibafzet reeds jaren is stopgezet. Hierbij speelt de pH een belangrijke rol. Dat geldt evenzeer voor Cd.

Bij de controlegronden is 0,05 - 0,15 ppm DTPA-Cd gevonden, bij de gronden waaraan slib is toegevoegd neemt het gehalte toe tot 0,5 - 25 ppm DTPA-Cd.

Als voorwaarden voor aanvaardbare slibdoseringen stelt Chaney dat het gehalte aan Cd  $\geq 1,5\%$  van het gehalte aan Zn, alsmede Cd  $\leq 25$  ppm moet zijn. Het ziet er naar uit dat een hoog Cd-gehalte en een hoge Cd/Zn-verhouding reeds bij lage slibgift een sterke toename van het Cd-gehalte in het gewas veroorzaken.

## 7.2 VERGELIJKENDE STUDIES

In tabel 38 is een 20-tal studies samengebracht waarbij een vergelijkend chemisch onderzoek is uitgevoerd. Het gehalte aan zware metalen is op verschillende wijze vastgesteld. Soms blijkt één van de bepalingsmethoden een betere aansluiting te geven met de opname door het gewas. Veelal is het beeld niet duidelijk. Wel kan in het algemeen worden gesteld dat, indien de gehalten aan zware metalen stijgen, op welke wijze dan ook bepaald, ook de opname door het gewas toeneemt.

Het begrip "beste correlatie met opname door het gewas" (zie tabel 38) moet dan ook voornamelijk worden uitgelegd als het resultaat van de statistische uitwerking van de gegevens.

### *Waterextract geeft het beste resultaat*

De redoxpotentiaal en de pH zijn belangrijke factoren bij de mobilisatie en immobilisatie van zware metalen in het bodemsysteem. In een studie naar de invloed van deze factoren op de opname van Cd en Pb door rijst blijkt dat de opname van beide metalen afneemt bij stijgende pH <sup>152</sup>. Bij toename van de redoxpotentiaal neemt het Cd-gehalte in de plant toe, terwijl het Pb-gehalte afneemt.

Pb blijkt in de plant veel minder mobiel dan Cd. Het gehalte aan Cd en Pb in het waterextract is significant gecorreleerd met de opname door de rijstplant.

Bij een onderzoek naar de beschikbaarheid van Mn voor de opname door haver en fresia's van een groot aantal grondmonsters is naar voren gekomen dat het gehalte aan Mn in de gewassen sterk afhangt van de pH van de grond. Het Mn-gehalte in het waterextract blijkt de beste correlatie te geven met het Mn-gehalte in beide gewassen <sup>155</sup>.



Tabel 38 . Vergelijkend chemisch onderzoek aan slib/grond met landbouwkundige betekenissen

Uitgangsmateriaal	Metaal	Gewas	Metaalbepalingen in slib/grond	Beste correlatie met opname door gewas	Opmerkingen	Bron		
						Land	jaar	lit.
grond	Pb, Cd	rijst	-totaal -H <sub>2</sub> O	-H <sub>2</sub> O	invloed pH en redoxpotentiaal op opname Cd en Pb	USA	1977	152
grond	Mn	haver Tresia's	-NaAc/HAc pH 4,8 -idem + 0,2 % hv-dioxylammoniumchloride -H <sub>2</sub> O	-H <sub>2</sub> O	102 monsters onderzocht	NED	1978	155
uitgegist slib/grond ( 4 soorten )	Cd	maïs	-totaal -H <sub>2</sub> O -DTPA -HNO <sub>3</sub> 4 N	-DTPA	toevoeging van Cd-zout aan slib/grond	USA	1977	176
slib/grond	Cd	maïs	-H <sub>2</sub> O -DTPA	-DTPA	toevoeging van Cd-zout aan slib/grond	USA	1978	177
grond	Cd, Pb, Zn	radijs	-totaal -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -EDTA	-EDTA	opname afhankelijk van metaal	ENG	1975	39
uitgegist slib/grond ( 3 soorten )	Zn, Cu, Mn, Cd, Ni, Cr	keolraap P.La	-totaal -EDTA 0,05 N -Na <sub>2</sub> EDTA 0,01 M + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M pH 8,6 -HCl 0,1 N pH 1	-EDTA	matige correlatie voor opname van Cd, Ni, Zn	DEU	1978	128
grond	Zn	haver Tresia's	-NH <sub>4</sub> Ac 1 N pH 7 -Na <sub>2</sub> EDTA 0,02 M pH 7 -Na <sub>2</sub> EDTA 0,01 M + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M pH 8,6 -HCl 0,1 N pH 1	-EDTA	102 monsters onderzocht. pH speelt belangrijke rol	NED	1978	154
grond (30)	Cd	radijs sla	-NH <sub>4</sub> Ac 1 N -HCl 1 N -HNO <sub>3</sub> 1 N	-NH <sub>4</sub> Ac	toevoeging van Cd-zout	CAN	1977	101
slib/grond	Cd	sla	-totaal -NH <sub>4</sub> Ac	-NH <sub>4</sub> Ac	overzichtsartikel	ENG	1978	199
grond (29)	Pb	haver, sla	-NH <sub>4</sub> Ac 1 N -HNO <sub>3</sub> 1 N; 0,5N; 0,25 N; 0,1 N; 0,01 N -totaal	-NH <sub>4</sub> Ac en 0,01 N HNO <sub>3</sub> ( sla ) -1N HNO <sub>3</sub> ( haver)	beste correlatie af-hankelijk van de plant	CAN	1972	102

#### *Complexvormend extractiemiddel geeft het beste resultaat*

De opname van Cd door maïs in verschillende slib/grondsystemen, waaraan Cd-zout is toegevoegd, blijkt in goede relatie te staan met het gehalte aan Cd in het DTPA-extract (correlatiecoëfficiënt 0,96) <sup>176</sup>.

Een overeenkomstig resultaat komt voort uit een studie waarin tevens de invloed van de pH en de incubatietijd op de opname van Cd door maïs is onderzocht <sup>177</sup>. Extractie van Cd, Zn en Pb uit sterk verontreinigde grond met EDTA geeft een goede indicatie van de opname van deze metalen door radijs <sup>39</sup>.

Koolraap en sla zijn gebruikt bij de studie naar de opname van zware metalen uit slib/grondmengsels, na een éénmalige slibgift van 0 - 40 vol.% <sup>128</sup>. Met toenemende slibgift stijgt het gehalte aan EDTA-oplosbare fractie van Zn, Fe, Cu, Ni, Cd en Pb. Met stijgende slibgift neemt ook het gehalte van Zn, Cd, Ni, Cu en Mn in het gewas toe. De maximale waarden liggen ongeveer 20 x hoger dan bij de controleproef (0 vol.% slib). Pb en Cr worden in de gebruikte gewassen niet geaccumuleerd. Er is een matige correlatie tussen de EDTA-oplosbare fractie van de metalen Cu, Ni, Zn in de grond en de opname door het gewas (correlatiecoëfficiënt  $r = 0,6$ ).

#### *Ammoniumacetaat geeft het beste resultaat*

In een aantal onderzoeken wordt gevonden dat extractie van slib/grond met  $\text{NH}_4\text{Ac}$  een goed beeld geeft van de opname van zware metalen door gewassen. In een uitgebreide studie van de opname van Zn uit een groot aantal grondmonsters door haver en fresia's blijkt extractie met 1 N  $\text{NH}_4\text{Ac}$  bij pH 7 de beste correlatie te geven met het Zn-gehalte in de gewassen <sup>154</sup>. Tevens blijkt dat pH, organischestof- en kleigehalte factoren van belang zijn. Bij een vergelijkend onderzoek naar de opname van Cd door sla en radijs, in relatie tot de gehalten aan Cd in diverse extractiemiddelen, blijkt  $\text{NH}_4\text{Ac}$  de beste correlatie te geven <sup>101</sup>. Ook in deze studie komt naar voren dat de opname van Cd door het gewas afneemt bij stijgende pH en toenemend gehalte aan organische stof. Overeenkomstige bevindingen zijn weergegeven voor de opname van Cd door diverse soorten sla <sup>199</sup> (correlatiecoëfficiënt  $r = > 0,80$ ).

De opname van Pb door sla en haver uit een groot aantal verontreinigde gronden, is aan de orde gesteld <sup>102</sup>. Uit het onderzoek blijkt dat de opname van Pb door sla goed is gecorreleerd met de 1 N  $\text{HNO}_3$ -oplosbare fractie.

De milde extractie met 0,01 N  $\text{HNO}_3$  en 1 N  $\text{HN}_4\text{Ac}$  geeft een goede indicatie van de opname van Pb door de bladeren en wortels van haver. Ook andere eigenschappen van de grond, met name de zuurgraad, zijn van groot belang. De beschikbaarheid van Pb blijkt gerelateerd te zijn aan de pH en het Al-en Ni-gehalte, terwijl geen invloed van het gehalte aan organische stof is vastgesteld <sup>102</sup>.

Een andere benadering komt naar voren in een Canadese studie <sup>190</sup>. Hierin wordt het slib/grondmengsel centraal gesteld. Een aantal slibben is gemengd met zes typen grond en na incubatie geëxtraheerd met zeven extractiemiddelen. De extractiemiddelen zijn gekozen op basis van studies waarbij de relevantie voor de opname door gewas is vastgesteld. Het betreft 0,005 M DTPA; 0,5 M HAc; 0,05 M EDTA; 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , zuur ammoniumoxalaat, 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  en 0,02 M KCl. Bij een dergelijk breed opgezet onderzoek komt meer inzicht naar voren over de invloed van verschillende slib/grond-combinaties op de extraheerbaarheid van de diverse metalen. Toch wordt ook hier aanbevolen aanvullend gewasonderzoek toe te passen.

### Discussie

In de paragrafen 7.1 en 7.2 zijn veel gegevens en resultaten van onderzoeken samengebracht. Uiteraard kunnen nog meer bronnen worden vermeld. Toch is niet te verwachten dat de verkregen gezichtspunten ten aanzien van de zwaremetalenproblematiek in slib en gewas hierdoor zullen worden beïnvloed.

Het staat vast dat, indien zware metalen (in welke vorm dan ook, bijvoorbeeld via zuiveringsslib) aan grond worden toegevoegd, bij chemisch onderzoek (op welke wijze dan ook uitgevoerd) van grond, bodemvocht of gewas een toename van het gehalte aan zware metalen wordt aangetoond. De verdeling van de zware metalen over grond, bodemvocht en gewas hangt af van de fysisch-chemische c.q. biochemische eigenschappen van grond (al of niet gemengd met slib), type en aard van de metalen en het soort gewas, terwijl tevens factoren als temperatuur en neerslagoverschot een rol spelen. Bij het overschrijden van grenswaarden van gehalten aan zware metalen in het slib/grondsysteem treedt beïnvloeding van de opbrengst op. De grenswaarden zijn niet op eenvoudige wijze te relateren aan de totaalgehalten aan zware metalen, omdat

hierbij bodemeigenschappen zoals de pH en de kationogene uitwisselingscapaciteit een doorslaggevende rol vervullen.

Het blijkt dat onderzoeken die zijn opgezet op basis van vergelijkend chemisch onderzoek aan slib/grondsystemen met één of twee gewassen, meestal een extractiemethode opleveren die superieur is aan de andere. Deze resultaten in algemene zin vertalen is gevaarlijk.

Onderzoeken die algemeen zijn opgezet aan meerdere slib/grondsystemen en gewassen met één extractiemethode leiden veelal tot een koppeling van de gekozen ontsluitings- en extractiemethode met randvoorwaarden ten aanzien van typen metaal, gewas of deel van het gewas en grondparameters (pH, CEC, organische stof etc.).

Deze conclusies zijn sinds 1979 door diverse andere onderzoeken bevestigd 23,70,197.

## 8 REFERENTIES

1. Adams, T.M. and J.R. Sanders.  
Changes with time in zinc, copper and nickel concentrations in solutions displaced from two sludge-treated soils.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 447-450.
2. Alloway, B.J. and A.R. Tills.  
Speciation of metals in sludge amended soil in relation to potential plant uptake.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 404-411.
3. Andersson, A.  
Heavy metals in Swedish soils: On their retention, distribution and amounts. Swedish J. Agric. Res. 7, 1977, 7-20.
4. Andersson, A.  
The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius.  
Swedish J. Agric. Res. 7, 1977, 79-83.
5. Anderson, P.R. and Th.N. Christensen.  
Parameters controlling the distribution of Cd, Co, Ni and Zn in soils.  
Proceedings International Conference on:  
Heavy metals in the environment, Heidelberg, 1983, 1187-1190.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh.
6. Atkins, E.D. and J.R. Hawley.  
Sources of metals and metal levels in municipal wastewaters.  
Environmental Protection Service Canada, 1978, project no. 75-1-43.
7. Babich, H., R.J.E. Bewley and G. Stotzky.  
Application of the "ecological dose" concept to the impact of heavy metals on some microbe-mediated ecologic processes in soil.  
Arch. Environ. Contam. Toxicol., 12, 1983, 421-426.
8. Baerug, R. and J.H. Martinsen.  
The influence of sewage sludge on the content of heavy metals in potatoes and on tuber yield.  
Plant and Soil, 47, 1977, 407-418.
9. Baldwin, A., T.A. Brown, P.H.T. Beckett and G.E.P. Elliot.  
The forms of combination of Cu and Zn in digested sewage sludge.  
Water Research, 17, 1983, 1935-1944.
10. Barkay, T., S. Tripp and B.H. Olsen.  
The effect of sewage sludge application on cadmium resistance in soil bacterial populations.  
Proceedings International Conference on:  
Heavy metals in the environment, Heidelberg, 1983, 309-313.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh.
11. Baver, L.D., W.H. Gardner and W.R. Gardner.  
Soil physics. New York, John Wiley & Sons Inc., 1972.
12. Baxter, J.C., M. Aquiler and K. Brown.  
Heavy metals and persistent organics at a sewage sludge disposal site. J. Environ. Qual., 12, 1983, 311-316.
13. Beckett, P.H.T., E. Warr and P. Brindley.  
Changes in the extractabilities of the heavy metals in water-logged sludge-treated soils.  
Wat. Pollut. Control., 82, 1983, 107-113.

14. Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek.  
Schema meting metalen in diverse materialen. Oosterbeek, 1978.
15. Behel, D., Jr., et al.  
Assessment of heavy metal equilibria in sewage sludge treated soil. *J. Environ. Qual.*, 12, 1983, 181-186.
16. Berglund, S.  
Plant uptake of cadmium: Summary of Swedish investigations up to and including 1981.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). *Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge*. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 176-199.
17. Benbow, M.L. and J.C. Burridge.  
Persistence of metals in sewage sludge treated soils.  
In: l'Hermitte, P. and H. Ott (Eds.). *Processing and use of sewage sludge*. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 418-422.
18. Beyer, W.N., R.L. Chaney and B.M. Mulkern.  
Heavy metal concentrations in earthworms from soil amended with sewage sludge.  
*J. Environ. Qual.*, 11, 1982, 381-385.
19. Bloedel, W.J. and V.W. Meloche.  
Elementary quantitative analysis, 2nd edition.  
New York, Harper & Row, 1963.
20. Bloomfield, C. and G. Pruden.  
The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sewage sludge.  
*Environ. Pollut.* 8, 1975, 217-232.
21. Bortlisz, J.  
Probenvorbereitung für die anorganische Spurenanalyse bei Abwasseruntersuchungen.  
*Vom Wasser* 40, 1973, 1-17.
22. Brannon, J.A.  
Evaluation of dredged material pollution potential. Tech. Report DS-78-6. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station. Environ. Lab., 1978.
23. Broekema, J.W.  
Bodemverontreiniging en voedingsgewassen. Rapport van de afdeling milieu van de Provinciale Waterstaat in Zuid-Holland, 1985.
24. Brown, K.W. and J.C. Thomas.  
The movement of metals applied to soils in sewage effluent.  
*Water, Air and Soil Pollut.*, 19, 1983, 43-54.
25. Brown, M.J. and J.N. Lester.  
Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-I. Effects of metal concentration.  
*Water Research*, 16, 1982, 1539-1548.
26. Brown, M.J. and J.N. Lester.  
Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-II. Effects of mean cell retention time.  
*Water Research*, 16, 1982, 1549-1560.
27. Brown, R.E.  
Significance of trace metals and nitrates in sludge soils.  
*J. Water Poll. Control Fed.*, 47, 1975, 2863-2875.

28. Carlton-Smith, C.H. and R.D. Davis.  
An inter-laboratory comparison of metal determinations in sludge treated soils.  
Wat. Pollut. Control, 82, 1983, 544-556.
29. Chaney, R.L., S.B. Hornick and P.W. Simon.  
Heavy metal relationships during land utilization of sewage sludge in the Northeast.  
Proceedings of the 8th Annual Waste Management Conference, Cornell University, Rochester, New York, April 28-30, 1976  
"Land as a waste management alternative".
30. Chang, A.C., A.L. Page and F.T. Bingham.  
Re-utilization of municipal wastewater sludges - metals and nitrate.  
J. Water Poll. Control Fed., 53, 1981, 237-245.
31. Chardon, W.J.  
Mobiliteit van cadmium in de bodem.  
Reeks: Bodembescherming nr. 36. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.  
Staatsuitgeverij, 1984.
32. Cheng, M.H., J.W. Patterson and R.A. Minear.  
Heavy metals uptake by activated sludge.  
J. Water Poll. Control Fed., 47, 1975, 362-376.
33. Christensen, T.H. and J.C. Tjell.  
Interpretation of experimental results on cadmium crop uptake from sewage sludge amended soil.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.) Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 358-370.
34. Commission of the European Communities.  
Treatment and use of sewage sludge. Working Party 5: Environmental effects of sludge.  
Cost Project 68 Bis. Final report III. Technical Annexes, 1981.
35. Commission of the European Communities.  
Concerted action: Treatment and use of sewage sludge.  
Cost 68 bis. Final report, part III (Scientific report), 1981.
36. Coppola, S.  
Effects of heavy metals on soil microorganisms.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 233-243.
37. Cottenie, A. und L. Kiekens.  
Beweglichkeit von Schwermetallen in mit Schlamm angereicherten Böden.  
Korrespondenz Abwasser, 28, 1981, 206-210.
38. Cottenie, A., L. Kiekens and G. van Landschoot.  
Problems of the mobility and predictability of heavy metal uptake by plants.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 124-131.
39. Davies, B.E. and L.J. Roberts.  
Heavy metals in soils and radish in a mineralised limestone area of Wales, Great Britain.  
The Science of the Total Environment, 4, 1975, 249-261.

40. Davis, R.D.  
Environmental effects of sludge.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 466-468.
41. Davis, R.D.  
Crop uptake of metals (cadmium, lead, mercury, copper, nickel, zinc and chromium) from sludge-treated soil and its implications for soil fertility and for the human diet.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 349-357.
42. Davis, R.D.  
Sewage sludge utilisation on land: Recent developments in research on cadmium.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg, 1983, 330-337.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh.
43. Davis, R.D., J.H. Stark and C.H. Carlton-Smith.  
Cadmium in sludge-treated soil in relation to potential human dietary intake of cadmium.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 137-146.
44. Deevey, E.S. jr.,  
Mineral cycles.  
Scientific American, September 1970, 148-158.
45. Delfino, J.J. and R.E. Enderson.  
Comparative study outlines methods of analysis of total metal in sludge.  
Water and Sewage Works, 1978, reference number, R. 32-48.
46. Dhaese, A. en A. Cottenie.  
Contents of heavy metals in sludges and their environmental significance.  
European symposium on storage, use and elimination of sewage sludge.  
Cadarahe, 12-14.2.1979 (preprint).
47. Diez, Th.  
Problem der Landwirtschaftlichen Verwertung schwermetallkontaminierter Klärschlämme in Bayern.  
In: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm. Münchener Beiträge zur Gewässer-, Fischerei- und Flussbiologie. Band 34.  
A. Oldenbourg Verlag, München, 1982.
48. Doelman, P. en L. Haanstra.  
De invloed van zware metalen op de bodemmicroflora.  
Reeks: Bodembescherming nr. 20. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Staatstuitgeverij, 1983.
49. Driel, W. van, B.J. van Goor en K.W. Smilde.  
Nota 42. Zware metalen in havenslib en enkele daarop verbouwde gewassen. (Interimrapport, herziene versie van Nota 15.)  
Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.), 1977.
50. Driel, W. van.  
Zware metalen in zuiveringslib en in rivierslib.  
Landbouwkundig tijdschrift, 91, 1979, 177-182.



51. Driel, W. van en K.W. Smilde.  
Heavy metal contents of Dutch arable soils.  
Landwirtschaftliche Forschung Kongressband 1981, Sonderheft 38,  
1982, 305-313.
52. Driel, W. van, B.J. van Goor en D. Wiersma.  
Cadmium in nederlandse cultuurgronden.  
Bedrijfsontwikkeling, 14, 1983, 476-480.
53. Duvoort-van Engers, L.E.  
Enquête betreffende de produktie, bestemming en kwaliteit van  
zuiveringsslib in het jaar 1980.  
H<sub>2</sub>O, 16, 1983, 129-130.
54. Duvoort-van Engers, L.E.  
Zuiveringsslib, produktie, bestemming en kwaliteit 1976-1980.  
H<sub>2</sub>O, 16, 1983, 586-588.
55. Edelman, Th.  
Achtergrondgehalten van een aantal anorganische en organische  
stoffen in de bodem van Nederland; een eerste verkenning.  
Reeks: Bodembescherming nr. 34. Ministerie van Volkshuisvesting,  
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Staatsuitgeverij 1984.
56. Ellen, G.  
Het voorkomen van zware metalen in het voedsel.  
Voeding, 38, 1977, 443-459.
57. Ellis, R.H. and B.J. Alloway.  
Factors effecting the availability of cadmium, lead and nickel in  
soils amended with sewage sludge.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the  
environment, Heidelberg.  
CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 358-361.
58. Emmerich, W.E., L.J. Lund, A.L. Page and A.C. Chang.  
Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils.  
J. Environ. Qual., 11, 1982, 174-178.
59. Emmerich, W.E., et al.  
Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils.  
J. Environ. Qual., 11, 1982, 178-181.
60. Emmerich, W.E., et al.  
Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-  
treated soils.  
J. Environ. Qual., 11, 1982, 182-186.
61. Environmental Protection Service Canada.  
Proceedings no. 6: Sludge utilization and disposal seminar,  
Toronto, Ontario, February 1978.
62. Epstein, E., J.M. Taylor and R.L. Chaney.  
Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on  
some soil physical and chemical properties.  
J. Environ. Qual., 5, 1976, 422-426.
63. Everett, J.G.  
The effect of heat treatment on the solubilization of heavy metals,  
solids and organic matter from digested sludge.  
Wat. Pollut. Control, 1974, 207-209.
64. Fassbender, H.W. und G. Seekamp.  
Fraktionen und Löslichkeit der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Ni  
und Pb im Boden.  
Geoderma, 16, 1976, 55-69.

65. Forster, C.F.  
Activated sludge surfaces and their interactions with metals.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the  
environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 487-491.
66. Friesel, P. and G. Milde.  
Zur Mobilisierung, Verlagerung und Immobilisierung von Cadmium im  
Böden.  
Korrespondenz Abwasser, 29, 1982, 803-807.
67. Furr, A.K. et al.  
Multielement absorption by crops grown in pots on municipal sludge  
amended soil.  
J. Agric. Food Chem., 24, 1976, 889-892.
68. Gemeenschappelijke Technologische Dienst Oost-Brabant.  
Jaarverslag 1983.
69. Gerritse, R.G., R. Vriesema, J.W. Dalenberg and H.P. de Roos.  
Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils.  
J. Environ. Qual., 11, 1982, 359-364.
70. Gerritse, R.G., W. van Driel, K.W. Smilde and B. van Luit.  
Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration  
in the soil solution.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the  
environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 1057-1062.
71. Gestring, W.D. and W.M. Jarrell.  
Plant availability of phosphorus and heavy metals in soils amended  
with chemically treated sewage sludge.  
J. Environ. Qual., 11, 1982, 669-675.
72. Gibson, M.J. and J.G. Farmer.  
A survey of trace metal contamination in Glasgow urban soils.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the  
environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 1141-1144.
73. Giordano, P.M., J.J. Mortvedt and D.A. Mays.  
Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy  
metals.  
J. Environ. Qual., 4, 1975, 394-399.
74. Gleason III, T.L., J.E. Smith and A.L. Page.  
Utilization of municipal wastewater and sludge on land.  
Biocycle, 25, 1984, 26-31.
75. Gobran, G.R.  
Analysis of soil and plants with special emphasis on sewage sludge  
amended soils.  
Commission of the European Communities. XII/ENV/12/1982.
76. Gould, M.S. and E.J. Genetelli.  
Heavy metal distribution in anaerobically digested sludges.  
Purdue University, Lafayette, Indiana.  
Proceedings of the 30th Industrial Waste Conference.  
May 6, 7 and 8, 1975.
77. Gould, M.S. and E.J. Genetelli.  
Effect of competition on heavy metal binding by anaerobically  
digested sludges.  
Water Research, 18, 1984, 123-126.

78. Gupta, S. und H. Häni.  
Einfluss von leicht extrahierbarem Bodem-Cd auf die Reaktion verschiedener Testpflanzen (unter spezieller Berücksichtigung der Wurzelaustauschkapazität) und einige mikrobiologische Parameter. Korrespondenz Abwasser, 28, 1981, 211-213.
79. Gupta, S.K. and F.X. Stadelmann.  
Effect of sewage sludge on the biorelevant cadmium concentration. In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 435-445.
80. Haan, F.A.M. de.  
Processen in de bodem.  $H_2O$ , 11, 1978, 477-483.
81. Haan, S. de.  
Landbouwkundig gebruik van zuiveringsslib. Stichting Postakademiale Vorming Gezondheidstechniek, Cursus Slibverwerking, Delft, 1978.
82. Haan, F.A.M. de, Th.M. Lexmond and F. Dijkman.  
Aspects of Cu accumulation in soil following pig manure application. Some preliminary results of studies on the mobility of Cu. In: Utilization of manure by landspreading. Commission of the European Communities, EUR 5672, 1977, 289-297.
83. Haan, S. de, J. Lubbers en A. de Jong.  
Zuiveringsslib in de landbouw. Proefstation voor de akkerbouw en de groenteteelt in de vollegrond. Publikatie nr. 29, 1985.
84. Häni, H. and S. Gupta.  
Total and biorelevant heavy metal contents and their usefulness in establishing limiting values in soils. In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 121-129.
85. Häni, H. and S. Gupta.  
Choice of an extractant for simulating the availability and absorption of heavy metals by plants. In: l'Hermitage, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 387-395.
86. Hansen, J.A. and J.C. Tjell.  
Sludge application to land - Overview of the cadmium problem. In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 91-112.
87. Helvoort, P.C.A. van.  
Langdurige toepassing van slib in de landbouw; een opname.  $H_2O$ , 15, 1982, 239-240.
88. Henkens, Ch.H.  
Zuiveringsslib in de landbouw. Bedrijfsontwikkeling, 6, 1975, 98-103.
89. Henkens, C.H.  
Cadmium in meststoffen. Bedrijfsontwikkeling, 14, 1983, 484-489.

90. Herms, U. and G. Brümmel.  
Influence of different types of natural organic matter on the solubility of heavy metals in soils.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 209-214.
91. Hieltjes, A.H.M. en A. Breeuwsma.  
Chemische bodemonderzoekmethoden voor bodemkenmerken en anorganische stoffen.  
Reeks: Bodembescherming nr. 21. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Staatsuitgeverij, 1983.
92. Himes, F.L. and S.A. Barber.  
Chelating ability of soil organic matter.  
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21, 1957, 368-373.
93. Hoffman, H.J.  
Untersuchung des Anreicherungsverhaltens von Schwermetallen in Klärschlamm.  
In: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie.  
A. Oldenbourg Verlag, München, 1982, Band 34, 159-176.
94. Huber, L. und H. Baumung.  
Schwermetalle in der Umwelt-gesetzliche Regelungen und ihr Vollzug in der Praxis.  
In: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie.  
A. Oldenbourg Verlag, München, 1982, Band 34, 8-26.
95. Hudson, J.A. and H. Fennel.  
Disposal of sewage sludge to land: Chemical and microbiological aspects of sludge to land policy.  
Wat. Pollut. Control, 79, 1980, 370-387.
96. Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.  
Jaarverslag 1981.
97. Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.  
Jaarverslag 1983.
98. Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.  
Inventarisatie van cadmium, lood, kwik en arseen in gewassen en gronden in Nederland.  
IB-nota's, 1981-1984.
99. Janick, J., C.H. Noller and C.L. Rhykerd.  
The cycles of plant and animal nutrition.  
Scientific American, september 1976, 75-86.
100. Jenkins, R.L., B.J. Scheybeler, M.L. Smith, R. Baird, M.P. Lo and R.T. Hang.  
Metals removal and recovery from municipal sludge.  
J. Water Poll. Control Fed., 53, 1981, 25-32.
101. John, M.K., J. van Laerhoven and H. Chuah.  
Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils.  
Environmental Science & Technology, 6, 1972, 1005-1009.
102. John, M.K.  
Lead availability related to soil properties and extractable lead.  
J. Environ. Quality, 1, 1972, 295-298.
103. John, M.K. and J. van Laerhoven.  
Effects of sewage sludge composition, application rate and lime regime on plant availability of heavy metals.  
J. Environ. Qual., 5, 1976, 246-251.

104. Jones, R.L. et al.  
Cadmium and zinc contents of corn leaf and grain produced by sludge-amended soil.  
J. Environ. Qual., 4, 1975, 509-514.
105. Kansal, B.D. and J. Singh.  
Influence of municipal wastewater and soil properties on the accumulation of heavy metals in plants.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 413-416.
106. Kemp, A. en O.J. Hemkes.  
Invloed van rioolzuiveringsslib op de gehalten aan cadmium, lood zink en koper in grond en gewas.  
Bedrijfsontwikkeling, 7, 1976, 825-832.
107. Kiekens, L. and A. Cottenie.  
Possibilities of reducing plant availability of heavy metals in a contaminated soil.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 215-226.
108. Kiekens, L. and A. Cottenie.  
Report on the results of the interlaboratory comparison: Determination of the mobility of heavy metals in soils.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 140-149.
109. Kiekens, L. and A. Cottenie.  
Characterization of chemical and biological activity of heavy metals in the soil.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 657-661.
110. Kirkham, M.B.  
Organic matter and heavy metal uptake.  
Compost Science, 18, 1977, 18-21.
111. Koch, C.M., J.G. Stroka, R.K. Perna and R.E. Foerster.  
Impact of pretreatment on sludge content of heavy metals.  
J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 54, 1982, 339-343.
112. Kock, W.C. de and J.M. Marquenie.  
Bioavailability of selected trace metals and chlorinated hydrocarbons from sediments.  
MT-TNO report CL 82/97, 1982.
113. Koningsberger, V.J.  
Inleiding tot de plantenfysiologie.  
Amsterdam, Scheltema & Holkema N.V., 1962.
114. Kruyt, H.R. en J.Th. Overbeek.  
Inleiding tot de fysische chemie.  
16e druk, Amsterdam, H.J. Paris, 1961.
115. Kuntze, H., E. Pluquet, J.H. Stark and S. Coppola.  
Current techniques for the evaluation of metal problems due to sludge.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 396-403.

116. Lagas, P. en J.P.G. Loch.  
Kolomonderzoek naar het gedrag van zware metalen in de bodem.  
RID-mededeeling 81-2, 1981, Leidschendam.
117. Lagerwerff, J.V.  
Heavy metal contamination of soils.  
Am. Ass. Adv. Science, 85, 1967, 343-364.
118. Lagerwerff, J.V. et al.  
Effects of incubation and liming on yield and heavy metal uptake  
by Rye from sewage-sludged soil.  
J. Environ. Qual., 6, 1977, 427-430.
119. Langley, D.G.  
Mercury methylation in an aquatic environment.  
Jour. Water Poll. Control Fed., 45, 1973, 44-51.
120. Lawson, P.S., R.M. Sterritt and J.N. Lester.  
Factors affecting the removal of metals during activated sludge  
wastewater treatment. II. The role of mixed-liquor biomass.  
Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13, 1984, 391-402.
121. Leeper, G.W.  
Managing the heavy metals on the land.  
New York and Basel, Marcel Dekker Inc., 1978.
122. Legret, M., D. Demare and P. Marchandise.  
Speciation of heavy metals in sewage sludges.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the  
environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 350-353.
123. Leschber, R. and H. Muntau.  
Ergebnisse eines Ringversuchs zur Bestimmung von Schwermetallen.  
Korrespondenz Abwasser, 28, 1981, 200-203.
124. Lester, J.N., R.M. Harrison and R. Perry.  
The balance of heavy metals through a sewage treatment work. I.  
Lead, cadmium and copper.  
The Science of the Total Environment, 12, 1979, 13-23.
125. Loon, J.C. van et al.  
The determination of heavy metals in domestic sewage treatment  
plant wastes.  
Water, Air and Soil Pollution, 2, 1973, 473-482.
126. Luit, B. van en K.W. Smilde.  
Onderzoek naar de verontreiniging met cadmium en zink van grond  
en gewas in de omgeving van zinkfabrieken.  
Bedrijfsontwikkeling, 14, 1983, 489-493.
127. Mahler, R.J., F.T. Bingham and A.L. Page.  
Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous  
soils: Effect on yield and cadmium uptake bij Lettuce and Chard.  
J. Environ. Qual., 7, 1978, 274-281.
128. Maync, J.  
Modellversuch zur Wirkung von Klärschlamm auf Inhaltsstoffe von  
Kopfsalat und Kohlrabi.  
Dissertatie Technische Universität München, juli 1978.
129. McEntire, F.E. and R.D. Neufeld.  
Microbial methylation of mercury: A survey.  
Wat. Pollut. Control, 74, 1975, 465-470.
130. Meent, D. van de, J. van Oosterwijk en Tom Aldenberg.  
RID-VEWIN meetnet regenwater 1978-1982. Deel I. Samenvatting en  
statische bewerking van de meetresultaten.  
ECOWAD 84-01, RIVM, 1984.

131. Meguellati, N., D. Robbe, P. Marchandise and M. Astruc.  
A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments-Interpretation.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 1090-1093.
132. Müller, U.  
Anreicherung von Schwermetallen in Klärschlämmen kommunaler Klärwerke.  
Korresp. Abwasser, 28, 1981, 176-178.
133. Munma, R.O. et al.  
National survey of elements and other constituents in municipal sewage sludges.  
Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13, 1984, 75-83.
134. Muntau, H., A. Süß and A. Rosopulo.  
Some considerations on quality control problems of trace element determination in sewage sludge.  
European symposium on storage, use and elimination of sewage sludge.  
Cadarache, 12.-14.2.1979 (preprint).
135. Narwal, R.P., B.R. Singhand and A.R. Panhwar.  
Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil.  
I. Effect of sewage sludge and soil pH on the yield and chemical composition of rape.  
J. Environ. Qual., 12, 1983, 358-365.
136. Nederlands Normalisatie Instituut.  
Normaalblad NEN - Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van elementen met atomaire absorptiespectrofotometrie - Ontsluiting met salpeterzuur en perchloorzuur.  
6447 (1977)  
Normaalblad NEN - Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van elementen met atomaire absorbtiespectrofotometrie - Ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur.  
6464 (1981)  
Normaalblad NEN - Monstervoorbehandeling van slib of slibhoudend water voor de bepaling van elementen met atomaire absorptiespectrofotometrie - Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.  
6465 (1981)
137. Nelson, P.O., A.K. Chung and M.C. Hudson.  
Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process.  
J. Water Poll. Control Fed., 53, 1981, 1323-1333.
138. Nielsen, J.S. and S.E. Hruday.  
Metal loadings and removal at a municipal activated sludge plant.  
Water Research, 17, 1983, 1041-1052.
139. Oake, R.J., C.S. Booker and R.D. Davis.  
Fractionation of heavy metals in sewage sludges.  
IAWPRC Conference, Amsterdam 1984.  
Wat. Sci. Tech., 17, 1984, 587-598.
140. Olson, B.H. and I. Thornton.  
The resistance patterns to metals of bacterial populations in contaminated land.  
Journ. of Soil Science, 33, 1982, 271-277.

141. Olson, B.H., S.G. Tripp and I. Thornton.  
The value of metal extractants and total metal concentrations in predicting bacterial resistance in smelter contaminated soils. Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg, CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 378-381.
142. Patterson, J.W. and P.S. Kodukula.  
Metals distribution in activated sludge systems. J. Water Poll. Control Fed., 56, 1984, 432-441.
143. Paul, P.G., J.A. Somers en D.W. Scholte Ubing.  
Belasting van de bodem in Nederland met zware metalen. De Ingenieur, 1981, 15-19.
144. Petrasek, A.C., Jr., and I.J. Kugelman.  
Metals removals and partitioning in conventional wastewater treatment plants. J. Water Pollut. Control Fed., 55, 1983, 1183-1190.
145. Petruzzelli, G., G. Guidi and L. Lubrano.  
Changes of chemical forms of heavy metals in soil after sewage sludge application. Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg. CEP Consultans Ltd., Edinburg, 1983, 475-478.
146. Pietz, R.I. et al.  
Sewage sludge application to calcareous stripmine spoil: II. Effect on spoil and corn cadmium, copper, nickel and zinc. J. Environ. Qual., 12, 1983, 463-467.
147. Pike, E.R., G. Graham and M.W. Fogden.  
An appraisal of toxic metal residu in the soils of a disused sewage farm. J. Assoc. Publ. Anal., 13, 1975, 19-33 en 48-63.
148. Poelstra, P., M.J. Frissel and N. El-Bassam.  
Transport and accumulation of Cd-ions in soils and plants 178, (wordt gepubliceerd).
149. Provoost, K.J.  
Beleid inzake zuiveringsslib. Waterschapsbelangen 1984, 398-403.
150. Purves, D.  
EC-Directive of the use of sewage sludge in agriculture- Environmental implications. Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg. CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 342-345.
151. Randall, C.W., C.D. Donaldson, P.J. Wigington, T.J. Grizzard and W.R. Knocke.  
Evaluation of optimal techniques for the partial extraction of heavy metals from soils. Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg. CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 257-260.
152. Reddy, C.N. and W.H. Patrick.  
Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. J. Environ. Qual., 6, 1977, 259-262.



153. Ritter, C.J. et al.  
Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sewage sludge and soil.  
Atomic Absorption Newsletter, 17, 1978, 70-72.
154. Roorda van Eysinga, J.P.N.L., P.A. van Dijk and S.S. de Bes.  
The extractable zinc content of soils in the Netherlands, determined by various methods.  
Commun. Soil Sci. Plant Anal., 9, 1978, 153-167.
155. Roorda van Eysinga, J.P.N.L., P.A. van Dijk and S.S. de Bes.  
The available manganese content of soils in the Netherlands, determined by various methods.  
Commun. Soil Sci. Plant Anal., 9, 1978, 141-151.
156. Rossin, A.C., R.M. Sterritt and J.N. Lester.  
The influence of process parameters on the removal of heavy metals in activated sludge.  
Water, Air and Soil Pollut., 17, 1982, 185-198.
157. Rossin, A.C., R.M. Sterritt and J.N. Lester.  
The influence of flow conditions on the removal of heavy metals in the primary sedimentation process.  
Water, Air and Soil Pollut., 19, 1983, 105-121.
158. Rudd, T., R.M. Sterritt and J.N. Lester.  
Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polymers.  
Water Research, 18, 1984, 379-384.
159. Rundle, H.L. and C. Holt.  
Output of heavy metals in the produce from a historic sewage farm.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 354-357.
160. Sadiq, M. and T.H. Zaid.  
The adsorption characteristics of soils and removal of cadmium and nickel from wastewaters.  
Water, Air and Soil Pollut., 16, 1981, 293-299.
161. Salamons, W. and U. Förster.  
Trace metal analysis on polluted sediments.  
Part II: Evaluation of environmental impact.  
Environ. Techn. Lett., 1, 1980, 506-517.
162. Sauerbeck, D.R. and E. Rietz.  
Soil-chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soils.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 147-160.
163. Schalscha, E.B., M. Morales, I. Vergara and A.C. Chang.  
Chemical fractionation of heavy metals in wastewater-affected soils.  
J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 54, 1982, 175-180.
164. Seaker, E.M. and W.E. Sopper.  
Trace metal concentrations in forage grown on sludge-amended mine spoil.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultans Ltd., Edinburgh, 1983, 346-349.

165. Sherlock, J.C.  
The intake by man of cadmium from sludged land.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 113-120.
166. Sidle, R.C. and L.F. Kardos.  
Aqueous release of heavy metals from two sewage sludges.  
Water, Air and Soil Pollution, 8, 1977, 453-459.
167. Slavek, J. and W.F. Pickering.  
The effect of pH on the retention of Cu, Pb, Cd and Zn by clay-fulvic acid mixtures.  
Water, Air and Soil Pollut., 16, 1981, 209-221.
168. Somers, J.A., B.A. Heide en M.A. Visser.  
Stora project 3.7: Vergelijkend onderzoek naar de landbouwkundige betekenis van diverse ontsluitingsmethoden voor de analyse van zware metalen in zuiverings-slib. Fase 1. Literatuuronderzoek. IMG-TNO, Delft, 1979 (interne rapportage).
169. Sposito, G. and K.M. Holtzclaw.  
Titration studies on the polynuclear, polyacidic nature of fulvic acid extracted from sewage sludge-soil mixtures.  
Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1977, 330-336.
170. Sterritt, R.M. and J.N. Lester.  
The value of sewage sludge tot agriculture and effects of the agricultural use of sludges contaminated with toxic elements: A review.  
The Science of the Total Environment, 16, 1980, 55-90.
171. Sterritt, R.M. and J.N. Lester.  
Concentrations of heavy metals in forty sewage sludges in England.  
Water, Air and Soil Poll., 14, 1981, 125-131.
172. Sterritt, R.M. and J.N. Lester.  
The influence of sludge age on heavy metal removal in the activated sludge process.  
Water Res., 15, 1981, 59-65.
173. Sterritt, R.M. and J.N. Lester.  
Mechanisms of heavy metal concentration into sewage sludge.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). Processing and use of sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 172-175.
174. Stoveland, S., M. Astruc, J.N. Lester and R. Perry.  
The balance of heavy metals through a sewage treatment works. II. Chromium, nickel and zinc.  
The Science of the Total Environment, 12, 1979, 25-34.
175. Stover, R.C., L.E. Somers and D.J. Silveria.  
Evaluation of metals in wastewater sludge.  
J. Water Poll. Control Fed., 48, 1976, 2165-2175.
176. Street, J.J., W.L. Lindsay and B.R. Sabey.  
Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge.  
J. Environ. Qual., 6, 1977, 72-77.
177. Street, J.J., B.R. Sabey and W.L. Lindsay.  
Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium.  
J. Environ. Qual., 7, 1978, 286-290.

178. Stumm, W.  
Metal pollutants in waters: Their effect, controlling factors and ultimate fate.  
Proceedings International Conference on: Heavy metals in the environment, Heidelberg.  
CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1983, 1-8.
179. Sutcliffe, J.F. and D.A. Baker.  
Plants and mineral salts.  
E. Arnold, 1974, the Institute of Biology's, Studies in Biology no. 48.
180. Tan, K.H., L.D. King and H.D. Morris.  
Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge.  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 1971, 748-752.
181. Thormann, A.  
Belastung der Umwelt mit Cadmium und ihre Verminderungsmöglichkeiten.  
In: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm.  
Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie.  
A. Oldenbourg Verlag, München, 1982, Band 34, 39-52.
182. Tills, A.R. and B.J. Alloway.  
Cadmium speciation in soil solutions of sewage sludge amended soils.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 200-205.
183. Tjell, J.C.  
Intercalibrations of determination of heavy metals, results for a wastewater sludge, 1978/9.  
Eur. Symp. on storage, use and elimination of sewage sludge.  
Cadarahe, 12-14.2.1979 (preprint).
184. Unie van Waterschappen.  
Richtlijnen voor de afzet van vloeibaar zuiveringsslib ten behoeve van gebruik op bouw- en grasland. 1980.
185. Vail, J.W. and D.G. Devey.  
Controlling metal uptake from heat-treated sludge applied to grasslands.  
IAWPRC Conference, Amsterdam 1984.  
Wat. Sci. Techn., 17, 1984, 599-610.
186. Valdares, J.M.A.S. et al.  
Some heavy metals in soils treated with sewage sludge, their effects on yield, and their uptake by plants.  
J. Environ. Qual., 12, 1983, 49-57.
187. Varanka, M.W., Z.M. Zablocki and T.D. Hinesly.  
The effect of digester sludge on soil biological activity.  
J. Water Poll. Control Fed., 48, 1976, 1728-1740.
188. Veen, N.G. van.  
Cadmium in dierlijke producten.  
Bedrijfsontwikkeling, 14, 1983, 497-499.
189. Vierveijzer, H.C. en S. de Haan.  
Bepaling van de gehalten aan voor het gewas beschikbare en uitspoelbare zware metalen in zuiveringsslib.  
H<sub>2</sub>O, 6, 1973, 546-549.

190. Webber, M.D. and D.G.M. Corneau.  
Sludge metal solubilities in soils.  
Ontario Ministry of Environment Pollution Control Branch.  
Project no. 72-5-18, 1978.
191. Webber, M.D., H.D. Monteith and D.G.M. Corneau.  
Assessment of heavy metals and PCB's at sludge application sites.  
*J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 55, 1983, 187-195.
192. Webber, M.D., A. Kloke and J. Chr. Tjell.  
A review of current sludge use guidelines for the control of heavy metal contamination in soils.  
In: l'Hermite, P. and H. Ott (Eds.). *Processing and use of sewage sludge*.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1983, 371-386.
193. Webber, M.D. and T.L. Monks.  
Cadmium concentrations in field and vegetable crops - A recommended maximum cadmium loading to agricultural soils.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). *Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge*.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 130-136.
194. Werff, M. van der.  
Ecotoxicity of heavy metals in aquatic and terrestrial higher plants.  
Proefschrift, VU, Amsterdam, 1981.
195. Wiklander, L. and K. Vahtras.  
Solubility and uptake of heavy metals from a Swedish Soil.  
*Geoderma*, 19, 1977, 123-129.
196. Williams, J.H.  
Use of sewage sludge on agricultural land and the effects of metals on crops.  
*Wat. Pollut. Control*, 74, 1975, 635-644.
197. Williams, J.H.  
Zinc, copper and nickel - Suggested safe limits in sewage sludge treated soils.  
In: Davis, R.D. et al. (Eds.). *Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge*.  
D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1982, 82-90.
198. Wilson, D.O.  
Nitrification in soil treated with domestic and industrial sewage sludge.  
*Environ. Pollut.*, 12, 1977, 73-82.
199. Wood, L.B., R.P. King and P.E.E. Norris.  
Some investigations into sludge amended soils and associated crops and the implications for trade effluent control; utilization of sewage sludge on land.  
Oxford, 1978 (preprint).
200. Wollan, E., R.D. Davis and S. Jenner.  
Effects of sewage sludge on seed germination.  
*Environ. Pollut.*, 17, 1978, 195-205.
201. Wozniak, D.J. and J.Y.C. Huang.  
Variables affecting metal removal from sludge.  
*J. Water Pollut. Control Fed.*, 54, 1982, 1574-1580.
202. Zimdahl, R.L. and J.H. Arvik.  
Lead in soils and plants: A literature review.  
*CRC Critical reviews in environmental control*, February 1973.

203. Zuckerman, L.S. and M.B. Kirkham.  
Cadmium and zinc availability in soil irrigated with sludge  
containing a cationic conditioner.  
Water, Air and Soil Pollution, 9, 1978, 467-473.
204. Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden.  
Jaarverslag 1983.

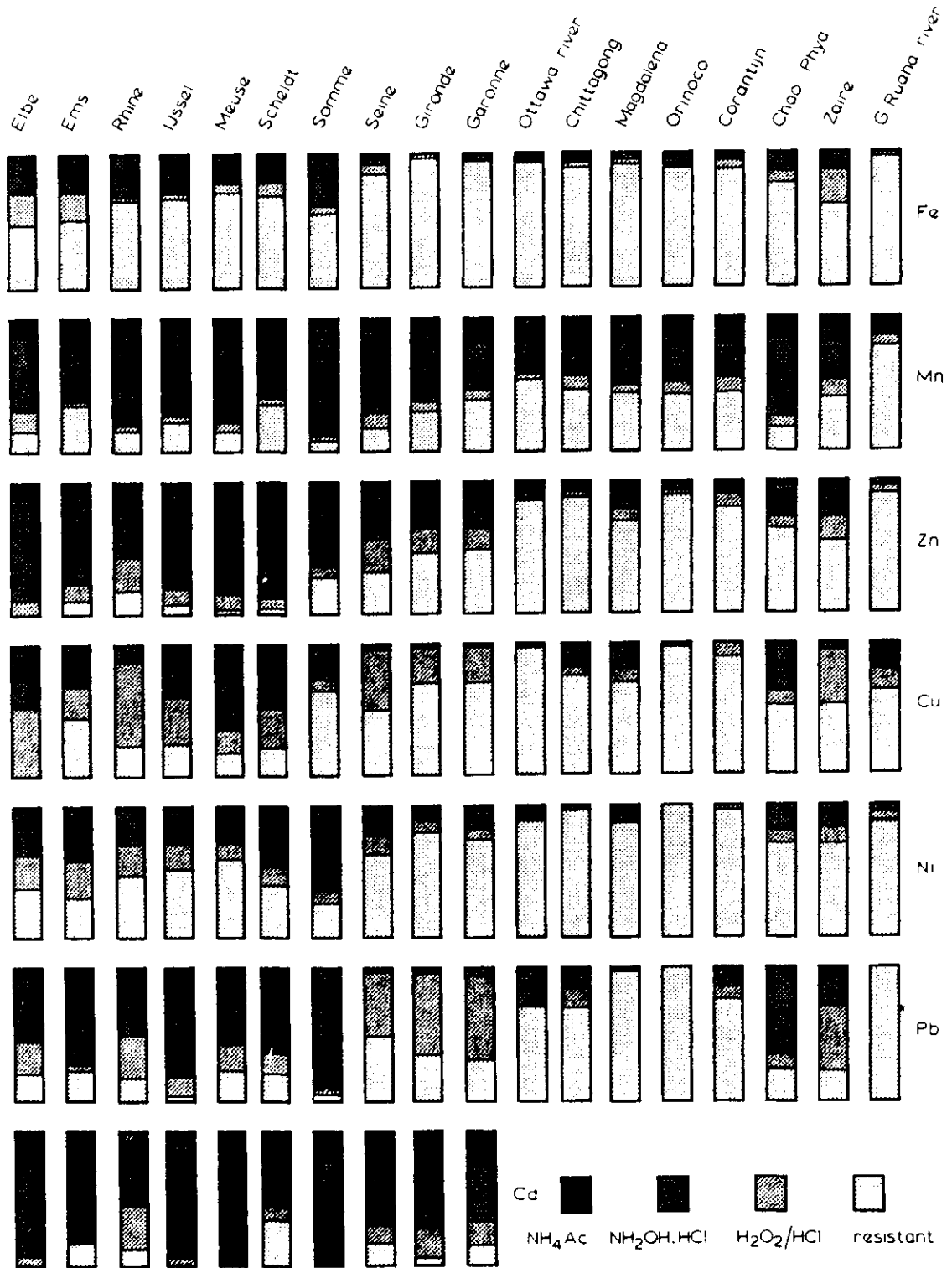
B I J L A G E N  
= = = = =

BIJLAGE A

DE BINDING VAN ZWARE METALEN IN 18 RIVIERSEDIMENTEN

DE BINDING VAN ZWARE METALEN IN 18 RIVIERSEDIMENTEN 161

De fracties die met  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$  kunnen worden geëxtraheerd zijn in beginsel niet of nauwelijks van natuurlijke oorsprong.





BIJLAGE B

RICHTLIJNEN IN EEN AANTAL LANDEN VOOR  
DE AFZET VAN SLIB IN DE LANDBOUW

RICHTLIJNEN IN EEN AANTAL LANDEN VOOR DE AFZET VAN SLIB IN DE LANDBOUW <sup>192</sup>

Toelichting

In de tabellen B.1 t/m B.3 wordt in grote lijnen aangegeven op welke wijze in een aantal landen de toepassing van zuiveringsslib in de landbouw wettelijk is geregeld. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar het artikel waaraan deze gegevens zijn ontleend <sup>192</sup>.

Tabel B.1 Maximaal toelaatbare gehalte (in mg/kg droge stof) aan zware metalen in slib bij landbouwkundig gebruik van dit produkt

Element	België	Canada	Dene- marken	Fin- land	Frank- rijk	Duits- land	Neder- land	Noor- wegen	Zweden	Zwitser- land	EEG richtlijn	
											R	M
As	10	75					10					
Cd	10	20	8	30	20	20	5	10	15	30	20	40
Co	20	150		100				20	50	100		
Cr	500			1000	1000	1200	500	200	1000	1000	750	
Cu	500			3000	1000	1200	600	1500	3000	1000	1000	1500
Hg	10	5	6	25	10	25	5	7	8	10	16	
Mn	500			3000				500				
Mo		20								20		
Ni	100	180	30	500	200	200	100	100	500	200	300	400
Pb	300	500	400	1200	800	1200	500	300	300	1000	750	1000
Se	25	14			100							
Zn	2000	1850		5000	3000	3000	2000	3000	10000	1000	2500	3000

- EEG richtlijn: R = gehalte dat bij voorkeur niet overschreden mag worden;  
M = gehalte dat in elk geval niet overschreden mag worden.
- Engeland : Slib dat wordt gebruikt in de landbouw, in tuinen en plantsoenen, op sportvelden enz. mag maximaal bevatten:  
Cd : 20 mg/kg droge stof  
Pb : 2000 mg/kg droge stof.
- U.S.A. : Maximaal toelaatbaar geachte gehalten aan zware metalen in slib bij verwerking van slib in grond waarop groenten of fruit worden gekweekt:  
Cd : 25 mg/kg droge stof  
Pb : 1000 mg/kg droge stof.

Tabel B.2 Maximaal toegestane dosering per jaar van droge stof (in ton/ha) en/of zware metalen (in kg/ha) bij toepassing van slib in de landbouw

Component slib	Canada	Dene- marken	Fin- land	Frank- rijk	Duits- land	Neder- land	Noor- wegen	Zweden	Zwitser- land	Engel- land	EEG richtlijn	
											R	M
droge stof	4,4	1,5	4		1,7	2	2	1	2,5			
As	0,33					0,02				0,33	0,35	
B										3,5		
Cd	0,09	0,010	0,02	0,06	0,033	0,01	0,02	0,015	0,075	0,17	0,1	0,15
Co	0,67						0,04	0,05	0,25			
Cr				3	2	1	0,4	1	2,5	33	10	
Cu				3	2	1,2	3	3	2,5	9,3	10	12
F										20		
Hg	0,022	0,010		0,03	0,042	0,01	0,014	0,008	0,025	0,067	0,4	
Mn							1					
Mo	0,09								0,05	0,13		
Ni	0,8	0,045		0,6	0,33	0,2	0,2	0,5	0,5	2,3	2	3
Pb	2,2	0,6		2,4	2	1	0,6	0,3	2,5	33	10	15
Se	0,06			0,3						0,17		
Zn	8,2			9	5	4	6	10	2,5	18,6	25	30
Zn equivalent										18,6		

- Nederland : Op grasland is slechts de helft van de in de tabel genoemde dosering toegestaan.
- EEG richtlijn: Zie toelichting bij tabel B.1.
- Engeland : Toegestane dosering wordt gelimiteerd door toepassing van het zogenaamde zink-equivalent.

Uitgangspunten: 1. Cu en Ni zijn respectievelijk 2 en 8 maal zo toxisch voor planten als Zn.

2. De toxische effecten zijn additief.

Zinkequivalent = mg/kg Zn + 2x mg/kg Cu + 8x mg/kg Ni.

Tabel B.3 Limietwaarden bij de toepassing van slib in de landbouw

Parameter bodem	Canada	Dene- marken	Fin- land	Frank- rijk	Duits- land	Neder- land	Noor- wegen	Zweden	Enge- land	Verenigde Staten					EEG richtlijn	
Minimum pH				6,0					6,5	6,5						
Maximaal toe- gestane slib- dosering (ton droge stof/ha)	200		20		167	200	20	5								
Minimale tijdsduur (jaren)	45	20	5		100	100	10	5	30							
Maximaal toegestane zware metalen belasting (kg/ha)																
As	15					2			10							
Cd	4	0,2	0,1	5,4	8,4	1	0,2	0,075	5	5	10	20	2,4	8,4		
Co	30						0,4	0,25								
Cr				360	210	100	4	5	1000				60			
Cu				210	210	120	30	15	280	125	250	500	60	210		
F									600							
Hg	1			2,7	5,7	1	0,14	0,04	2				2,7			
Mn							10									
Mo	4								4							
Ni	36			60	60	20	2	2,5	70	50	100	200	?	60		
Pb	100			210	210	100	6	1,5	1000	500	1000	2000	60	210		
Se	2,8						5		5							
Zn	370			750	750	400	60	50	560	250	500	1000	300	750		
Zn equivalent									560							

- Denemarken : Slib met een Cd-gehalte  $\leq 3$  mg Cd/kg droge stof mag voor onbepaalde duur worden toegepast (jaarlijkse dosering: maximaal 1,5 ton droge stof/ha).
- Frankrijk + Duitsland + EEG : Toegestane dosering wordt mede bepaald door reeds aanwezige gehalten aan zware metalen. Bepaalde waarden mogen niet worden overschreden.
- Nederland : Op grasland is slechts de helft van de in de tabel genoemde doseringen toegestaan.
- Zweden : Na 5 jaar is verlenging (weer met 5 jaar) mogelijk.

- Engeland : Op grasland moet de pH minimaal 6,0 zijn. Toegestane dosering wordt mede bepaald door het zinkequivalent (zie toelichting tabel B.2). Op kalkhoudende gronden mag worden gedoseerd tot een zinkequivalent van 1120 kg/ha.
- U.S.A. : Toegestane dosering wordt bepaald door de kationenuitwisselingscapaciteit van de bodems (CEC klassen : < 5, 5 - 15 en > 15 meq/100 g grond).  
Slib met een Cd-gehalte  $\leq 2$  mg Cd/kg droge stof mag ook op landbouwgrond met een pH < 6,5 worden toegepast. Op gronden waar fruit en groenten worden gekweekt mag maximaal 800 kg Pb/ha worden toegevoegd.
- EEG : Zie toelichting bij tabel B.1.

BIJLAGE C

RESULTATEN VAN STAPSGEWIJZE EXTRACTIES VAN DIVERSE SOORTEN SLIB

1. METINGEN DOOR LEGRET, DEMARE EN MARCHANDISE 122Doel van de proef

Onderzoek naar de invloed van de wijze van stabiliseren, aëroob versus anaëroob, op de bindingsvormen van zware metalen in slib. Hiertoe werd primair en secundair slib onder laboratoriumomstandigheden anaëroob, respectievelijk aëroob gestabiliseerd. Tijdens de proef werden de slibben op drie tijdstippen stapsgewijs geëxtraheerd.

Extractiestappen

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. uitwisselbare kationen	BaCl <sub>2</sub>
2. oxydeerbare fractie (sulfiden + gebonden aan organische materiaal)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3. carbonaten	CH <sub>3</sub> COONa
4. gebonden aan reduceerbare fase; Fe- en Mn-(hydr)oxyden	NH <sub>2</sub> OH · HCl
5. restfractie	HF-HCl

Resultaten

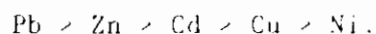
De voornaamste resultaten zijn samengevat in de tabellen C.1 en C.2.

Conclusies

- De wijze van stabiliseren (aëroob versus anaëroob) had slechts een geringe invloed op de verdeling van metalen over de diverse fracties. De verschillen betroffen vooral:
  - De uitwisselbare fractie was in aëroob gestabiliseerd slib iets groter;
  - Onder aërobe omstandigheden waren Cu en Zn relatief iets meer aan de reduceerbare fractie gebonden. Deze verschuiving lijkt ten koste te gaan van de carbonaat fractie.

Overigens zou de grote fractie Zn en Cd in de reduceerbare fase erop kunnen duiden dat de redoxpotentiaal tijdens de anaërobe stabilisatie niet erg laag was. Dit heeft natuurlijk consequenties voor het al dan niet precipiteren van metalen als sulfiden.

2. Stabilisatie heeft een toeneming van het metaalgehalte (in mg/kg droge stof) tot gevolg.
3. Stabiliseren heeft een geringe verschuiving naar de meer stabiele bindingsvormen (de fracties 4 en 5) tot gevolg.
4. Bij Cu trad een opmerkelijke verschuiving op in de wijze van binding; van fractie 2 naar 4 (aëroob) en 3 + 5 (anaëroob). Dit kan worden verklaard uit het feit dat dit metaal oorspronkelijk voor een belangrijk gedeelte aan de afbreekbare, organische fractie was gebonden. Bij nikkel, dat ook voor ca. 50% in de oxydeerbare fase aanwezig was, vond deze afname niet plaats. Een verklaring hiervoor ontbreekt. Het is erg onwaarschijnlijk dat nikkelsulfiden onder aërobe omstandigheden blijven bestaan.
5. Uitgaande van de veronderstelling dat de fracties 4 + 5 het meest stabiel zijn, kan worden geconcludeerd dat bij deze proef voor de volgorde waarmee de metalen stevig aan slib worden gebonden geldt:



Nikkel is het zwakst gebonden, dit metaal is ook in een relatief hoog percentage uitwisselbaar gebonden.



Tabel C.1 Stapsgewijze extractie van 2 soorten slib

De verdeling van de metalen over de verschillende fracties is opgegeven in %. De onderstreepte waarden zijn de totaal gehalten (in mg/kg droge stof).

tijd (dagen)	aërobe stabilisatie			anaërobe stabilisatie		
	0	13	21	0	13	26
Pb	<u>374</u>	<u>600</u>	<u>592</u>	<u>514</u>	<u>635</u>	<u>814</u>
BaCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	1	-	1	-	1
CH <sub>3</sub> COONa	7	7	2	6	5	3
NH <sub>2</sub> OH · HCl	13	14	9	12	9	6
HF-HCl	79	78	89	81	86	90
Cu	<u>1218</u>	<u>1600</u>	<u>1598</u>	<u>1268</u>	<u>1864</u>	<u>1765</u>
BaCl <sub>2</sub>	3	-	5	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	42	40	22	42	39	24
CH <sub>3</sub> COONa	35	34	29	34	31	41
NH <sub>2</sub> OH · HCl	11	11	33	12	14	11
HF-HCl	9	15	11	12	16	24
Ni	<u>107</u>	<u>166</u>	<u>182</u>	<u>144</u>	<u>162</u>	<u>203</u>
BaCl <sub>2</sub>	17	10	13	13	6	4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46	49	39	52	58	51
CH <sub>3</sub> COONa	12	16	26	12	14	22
NH <sub>2</sub> OH · HCl	8	8	10	8	9	9
HF-HCl	17	17	12	15	13	14
Zn	<u>3062</u>	<u>3900</u>	<u>4227</u>	<u>3200</u>	<u>4575</u>	<u>4614</u>
BaCl <sub>2</sub>	7	1	1	-	1	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	5	1	7	6	2
CH <sub>3</sub> COONa	50	44	28	47	50	39
NH <sub>2</sub> OH · HCl	32	44	62	40	34	50
HF-HCl	4	6	8	6	9	8

Tabel C.1 Stapsgewijze extractie van 2 soorten slib  
(vervolg)

De verdeling van de metalen over de verschillende fracties is opgegeven in %. De onderstreepte waarden zijn de totaal gehalten (in mg/kg droge stof)

tijd (dagen)	aërobe stabilisatie			anaërobe stabilisatie		
	0	13	21	0	13	26
Cd	<u>99</u>	<u>144</u>	<u>202</u>	<u>114</u>	<u>159</u>	<u>206</u>
BaCl <sub>2</sub>	-	-	18	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17	18	5	15	14	8
CH <sub>3</sub> COONa	47	48	25	46	36	40
NH <sub>2</sub> OH · HCl	4	31	46	36	45	44
HF-HCl	2	3	6	3	5	8

Tabel C.2 Verdeling (in %) van metalen over diverse fracties na aëroob  
(21 dagen) en anaëroob (26 dagen) stabiliseren

extractie reagens	Wijze van stabiliseren									
	aëroob					anaëroob				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd
BaCl <sub>2</sub>	-	5	13	1	18 <sup>1)</sup>	-	-	4	1	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	22	39	1	5	1	24	51	2	8
CH <sub>3</sub> COONa	2	29	26	28	25	3	41	22	39	40
NH <sub>2</sub> OH · HCl	9	33	10	62	46	6	11	9	50	44
HF-HCl	89	11	12	8	6	90	24	14	8	8

1) Eenmalige waarneming.

II. METINGEN DOOR STOVER, SOMMERS EN SILVIERA 175Doel van de proef

Onderzoek naar de bindingsvormen van zware metalen in uitgegist slib. De extracties zijn uitgevoerd met anaërobe slibben uit 12 praktijkinstallaties.

Extractiestappen

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. uitwisselbaar gebonden	1 M $\text{KNO}_3$
2. geadsorbeerd	0,5 M KF (pH 6,5)
3. gebonden aan organisch materiaal	0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
4. carbonaten	0,1 M EDTA
5. sulfiden	1 M $\text{HNO}_3$

N.B. In een extra vooronderzoek, met zeven reagentia, werd vastgesteld dat de carbonaten het best met EDTA konden worden geëxtraheerd. Met  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  werd  $\text{PbCO}_3$  echter ook voor een belangrijk gedeelte geëxtraheerd.

Resultaten

Deze zijn samengevat in tabel C.3.

Tabel C.3 Verdeling (in %) van metalen over de diverse fracties

Extractiereagens	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
1. $\text{KNO}_3$	0	6,4	0	0,3	13,9
2. KF	8,8	10,4	0	0,4	8,3
3. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	29,1	10,4	14,8	50,3	14,2
4. EDTA	61,4	22,5	48,8	18,2	32,4
5. $\text{HNO}_3$	4,4	35,1	17,5	9,3	6,8
6. som 1 t/m 5	103,7	84,8	81,1	78,6	75,8

De som van de fracties is bij de metalen Cu, Cd, Zn en Ni steeds kleiner dan 100%, hetgeen betekent dat circa 20% van deze metalen op andere wijze is gebonden.

#### Conclusies en opmerkingen

1. Cu en Ni zijn voor een relatief hoog percentage uitwisselbaar gebonden.
2. Het is opvallend dat Cd volledig ontbreekt in de fracties 1 + 2.
3. Tussen de twaalf slibben onderling bestaan vaak aanmerkelijke verschillen qua de verdeling van een bepaald metaal over de diverse fracties. De orde van grootte komt overigens wel ongeveer overeen met de waarden uit tabel C.3.
4. Het is merkwaardig dat in het vooronderzoek werd vastgesteld dat  $\text{PbCO}_3$  met  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  kon worden geëxtraheerd, terwijl de resultaten uit de tabel illustreren dat dit bij de extractie van slib toch niet heeft plaatsgevonden.
5. Bijdrage van de diverse fracties aan de binding van zware metalen in uitgestort slib:
  - Pb : carbonaten  $\gg$  org. gebonden  $>$  geadsorbeerd  $>$  sulfiden  $>$  uitwisselbaar
  - Cu : sulfiden  $>$  carbonaten  $>$  org. gebonden = geadsorbeerd  $>$  uitwisselbaar
  - Cd : carbonaten  $\gg$  sulfiden  $>$  org. gebonden
  - Zn : org. gebonden  $\gg$  carbonaten  $>$  sulfiden  $>$  geadsorbeerd = uitwisselbaar
  - Ni : carbonaten  $>$  org. gebonden  $>$  uitwisselbaar  $>$  geadsorbeerd  $>$  sulfiden.

III. METINGEN DOOR EMMERICH, LUND, PAGE EN CHANG <sup>59</sup>Doelstelling

Bepaling van de bindingsvorm van metalen in één monster uitgestist slib.

Extractiestappen

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. uitwisselbaar gebonden	$\text{KNO}_3$
2. geadsorbeerd	$\text{H}_2\text{O}$
3. gebonden aan organisch materiaal	$\text{NaOH}$
4. carbonaten	EDTA
5. rest (o.a. sulfiden)	$\text{HNO}_3$

Resultaten Zie tabel C.4.

Tabel C.4 Verdeling (in %) van de metalen over de diverse fracties

Extractiereagens	Cd	Cu	Ni	Zn
1. $\text{KNO}_3$	< 0,1	< 0,1	10,9	0,1
2. $\text{H}_2\text{O}$	< 0,1	1,5	0,5	< 0,1
3. $\text{NaOH}$	22,4	60,4	24,3	27,9
4. EDTA	51,6	23,2	31,9	57,5
5. $\text{HNO}_3$	35,6	16,0	26,4	9,8
som 1 t/m 5	109,6	101,1	95,0	95,4

Conclusie

Bijdrage van de diverse fracties aan de binding van zware metalen in gedroogd, uitgegist slib:

Cd : carbonaten > rest < organisch gebonden >> uitwisselbaar + geadsorbeerd

Cu : org. gebonden >> carbonaten < rest > geadsorbeerd > uitwisselbaar

Ni : carbonaten < rest < org. gebonden < uitwisselbaar < geadsorbeerd

Zn : carbonaten >> org. gebonden > rest > uitwisselbaar < geadsorbeerd

IV. METINGEN DOOR OAKE, BOOKER EN DAVIS <sup>139</sup>Doel

1. Bepaling van de voornaamste bindingsvormen van zware metalen in primair, secundair en anaëroob gestabiliseerd slib. De slibben waren afkomstig uit praktisch rwzi's.
2. Nagaan of drogen van het slib invloed heeft op de wijze waarop metalen aan slib zijn gebonden.
3. Nagaan of opslaan van het slib invloed heeft op de binding van zware metalen.

Extractiestappen (idem Stover et al. <sup>175</sup>)

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. uitwisselbaar gebonden	$\text{KNO}_3$
2. geadsorbeerd	KF
3. gebonden aan organisch materiaal	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
4. carbonaten	EDTA
5. sulfiden	$\text{HNO}_3$ 1)

1) zes maal zo geconcentreerd als bij Stover et al.

Resultaten

- De wijze waarop de metalen (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu en Cr) in primair, secundair en uitgegist slib aanwezig waren is grafisch weergegeven in figuur C.1.
- In tabel C.5 zijn de resultaten vermeld van de proef waarbij werd nagegaan of opslaan van slib invloed heeft op de binding van zware metalen.

Tabel C.5 Invloed van opslaan van slib op de binding van zware metalen

Reagens	Zn		Pb		Cd		Ni		Cu		Cr	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
KNO <sub>3</sub>	0,4	0,9	1,7	3,1	3,2	0,0	15,0	13,1	1,8	1,7	1,3	1,6
KF	1,8	2,0	8,5	9,2	4,4	5,4	18,4	35,8	6,3	6,9	10,1	12,9
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	64,8	45,1	56,1	39,2	32,2	30,7	13,9	10,8	19,3	19,2	53,9	59,9
EDTA	20,1	32,7	24,7	32,7	43,9	39,0	43,0	30,0	10,8	10,5	6,5	8,8
HNO <sub>3</sub>	12,9	19,3	9,0	15,8	16,3	24,9	9,7	10,3	61,8	61,7	28,2	16,8

A : Fractie (in %) bij de start van de proef.

B : Idem A na 1 maand bewaren bij 4°C.

Conclusies

1. Er was opvallend weinig verschil in de wijzen waarop de metalen in de verschillende soorten slib gebonden zijn! Kennelijk is niet de kwaliteit van het slib bepalend voor de manier waarop de metalen worden vastgelegd. De eigenschappen van het metaal blijken doorslaggevend te zijn.
2. Met de vijf extractiestappen werden de metalen niet altijd volledig geëxtraheerd. De volgende percentages werden bereikt:

Cd: 70,3 - 83,0 %

Cu: 53,6 - 74,8 %

Cr: 85,6 - 119,7 %

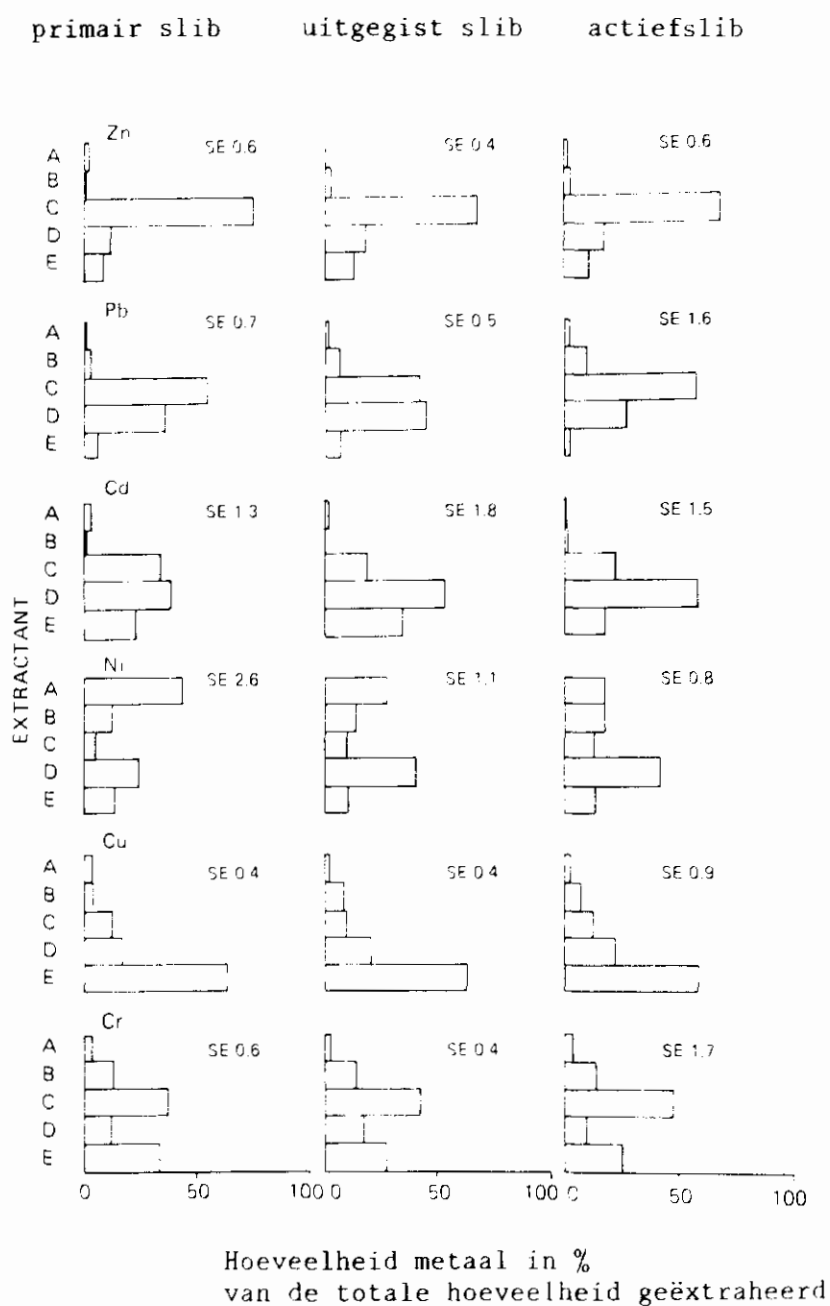
Ni: 62,6 - 106,3 %

Pb: 57,9 - 80,2 %

Zn: 64,5 - 92,5 %

3. Drogen van slib had nauwelijks invloed op de wijze waarop zware metalen in slib zijn gebonden. Alleen bij Pb vond een duidelijke verschuiving plaats (circa 10% van de organische fractie naar loodcarbonaat).
4. Het effect van het gedurende 1 maand opslaan van slib op de bindingsvormen van zware metalen bleek groter te zijn dan de auteurs hadden verwacht. De wijzigingen in bindingsvorm betroffen vooral:
  - Zn + Pb : Verschuiving vanuit de organische fractie naar carbonaten en sulfiden;
  - Ni : Sterke toeneming van de geadsorbeerde fractie (daling van de carbonaatfractie en het organisch gebonden nikkel).





Figuur C.1 Binding van zware metalen in drie soorten zuiveringsslib.

- A : uitwisselbaar gebonden  
 B : geadsorbeerd  
 C : gebonden aan organisch materiaal  
 D : carbonaten  
 E : sulfiden  
 S.E.: standaardafwijking van het gemiddelde (%)  
 Primair slib : 3 monsters  
 Uitgegist slib : 4 monsters  
 Actiefslib : 2 monsters

V. RESULTATEN VERMELD DOOR HOFFMANN <sup>93</sup>Doel

Onderzoek naar de bindingsvormen van zware metalen in actief slib.

Extractiestappen

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. uitwisselbaar gebonden	1 N ammoniumacetaat, pH 7
2. gemakkelijk reduceerbare fase (mangaanoxyde, amorfe ijzer(hydr)oxyden, carbonaten)	0,01 M HNO <sub>3</sub> , pH 2
3. organische fractie + sulfiden	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ammonium- acetaat, pH 2,5
4. restfractie	HF + HClO <sub>4</sub>

Resultaten

Deze zijn vermeld in de tabellen C.6 en C.7.

De auteur vermeldt overigens niet hoeveel slibben volgens deze methode werden geëxtraheerd.

Tabel C.6 Verdeling (in %) van de metalen over een viertal fracties

Reagens	Cd	Zn	Pb	Cu
NH <sub>4</sub> OAc	19 - 33	7 - 11	8 - 18	3 - 7
HNO <sub>3</sub>	23 - 26	15 - 25	6 - 10	0,4 - 1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11 - 36	40 - 56	8 - 47	66 - 87
HF/HClO <sub>4</sub>	10 - 31	18 - 35	31 - 64	9 - 28

Tabel C.7 De invloed van het totaalgehalte aan metalen op de verdeling (in %) van de metalen over een viertal fracties

Metaal	Totaal gehalte mg/kg droge stof	NH <sub>4</sub> Ac	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HF/HClO <sub>4</sub>
Cd	10 - 20	30	30	25	15
	50 - 80	5	20	50	25
Zn	400 - 800	10	25	40	25
	1500 - 4000	10	25	30	35
Pb	300 - 400	15	10	30	45
	450 - 500	-	-	10	90
Cu	300 - 500	5	-	80	15

#### Conclusies

1. Cd en Pb zijn het meest, respectievelijk het minst, biologisch beschikbaar. Lood is in de restfractie waarschijnlijk vooral als loodsulfaat en/of loodoxyde aanwezig. Deze verbindingen kunnen ontstaan bij de omzetting van de loodadditieven uit benzine.
2. Cu is voornamelijk in een organisch gebonden vorm aanwezig.
3. Vooral voor Cd geldt dat bij een laag totaalgehalte een relatief groter gedeelte biologisch beschikbaar is.

VI. METINGEN DOOR SAUERBECK 162Doel

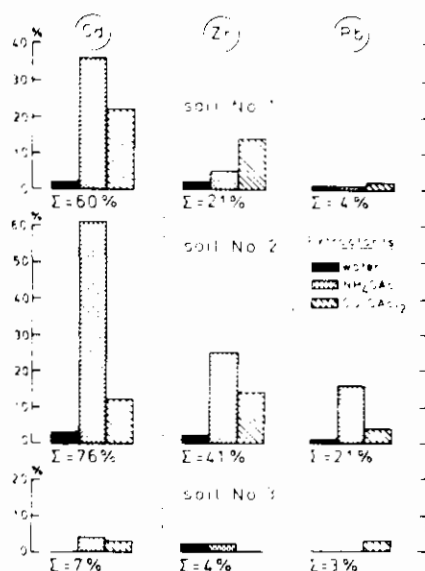
Onderzoek naar de bindingsvormen van zware metalen in met Cd, Zn en Pb verontreinigde bodems en slib. De gronden waren afkomstig uit de omgeving van een zinkverwerkend bedrijf; het slib kwam uit een zeven jaar oude sliblagune. Zie § 3.3.

Extractiestappen

Geëxtraheerde fractie	Reagens
1. water oplosbaar	H <sub>2</sub> O
2. uitwisselbaar gebonden	1 N NH <sub>4</sub> OAc, pH 7
3. complex gebonden	0,05 N Cu(OAc) <sub>2</sub>
4. totaal	koningswater

Resultaten en conclusies

De resultaten zijn weergegeven in figuur C.2.



Figuur C.2 Resultaten van een stapsgewijze extractie van bodems (soil 1 + 2) en slib (soil 3). De extractierendementen zijn opgegeven in % van het totaalgehalte.

BIJLAGE D

DE ONTSLUITING EN SPECIFIEKE EXTRAHEERBAAR-  
HEID VAN ZWARE METALEN IN ZUIVERINGSSLIB

(interimrapportage STORA-project 3.7:  
oktober 1980)

<u>INHOUD</u>	Blz.
SAMENVATTING EN CONCLUSIES	1
1. INLEIDING	4
2. OPZET VAN HET ONDERZOEK	5
2.1 Keuze van de te bemonsteren zuiveringsinrichtingen	5
2.2 Keuze van de te gebruiken "harde" ontsluitingsmethoden	7
2.3 Keuze van de te gebruiken "zachte" extractiemethoden	8
2.4 Keuze van de te bepalen zware metalen	9
3. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK	10
4. BEOORDELING VAN DE GEMETEN TOTAALGEHALTEN	11
4.1 Toetsing van de éénmalige bepaling	11
4.2 Metaalgehalte in afhankelijkheid van de procesvoering	13
5. HET METEN VAN METAALGEHALTEN IN ZUIVERINGSSLIB M.B.V. "ZACHTE" EXTRACTIEMETHODEN	16
5.1 Inleiding	16
5.2 Uitgangspunten voor de "zachte" extractie	16
6. RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK M.B.V. "ZACHTE" EXTRACTIEMETHODEN	17
6.1 Verwerking van de waarnemingsresultaten	17
6.2 Resultaten van het onderzoek	17
6.3 Discussie	18
6.4 Evaluatie	20
7. OPSLAG VAN SLIB	21
8. BIJZONDERE ZUIVERINGSINRICHTINGEN	23
8.1 Thermische conditionering van slib	23
8.2 Zuiveringsinrichtingen met defosfatering	23
8.3 Gescheiden rioolstelsel, geen industriële bijdrage	23
APPENDIX 1: De extractie van zuiveringsslibben	

## SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Zuiveringsslib heeft een bemestende waarde, evenals dierlijke mest en compost, zodat het niet vreemd is dat voor dit slib een afzet in de agrarische sector wordt gezocht. Een van de aan die toepassing verbonden problemen is de introductie, met het slib, van daarin aanwezige persistente stoffen zoals zware metalen, in voedselketens zowel binnen het menselijke voedingspatroon als in min of meer natuurlijke ecosystemen. Om deze reden zijn in de praktijk aan de hoeveelheden metaal per gewichtseenheid droge stof en aan de hoeveelheid droge stof per hectare per jaar maxima gesteld ("richtlijnen").

Over het gedrag van de zware metalen in de bodem, de opneembaarheid voor het gewas en de werkelijke opname door de plant, zijn in voorspellende zin nog weinig concrete uitspraken mogelijk. De in de richtlijnen vermelde maximale gehalten zijn momenteel gebaseerd op zgn. "harde" ontsluitingsmethoden. Alhoewel deze totaalbepalingen onmisbaar zijn bij het registreren van de accumulatie van zware metalen in de met slib bemeste bodem bieden zij slechts een grof houvast: verhoging van het metaalgehalte in de bodem leidt tot een verhoogd metaalgehalte in het gewas. Diverse onderzoekers zijn dan ook van mening dat m.b.v. specifieke ("zachte") extractiemethoden meer realistische gegevens kunnen worden verkregen inzake de belasting van de bodem en het daarop geteelde gewas. Deze extractiemethoden zouden dan analogieën moeten zijn van biologische en fysisch-chemische processen in de bodem.

Het doel van het onderhavige onderzoek was het krijgen van inzicht in de verhoudingen tussen specifieke bindingsvormen van enkele zware metalen tot het totaalgehalte van die metalen in slibben die in Nederland worden geproduceerd. Daartoe werd het slib van 24 zuiveringsinrichtingen onderzocht op een aantal metaalfracties.

Voor de meting van totaalgehalten is gebruik gemaakt van een onlangs genormaliseerde methode, ontsluiting met behulp van salpeterzuur en zoutzuur volgens NEN 6465, gevolgd door atoomabsorptiespectrofotometrie.

Voor de meting van specifieke metaalfracties is gebruik gemaakt van 6 verschillende extractiemiddelen zonder voorafgaande ontsluiting van het slib. Hiermee kan inzicht worden verkregen inzake de directe oplosbaarheid in water, de uitwisselbaarheid tegen waterstofionen, ammoniumionen en natriumionen, en de complexeerbaarheid van de in het slib aanwezige zware metalen. Uiteraard een kwalitatief inzicht daar een ondubbelzinnige kennis over de genoemde processen in de diverse bodemtypen niet mogelijk is.

Naast de éénmalige meting aan alle slibben, zijn twee monsters slib onder diverse omstandigheden ca. drie maanden opgeslagen geweest waarna de metingen zijn herhaald.

### Totaalgehalten aan zware metalen

Alhoewel gemiddeld de uitkomsten van de éénmalige bepaling goed overeenkwamen met het gemiddelde van de bepalingen die routinematig door de zuiverende instanties worden verricht, blijkt de spreiding groot te zijn. Onderzocht zal moeten worden of naast spreiding als gevolg van een wisselende slibkwaliteit en een wisselende representativiteit

van de monsterneming nog andere factoren bijdragen aan die grote spreiding.

Uit die metingen blijkt dat de metaalgehalten van anaëroob gestabiliseerd slib gemiddeld beduidend hoger zijn dan die van aëroob gestabiliseerd slib. Verder lijkt het niet uitgesloten dat het slib van grotere zuiveringsinrichtingen in het algemeen meer metaal bevat dan het slib van kleinere zuiveringsinrichtingen.

#### Specifieke metaalfracties

- In water oplosbare metalen.  
De hoeveelheid oplosbaar metaal is bij anaëroob gestabiliseerd slib groter dan bij aëroob gestabiliseerd slib. Koper en zink zijn relatief goed oplosbaar, chroom en nikkel daarentegen slecht. Bij opslag neemt de oplosbaarheid van de metalen in anaëroob slib af.
- Metaal uitwisselbaar tegen waterstofionen.  
Aëroob gestabiliseerd slib bevat meer uitwisselbare metalen dan anaëroob gestabiliseerd slib. Zink en nikkel zijn beter uitwisselbaar dan koper, lood en chroom. Bij opslag neemt de uitwisselbaarheid in het algemeen toe.
- Metaal uitwisselbaar tegen ammoniumionen.  
Er is weinig verschil aangetoond tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib. Alleen het gehalte aan uitwisselbaar nikkel is in anaëroob slib hoger. Bij opslag verandert er in het aëroob gestabiliseerd slib weinig; de hoeveelheid uitwisselbaar metaal wordt echter kleiner in anaëroob slib.
- Metaal uitwisselbaar tegen natriumionen.  
De gehalten zijn laag, verschillen tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib zijn niet aangetoond.
- Metaal complexeerbaar.  
Bij pH = 7,00 blijkt anaëroob slib meer complexeerbaar koper, zink en cadmium te bevatten dan aëroob gestabiliseerd slib. Bij pH = 4,65 geldt dit alleen voor koper. Lood en nikkel zijn goed complexeerbaar, koper gering. Chroom is slecht complexeerbaar bij pH = 7,00.  
Bij opslag van aëroob gestabiliseerd slib wordt bij pH = 7,00 de complexeerbaarheid van koper, lood, chroom en nikkel groter, van zink echter kleiner. Bij pH = 4,65 wordt de complexeerbaarheid van koper, cadmium en lood groter.  
Bij opslag van anaëroob gestabiliseerd slib wordt bij pH = 7,00 de complexeerbaarheid van alle metalen, behalve lood, kleiner. Bij pH = 4,65 wordt de complexeerbaarheid van alle metalen, behalve chroom, groter.
- Alle extractiemiddelen.  
De grootste gevoeligheid voor praktisch alle extractiemiddelen werd aangetoond voor zink en nikkel. Chroom bleek het minst gevoelig te zijn. Ook cadmium was wellicht weinig gevoelig maar het aantal bruikbare waarnemingen was te gering om duidelijke uitspraken te kunnen baseren.



Aanbevelingen voor verder onderzoek

Met betrekking tot de totaalgehalten aan zware metalen in zuiverings-slib zal aandacht moeten worden besteed aan de factoren die bijdragen tot de grote spreiding in waarnemingsresultaten. Van groter belang is echter onderzoek naar verschillen in metaalgehalten die afhankelijk zijn van de procesvoering en wellicht ook de capaciteit van de rioolwaterzuiveringsinrichting.

Met betrekking tot de gehalten aan specifieke metaalfracties dient onderzoek te worden verricht naar de veranderingen die optreden bij de opslag van slib. Het is hierbij vooral van belang of waargenomen veranderingen van invloed zijn op het gedrag van die zware metalen in de bodem waar het slib wordt toegepast.

## I INLEIDING

De omschrijving van het onderzoek in zijn geheel was als volgt geformuleerd:

Het verkrijgen van inzicht in de betekenis en de bruikbaarheid van diverse ontsluitings- en analysemethoden voor de bepaling van zware metalen in slibben afkomstig van rioolwaterzuiveringsinrichtingen.

In de toelichting van de projectomschrijving wordt gesteld dat het gemeten gehalte aan zware metalen in zuiveringsslib afhangt van de gebruikte ontsluitings- en analysemethoden. Inzicht in de betekenis van de verschillende methoden ontbreekt. Het project beoogt een betekenisvolle ontsluiting van zware metalen in slib aan te geven.

In de voorgaande (eerste) fase van het onderzoek is in de literatuur nagegaan welke methodieken voor het bepalen van zware metalen gangbaar zijn, welke opvattingen de onderzoekers hebben over de door hun gebruikte methoden en of er relaties aantoonbaar waren tussen de diverse gemeten zware metalengehalten in slib - resp. met slib bemeste bodems en de zware metalengehalten in gewassen. De in de literatuur vindbare opvattingen zijn als volgt samen te vatten:

- Verhoging van het metaalgehalte in de bodem leidt in praktisch alle gevallen tot een verhoogd metaalgehalte in het gewas. Harde ontsluitingsmethoden voor de bepaling van zware metalen in slib zijn hier bruikbaar om de accumulatie van zware metalen in de met dat slib bemeste bodem te kunnen volgen.
- Zachte extractiemethoden voor de bepaling van zware metalen in met slib bemeste bodems kunnen inzicht geven in de bindingsvormen van die metalen en dus indirect in de beschikbaarheid voor het gewas op relatief korte termijn.
- De bindingsvormen van de zware metalen in de met slib bemeste bodem worden voor een groot deel bepaald door bodemeigenschappen op de beschouwde plaats en in de beschouwde tijd.

Het onderhavige deel van het onderzoek betreft een inventarisatie van de zware metalensituatie in een aantal in Nederland geproduceerde slibben. Het onderzoek is niet alleen gericht op de absolute aanwezigheid van de zware metalen in zuiveringsslib. Vanwege de grote fluctuaties van de gehalten kan een éénmalige bepaling immers hooguit een indicatief inzicht geven terwijl veel meer informatie kan worden verkregen uit de bestudering van het analysemateriaal dat de beherende instanties reeds beschikbaar hebben. Het doel van dit deelonderzoek is als volgt te omschrijven:

Het krijgen van inzicht in de verhouding tussen de diverse fracties (bindingsvormen) van enkele zware metalen tot het totaalgehalte van die metalen in slibben die in Nederland worden geproduceerd.

De bij dit deelonderzoek verkregen inzichten zijn toepasbaar bij de volgende fasen van het onderzoek, die zich richten op bodems waar reeds gedurende meerdere jaren zuiveringsslib wordt afgezet.

## 2 OPZET VAN HET ONDERZOEK

2.1 Keuze van de te bemonsteren zuiveringsinrichtingen

Ingevolge de omschrijving van het STORA-project 3.7, fase IIa, zou het slib van ca. 30 zuiveringsinrichtingen éénmalig moeten worden bemonsterd voor een onderzoek naar het gehalte aan zware metalen. In overleg met de Begeleidingscommissie voor dit project is een aantal criteria opgesteld voor de keuze van de te bezoeken zuiveringsinrichtingen en de keuze van de te gebruiken ontsluitings- en extractiemethoden. In het hiernavolgende wordt de selectie die ten grondslag ligt aan het onderzoek nader toegelicht.

*Aantal te bezoeken zuiveringsinrichtingen.*

Binnen het budget voor het onderzoek konden zes bemonsteringsritten worden uitgevoerd waarbij telkens vier zuiveringsinrichtingen konden worden bezocht. In totaal werd dus het slib van 24 zuiveringsinrichtingen bemonsterd.

*Spreiding van de bemonsteringsinrichtingen over Nederland.*

Aan de uiteindelijke keuze van de zuiveringsinrichtingen lag mede een compromis ten grondslag tussen een theoretisch ideale landelijke spreiding en een aanvaardbare maximale reisafstand vanuit Delft. Op deze basis zijn de navolgende beherende instanties bij het onderzoek betrokken:

	<u>1e selectie</u>	<u>definitief</u>
- Waterschap De Dommel	5	4
- Waterschap De Aa		
- Waterschap Rogge en Dinkel	6	4
- Hoogheemraadschap van Rijnland	4	3
- Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland	4	3
- Provinciale Waterstaat Utrecht	5	2
- Hoogheemraadschap West-Brabant	5	4
- Zuiveringschap West-Overijssel	5	<u>4</u>
	totaal	24

De randstad en het midden van het land zijn wat ondervertegenwoordigd, het noorden, zuiden en zuidwesten zijn in het geheel niet vertegenwoordigd.

*Het slib moet reeds gedurende tenminste 5 jaar een landbouwkundige bemesting hebben.*

Dit criterium is gesteld met het oog op een eventueel toekomstig onderzoek aan met slib bemeste agrarische bodems.

Van de geselecteerde zuiveringsinrichtingen werd in acht gevallen het slib niet (rechtstreeks) in de landbouw afgezet. In de overige gevallen

werd het slib toegepast in de agrarische sector, in enkele gevallen sinds kort.

*Er moet een goede spreiding zijn over de typen zuiveringsinrichtingen.*

In onderstaande tabel zijn de gekozen zuiveringsinrichtingen naar zuiveringssysteem gerangschikt. Tevens zijn de in Nederland op 31 december 1979 in bedrijf zijnde zuiveringsinrichtingen op analoge wijze gegroepeerd, met uitzondering van de bezinkinrichtingen.

	selectie STORA 3.7		landelijk percentage
	aantal	percentage	
aëratietank (+ slibgisting)	9	37	14
oxydatiebed (+ slibgisting)	4	18	23
oxydatiesloot	9	37	55
oxydatietank	1	4	6
compactinrichting	1	4	2
	24	100	100

Bij de selectie blijken de aëratietanks oververtegenwoordigd te zijn en de oxydatiesloten ondervertegenwoordigd. In haar totaliteit is de selectie overigens wel op te vatten als redelijk representatief.

*Er moet een goede spreiding zijn met betrekking tot de (ontwerp) capaciteiten van zuiveringsinrichtingen.*

In onderstaande tabel zijn de gekozen zuiveringsinrichtingen naar (ontwerp)capaciteit gerangschikt. Tevens zijn de in Nederland op 31 december 1979 in bedrijf zijnde zuiveringsinrichtingen<sup>2</sup> op analoge wijze gegroepeerd, met uitzondering van bezinkinrichtingen.

	selectie STORA 3.7		landelijk percentage
	aantal	percentage	
< 5000 i.e.	1	4	42
5000 - 25.000 i.e.	4	17	29
25.000 - 100.000 i.e.	12	50	21
>100.000 i.e.	7	29	8
	24	100	100

In de selectie zijn de kleine zuiveringsinrichtingen ondervertegenwoordigd en de grote zuiveringsinrichtingen oververtegenwoordigd. Dit is zinvol omdat het grote aantal kleine zuiveringsinrichtingen relatief weinig bijdraagt aan de slibproductie.

*De gehalten aan zware metalen van de gekozen slibben moeten onderling een behoorlijke spreiding vertonen.*

Er werd bij de selectie alleen gezocht naar extreme situaties zoals bekend zeer hoge gehalten en woongebieden.

*De mogelijk moeten ook zuiveringsinrichtingen, van defosfitering wordt toegepast, bij het onderzoek worden betrokken.*

In de selectie zijn drie zuiveringsinrichtingen met defosfitering opgenomen. Hierbij kan echter niet worden gesproken van een langjarige afzet in de agrarische sector.

*A tracht moet worden vervolgd te vinden bij het onderzoek dat wordt gecoördineerd door het Instituut voor de Afkeerbaarheid van Verontreiniging in de Oplossing.*

In verband met de gekozen bemonsteringsroutes kon slechts één zuiveringsinrichting aan dit criterium voldoen.

*Het slib moet versprekt worden in diverse bodemtypen.*

Ook dit criterium is gesteld met het oog op een eventueel toekomstig onderzoek aan met slib bemeste bodems. De spreiding van de gekozen zuiveringsinrichtingen over Nederland geeft een behoorlijke spreiding in de bodemtypen waar het slib wordt afgezet. Alleen de (zware) zee-kleigebieden ontbreken.

## 2.2 Keuze van de te gebruiken "harde" ontsluitingsmethoden

Momenteel zijn drie (ontwerp)normen beschikbaar voor de monstervoorbehandeling van slib voor de bepaling van zware metalen.

Op het IMG-TNO is vooraf een onderzoek verricht naar de praktische uitvoerbaarheid en veiligheidsaspecten van deze drie methoden. Uit dit onderzoek komt de ontsluiting van het slib met salpeterzuur en zoutzuur volgens NEN 6465 naar voren als de meest aantrekkelijke methode. Met deze methode werden steeds de hoogste metaalgehalten en bijna altijd de laagste standaardafwijking gevonden. Bovendien is deze methode handig en veilig in vergelijking tot het gebruik van perchloorzuur.

Tevens werd een telefonische enquête gehouden naar ervaringen met de drie ontsluitingsmethoden voor metalen in slib. Het betrof hier leden van de Subwerkgroep "Slib" van de werkgroep "Atomaire absorptie" van de Coördinatiecommissie "Milieu" van het RMI. Het werken met perchloorzuur werd niet gevaarlijk gevonden indien men zich nauwkeurig aan het voorschrift houdt. Een nadeel van de ontsluiting met salpeterzuur/zwavelzuur is dat lood, barium en calcium hierin niet oplossen. Bij de ontsluiting met salpeterzuur/zoutzuur is er verlies aan zilver door het neerslaan van zilverchloride.

Met ingang van 1 april 1980 zijn voor de afzet van zuiveringsslib in de agrarische sector nieuwe richtlijnen van kracht. Voor de ontsluiting van zware metalen, met uitzondering van kwik en arseen, wordt in deze richtlijn verwezen naar NEN 6465.

Alle hiervoor besproken aspecten hebben ertoe geleid voor het onderhavige onderzoek gebruik te maken van de ontsluiting met behulp van salpeterzuur en zoutzuur volgens NEN 6465.

### 2.3 Keuze van de te gebruiken "zachte" extractiemethoden

Zuiveringsslib is "levend" materiaal; bij verandering van de verblijfsomstandigheden van dit slib is het heel goed denkbaar dat diverse karakteristieken van het slib aan verandering onderhevig zijn.

Uit het voorgaande literatuuronderzoek bleek o.m. de zuurgraad en de redoxpotentiaal van invloed te zijn op de bindingsvormen van de zware metalen in het slib. Voor onderzoek met behulp van zachte extractiemethoden is het van belang te weten wat of de invloed kan zijn van een zekere opslagtijd tussen de monstername en de extractie, en of het nodig is om het extractiemiddel reeds direct bij de monstername aan het slib toe te voegen.

Een juiste bemonstering van het slib en een goede bepaling van zware metalen daarin behoeft op zichzelf geen grote problemen op te leveren. In de praktijk kan echter aan de gewenste eenduidigheid van de bepaling op indirecte wijze geweld worden aangedaan; op de zuiveringsinrichting is er immers sprake van een opslagtijd (indikker, buffertank) die sterkvariabel is hetgeen de situatie, met betrekking tot de bindingsvormen van de zware metalen, kan beïnvloeden.

Op het FCI-TNO is vooraf een verkennend onderzoek verricht naar de reproduceerbaarheid van de bepalingsmethoden en de invloed van een zekere opslagtijd op de extractieresultaten. Het betreft hier extracties met behulp van een acetaatbuffer bij een pH = 4 en met behulp van EDTA in TRIS-buffer bij pH = 6,8.

#### *Reproduceerbaarheid.*

Aëroob- en anaëroobslib zijn op hun koper- en zinkgehalte onderzocht met behulp van een extractie in een acetaatbuffer bij pH = 4 en een extractie in een EDTA Trisbuffer bij pH = 6,8. In beide gevallen werd een goede reproduceerbaarheid waargenomen.

#### *Opslagtijd.*

Bij het aëroob gestabiliseerde slib tenderde een verlenging van de opslagtijd (zeker langer dan 2 dagen) naar een lichte toename van het extractieresultaat (d.w.z. er worden hogere concentraties gemeten).

Bij het anaëroob gestabiliseerde slib was dit juist andersom.

Opslag van slib waaraan reeds bij de monstername extractiemiddel was toegevoegd leverde bijna altijd een verhoging van het extractieresultaat.

Voor het onderhavige onderzoek werd besloten de monsters slib niet langer dan twee dagen op te slaan. Mede gezien de variabele opslagtijd van het slib op de zuiveringsinrichting leek het ook niet zinvol reeds bij de monstername het extractiemiddel toe te voegen.

#### *Keuze van de extractiemethoden.*

Het eerder uitgevoerde literatuuronderzoek bood een veelheid aan extractiemiddelen en werkwijzen. De navolgende zes methoden zijn gekozen, deels op voorstel van TNO, deels in navolging van het EEG-project COST, WP5:

- gedestilleerd water, niet gebufferd (TNO);
- ammoniumacetaat (TNO);
- EDTA in TRIS-buffer (TNO);
- acetaatbuffer (TNO);
- natriumnitraat (EEG);
- EDTA met ammoniumacetaat (EEG).

De bij de extracties gevolgde werkwijzen zijn vermeld in appendix 1.

#### 2.4 Keuze van de te bepalen zware metalen

De richtlijn van de Unie van Waterschappen heeft betrekking op acht zware metalen. Voor het onderhavige onderzoek zijn uit die richtlijn de volgende zes metalen gekozen: koper, zink, cadmium, lood, chroom en zink. Niet bepaald zijn kwik en arseen omdat voor de bepaling hiervan nog geen eensluitende voorschriften bestaan.

### 3 UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

De geselecteerde zuiveringsinrichtingen werden éénmalig bezocht gedurende de maanden februari, maart en april 1980. Het bemonsteren van het slib vond plaats op aanwijzing en met hulp van de bedrijfsleiders. Om mogelijke bijzonderheden van de actuele situatie vast te leggen werd met de bedrijfsleiders een kort gesprek gevoerd over de gang van zaken op de betreffende zuiveringsinrichtingen. Ten behoeve van de verslaglegging werden de zuiveringsinrichtingen gecodeerd met een volgnummer. De ontsluiting resp. extractie van de monsters slib vond zoveel mogelijk plaats op de dag na de monstername.

Van twee zuiveringsinrichtingen, met een naar verwachting hoog resp. laag metaalgehalte, werden extra slibmonsters verzameld. Dit slib werd gedurende ca. drie maanden bewaard, zowel gedroogd, als nat onder aërobe en anaërobe omstandigheden. Na de bewaarperiode vond wederom de bepaling van zware metalen plaats.



## 4. BEOORDELING VAN DE GEMETEN TOTAALGEHALTEN.

4.1 Toetsing van de éénmalige bepaling

Om de éénmalige bepaling door TNO van een goede achtergrond te kunnen voorzien zijn de resultaten vergeleken met resultaten van onderzoek door de zuiverende instanties zelf.

Het van de zuiverende instanties verkregen cijfermateriaal bestond uit éénmalige bepalingen, of gemiddelden van meerdere bepalingen in 1979 al dan niet begeleid door uiterste waarden, of bepalingen die in 1980 waren uitgevoerd.

In tabel 1 staan vermeld de verhoudingen van de bepalingen door TNO t.o.v. het door de zuiverende instanties verstrekte cijfermateriaal. Tevens is vermeld of de bepaling door TNO al dan niet viel binnen de uiterste waarden, voorzover deze door de zuiverende instanties zijn opgegeven.

Bij het vergelijken is niet nagegaan of de door TNO en de door de zuiverende instanties gebruikte ontsluitings- en bepalingsmethoden exact gelijk waren. TNO heeft zich strikt gehouden aan NEN 6465, ten tijde van het onderzoek een normontwerp.

De in tabel 1 vermelde getallenreeksen zijn in eerste instantie getoetst op uitzonderlijke waarnemingen. Hiertoe werd de parameter vrije Q-toets toegepast voor een (éénzijdige) kans op voorkomen van <5%. Na weglating van de aldus gevonden (acht) uitschieters werd voor iedere getallenreeks het rekenkundige gemiddelde en de standaardafwijking bepaald. Beide waarden zijn eveneens in tabel 1 opgenomen.

Afgezien van aangegeven uitschieters zijn voor koper, zink, cadmium en nikkel de waarnemingen van TNO gemiddeld in goede overeenstemming met de waarnemingen van de zuiverende instanties. Voor lood en chroom zijn de waarnemingen van TNO relatief laag. Opvallend is wel de spreiding, vooral voor chroom en nikkel.

De genoemde uitschieters betreffen waarden van R die relatief hoog zijn. Daarentegen is het aantal onderschrijdingen van minimum waarden veel sterker vertegenwoordigd dan het aantal overschrijdingen van maximum waarden, nl. 27 : 11.

Voor het nagaan van mogelijke systematische verschillen tussen de bepalingen door TNO en de bepalingen door de laboratoria van de zuiverende instanties is het aantal bemonsterde slibben per beheersgebied te klein (2-4) waarbij komt dat uitschieters niet mogen worden meegerekend. Een vluchtige indruk kan worden verkregen met de groepering in tabel 2. Hierin is aangegeven of de verhouding R per beheersgebied meer dan 10% kleiner (<), ongeveer gelijk ( $\approx$ ) of meer dan 10% groter (>) is dan het gemiddelde voor alle bepalingen.

Tabel 1. Bepaling metaalgehalten door TNO t.o.v. bepalingen door de zuiverende instanties.

R = verhouding bepaling door TNO/bepaling door zuiverende instanties.  
 + = TNO-bepaling hoger dan door zuiverende instantie opgegeven maximum.  
 0 = TNO-bepaling binnen de door zuiverende instantie opgegeven extremen.  
 - = TNO-bepaling lager dan door zuiverende instantie opgegeven minimum.  
 \* = Cijfermateriaal van zuiverende instantie uit 1e halfjaar 1980.  
 \*\* = Kans op voorkomen <5%.

rwzi nr.	Cu		Zn		Cd		Pb		Cr		Ni	
	R	min. max.	R	min. max.	R	min. max.	R	min. max.	R	min. max.	R	min. max.
01	0,79		0,90		0,80		0,71		0,71		0,88	
02	0,82	-	0,55	-	2,00		0,84	0	1,23	0	1,15	0
03	0,89	0	0,75	-	1,60	0	3,16 <sup>*</sup>	+	1,57	0	1,20	0
04 <sup>*</sup>	0,95	0	1,07	0	7,60 <sup>**</sup>	+	1,10	0	0,93	0	0,31	0
05 <sup>*</sup>	1,01	0	0,99	0	1,25	0	1,11	0	1,64	0	1,36	+
06	0,54	0	0,80	-	0,86	0	0,56	-	0,45	-	1,79	+
07	1,33	0	0,92	0	1,25	0	0,85	0	0,24	-	0,35	-
08	0,92	0	0,76	-	1,00	0	0,60	-	1,36	0	2,00	+
09	0,90		0,84		0,60		0,76		1,00		1,05	
10	0,82		0,89		0,63		1,03		0,64		0,66	
11	0,99		1,04		1,20		0,98		0,83		2,97 <sup>**</sup>	
12	1,45	+	1,31	+	0,71	-	0,53	-	0,95	0	0,58	0
13	0,89		0,83		5,00 <sup>**</sup>		0,81		0,99		0,93	
14	0,78	0	0,56	-	0,71	-	0,66	-	0,38	0	0,63	-
15 <sup>*</sup>	1,08	0	1,29	0	1,40	0	1,33	0	1,20	0	1,30	0
16	0,82		0,81		1,50		0,88		0,53		1,79	
17	0,86		1,02		3,50 <sup>**</sup>		1,14		1,33		0,94	
18	1,52	0	1,34	0	1,00	0	1,95 <sup>*</sup>	+	0,80	0	1,72	0
19	0,95	-	0,99	0	1,23	0	0,68	-	0,77	0	3,17 <sup>**</sup>	+
20	1,67		1,07		1,00		1,10		1,10		0,91	
21	0,83	0	0,69	-	1,00	0	0,68	-	0,92	0	0,48	-
22	0,45		0,53		1,00		0,53		0,40		1,00	
23	1,13	0	1,67	+	0,83	0	0,91	0	5,70 <sup>**</sup>	+	0,34	-
24	0,61	-	0,76	-	0,86	0	0,65	-	0,23	-	0,93	-
$\bar{x}$	0,96		0,93		1,07		0,84		0,88		1,01	
s	0,29		0,27		0,35		0,23		0,40		0,49	

Tabel 2. Afwijkingen van de bepaling door TNO per beheersgebied

Metaal	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
<u>zuiverende instantie</u>						
A	<	<	<	<	<	≈
B	≈	≈	>	≈	≈	≈
C	≈	>	>	>	>	>
D	≈	<	>	>	>	<
E	<	>	>	>	≈	>
F	>	>	<	≈	>	<

Uit tabel 2 kan worden afgeleid dat er in zeker twee gevallen sprake zou kunnen zijn van systematische verschillen die, gezien het gehanteerde criterium van  $\pm 10\%$ , overigens niet groot hoeven te zijn.

#### 4.2 Metaalgehalte in afhankelijkheid van de procesvoering

Bij de bemonsterde zuiveringsinrichtingen kan onderscheid worden gemaakt tussen een aërobe en anaërobe slijbstabilisatie.

In de tabellen 3, 4 en 5 zijn gemiddelde waarden en hun standaardafwijking vermeld voor alle onderzochte slijbten, zowel in hun totaliteit als gesplitst naar procesvoering. Hierbij zijn de hiervoor genoemde uitschieters niet meegerekend, alsmede het chroomgehalte van rwzi nr.18 dat bijzonder hoog is als gevolg van bijzondere omstandigheden.

De groepering van de gegevens in deze tabellen mag slechts indicatief worden gebruikt. Voor de berekening van de standaard afwijkingen is een normale verdeling van het cijfermateriaal aangenomen.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	508	1433	8	297	96	45
S	256	740	5	204	84	43
SZ	50	52	62	69	87	96

Tabel 3. Gemiddelde totaalgehalten van 24 slijbten, weergegeven als mg metaal/kg d.s.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	353	1030	5	198	66	46
S	120	404	1	73	56	51
S%	34	39	20	37	85	111

Tabel 4. Gemiddelde metaalgehalten van 11 aëroob gestabiliseerde slibben, weergegeven als mg metaal/kg d.s.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
mg metaal/kg d.s.						
$\bar{x}$	640	1774	10	380	116	43
S	270	800	7	242	95	35
S%	42	45	70	64	82	81

Tabel 5. Gemiddelde metaalgehalten van 13 anaëroob gestabiliseerde slibben, weergegeven als mg/metaal kg d.s.

Uit de tabellen blijkt dat, met uitzondering van nikkels, de gemiddelde metaalgehalten van de anaërobe slibben beduidend hoger zijn dan de gemiddelde metaalgehalten van de aërobe slibben.

Het verschil in metaalgehalten hoeft niet een gevolg te zijn van het stabilisatieproces; het metaalgehalte van het rioolwater is van groot belang en hiervan zijn geen gegevens voorhanden. Wel blijkt dat van de geselecteerde zuiveringsinrichtingen de aërobe installaties gemiddeld kleiner zijn (57.909 i.e.) dan de anaërobe installaties (74.188 i.e. excl. één zeer grote). Dit verschil is ook op te maken uit de volgende groepring:

	<u>aëroob</u>	<u>anaëroob</u>	<u>totaal</u>
< 5000 i.e.	1	0	1
5000 - 25.000 i.e.	3	1	4
25.000 - 100.000 i.e.	4	8	12
>100.000 i.e.	3	4	7
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	11	13	24

Uit de volgende groepring blijkt dat het metaalgehalte gemiddeld hoger is naarmate de capaciteit van de zuiveringsinrichting groter is:

mg metaal/kg d.s.:	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr <sup>*)</sup>	Ni
<5000 i.e. <sup>**)</sup>	241	1365	<5	144	348	23
5000 - 25.000 i.e.	435	1263	6	242	38	27
25.000 - 100.000 i.e.	526	1529	8	318	87	53
>100.000 i.e.	557	1375	12	360	152	58

\*) excl. monster nr.18

\*\*\*) één zuiveringsinrichting, tevens uitschieter voor chroom.

Een analoge situatie komt naar voren bij een vluchtige verkenning van het cijfermateriaal uit de jaarverslagen van diverse zuiverende instanties. Voor een groepering, zowel naar capaciteit van de zuiveringsinrichting als naar procesvoering, was te weinig cijfermateriaal voorhanden.

In het kader van de gehele zware metalen problematiek is een nadere bestudering van de hier geschetste situatie aan te bevelen.

Uit de metingen van de totaalgehalten aan zware metalen komt naar voren dat het zinvol is in deze studie het onderscheid tussen aëroob en anaëroob slib consequent door te voeren, zonder dat de oorzaak van de verschillen kan worden verklaard.

## 5. HET METEN VAN METAALGEHALTEN IN ZUIVERINGSSLIB M.B.V. "ZACHTE" EXTRACTIEMETHODEN.

### 5.1 Inleiding

Alvorens de resultaten van het onderzoek te bespreken, is het nuttig het doel van het onderzoek in beschouwing te nemen. Er blijkt over de binding van het zware metaal in het zuiveringsslib weinig bekend te zijn. De binding van het zware metaal in zuiveringsslib is echter belangrijk aangezien deze voor een belangrijk deel bepaalt of een metaal wel of niet door de plant opgenomen kan worden. Zo zal een metaal dat sterk aan zuiveringsslib is gebonden en niet door waterstofionen of complexvormers in oplossing gaat zeker niet door een plant opgenomen kunnen worden. Op de metalen, die door waterstofionen of complexvormers in oplossing gaan, wel door de plant opgenomen worden hangt o.a. mede af van de interactie van de vrijgekomen zware metalen met de bodemdeeltjes en het veelal specifieke opnamemechanisme van de plant. Het "harde" ontsluitingsmiddel breekt de slibmatrix volledig af waardoor al het aan slib gebonden zware metaal bepaald wordt. De "zachte" extractiemiddelen interfereren door middel van ionenuitwisseling en complexvorming met de slibmatrix.

### 5.2 Uitgangspunten voor de "zachte" extractie

In het hiervolgende worden de diverse metaalfracties onderscheiden m.b.v. de eigenschappen van de toegepaste extractiemiddelen.

#### In water oplosbare metalen

Het toegevoegde water moet eigenlijk niet worden opgevat als extractiemiddel maar alleen om het bij alle extracties aangehouden extractievolume te verkrijgen. Het gaat dan feitelijk om de uitgangssituatie, de in het slibwater opgeloste metalen. Omdat sommige extracten niet geheel helder waren te krijgen moet de aanwezigheid van colloïdaal opgeloste stof niet uitgesloten worden geacht.

#### Uitwisselbare metaalionen

De extractie van metalen met behulp van ammoniumacetaat, natriumnitraat en een acetaatbuffer pH 4, kan inzicht verschaffen inzake metaalionen die kunnen worden uitgewisseld tegen resp. ammonium-, natrium- en waterstofionen.

#### Complexeerbare metaalfractie

De extractie van metalen met behulp van EDTA kan inzicht verschaffen inzake metalen die kunnen worden gecomplexeerd.

De bereiding van de extractiemiddelen, de werkwijze bij het extraheren en de uitwerking van de meetgegevens zijn verzameld in appendix 1.

## 6 RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK M.B.V. "ZACHTE" EXTRACTIEMETHODEN

6.1 Verwerking van de waarnemingsresultaten

De gemeten gehalten aan zwaar metaal in de diverse extracten van het zuiverings-slib zijn uitgedrukt in percentages betrokken op de totale hoeveelheid zwaar metaal in het zuiverings-slib.

Het waarnemingsmateriaal, d.w.z. de percentages geëxtraheerd metaal, vertoonde op het eerste gezicht een grote spreiding met ogenschijnlijklijke uitschieters.

De eerste ordening bestond uit een scheiding in aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib; bij de totaalgehalten bleek deze scheiding zinvol te zijn en de verschillen in de procesvoering zullen wellicht tot verschillen in bindingsvormen van de metalen hebben geleid.

De tweede ordening bestond uit het opsporen van uitschieters. Hiertoe werd de parameterrijke Q-toets toegepast op de reeksen van het aëroob en anaëroob gestabiliseerde slib voor de 2 x 36 combinaties van metaal en extractiemiddel. Als uitschieter werd beschouwd de waarneming met een (éénzijdige) kans op voorkomen van <5%.

De laatste ordening bestond uit het bepalen van het rekenkundig gemiddelde en de standaardafwijking van de 2 x 36 combinaties van metaal en extractiemiddel, met weglating van de uitschieters en met de aanname dat er sprake was van normale verdelingen.

In de figuren 1 en 2 zijn de gemiddelden en de gebieden van de standaardafwijkingen in staafdiagrammen samengevoegd, zowel per metaal met alle toegepaste extractiemiddelen als per extractiemiddel met alle beschouwde metalen. Voor de volledigheid zijn tevens de niet meeerekende uitschieters aangegeven.

Bij de bespreking van de waarnemingsresultaten moet onder het begrip - spreiding - de standaardafwijking worden verstaan, d.w.z. het gebied waarin 68,2% van de waarnemingen is gelocaliseerd.

6.2 Resultaten van het onderzoekIn water oplosbare metalen (uitgangssituatie)

De anaëroob gestabiliseerde slibben leveren naast een gemiddeld twee en een halve maal grotere spreiding ook een ruim twee maal groter gemiddelde dan de aëroob gestabiliseerde slibben, 8,3% tegen 3,9%. Omdat het metaalgehalte van de anaërobe slibben gemiddeld een factor 1,7 hoger is dan van de aërobe slibben, zullen de slibben, bij gelijk drogestofgehalte, ruim drie maal zoveel wateroplosbare metalen bevatten als de aërobe slibben.

Voor wat betreft de afzonderlijke metalen blijken chroom en nikkel in aëroob slib relatief slecht oplosbaar te zijn, koper en zink in anaëroob slib daarentegen goed oplosbaar.

Metaal uitwisselbaar tegen ammoniumionen

Het vangstpercentage is voor beide slibsoorten gelijk aan dat voor de wateroplosbare fractie van aëroob slib. Op deze (gemiddelde)regel is één uitzondering nl. voor nikkel, dat in anaëroob slib het dubbele oplevert van het percentage uit aëroob slib.

Metaal uitwisselbaar tegen waterstofionen

Het aëroob gestabiliseerde slib levert gemiddeld een hoger percentage aan uitwisselbare metalen dan het anaëroob gestabiliseerde slib. Per metaal lopen de vangstpercentages sterk uiteen. De gemiddelde percentages voor zink en nikkel zijn zeer hoog.

Metaal uitwisselbaar tegen natriumionen

Met betrekking tot het gemiddelde vangstpercentage is er geen verschil aantoonbaar tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib. Per metaal zijn de gemeten verschillen verder zo gering dat niet kan worden gesproken van een duidelijk verschil in gedrag tussen de diverse metalen.

Complexeerbaarheid van de metalen

De complexeerbaarheid van de zware metalen in het slib is onderzocht m.b.v. EDTA bij een pH = 7,0 (TRIS) en pH = 4,65 (ammoniumacetaat). Gemiddeld blijken de metalen bij pH = 7,0 veel beter complexeerbaar te zijn dan bij pH = 4,65. Daarnaast bestaat de tendens dat koper, zink en cadmium in het anaërobe slib bij pH = 7,0 beter complexeerbaar zijn dan deze metalen in het aërobe slib. Bij pH = 4,65 zijn de metalen in de aërobe slibben enigszins beter complexeerbaar.

## 6.3

Discussie

Bij het onderzoek van de metaalgehalten in zuiverings-slib m.b.v. "zachte" extractiemethoden is uitgegaan van een plantrelevantie van de extractiemethode in kwalitatieve zin. De extractiemethode zou dan moeten leiden tot globaal dezelfde biologische en fysisch/chemische omzettingen van metalen in de bodem die leiden tot oplosbare metaalverbindingen die door de plant met het bodemvocht zouden kunnen worden opgenomen. In tabel 6 is aangegeven of een metaal met de diverse extractiemethoden beter (>), ongeveer gelijk (≈) of slechter (<) omzetbaar is dan het gemiddelde van een extractiemethode voor alle metalen.

Tabel 6. Omzetbaarheid van een metaal t.o.v. het gemiddelde van alle metalen (aëroob/anaëroob)

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
direct oplosbaar	>/>	>/>	?/<	≈/≈	</<	</≈
ionen uitwisseling						
H <sup>+</sup>	</<	>/>	?	</<	</<	>/>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	>/≈	>/>	?	>/<	</<	≈/≈
Na <sup>+</sup>	>/≈	≈/≈	?	</<	</≈	>/>
complexvorming						
pH = 7,0	</<	≈/≈	</≈	>/>	</<	>/<
pH = 4,65	</<	≈/≈	?	>/>	≈/≈	>/>



Uit tabel 6 kunnen, samenvattend, de volgende conclusies worden afgeleid:

- Zink en nikkel zijn gevoelig voor een groot aantal omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid. Dit geldt zowel voor het aëroob als anaëroob gestabiliseerde slib;
- Chroom is relatief weinig gevoelig voor een groot aantal omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid. Dit geldt zowel voor het aëroob als anaëroob gestabiliseerde slib;
- Koper is relatief slecht complexeerbaar en uitwisselbaar tegen waterstofionen;
- Lood is gevoelig voor complexvorming.

Voor cadmium zijn te weinig gegevens beschikbaar alhoewel het er op lijkt dat de gevoeligheid voor omzettingen die leiden tot een betere oplosbaarheid niet groot is.

Met betrekking tot de zuurgraad kan worden gesteld dat zink en nikkel via ionenuitwisseling gevoelig zijn bij een lage pH hetgeen ook geldt voor lood en nikkel via complexering. Bij een hoge pH zijn lood en zink gevoelig voor complexering.

Bij de verwerking van de waarnemingsresultaten is de scheiding tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib consequent doorgevoerd. De constatering dat het anaërobe slib een hoger metaalgehalte heeft dan het aërobe slib zou kunnen worden "toegeschreven" aan verschillen in de procesvoering. Omdat de procesvoering invloed kan hebben op de bindingsvormen van de diverse metalen is het uiteraard zinvol om na te gaan of bij de "zachte" extracties het genoemde onderscheid ook doorwerkt in de extractieresultaten.

In tabel 7 zijn de verhoudingen weergegeven van de vangstpercentages tussen anaëroob en aëroob gestabiliseerd slib. Een verhouding  $\approx 1$  geeft aan dat de metalen in beide slibsoorten zich ongeveer gelijk gedragen. Een verhouding  $> 1$  geeft aan dat anaëroob gestabiliseerd slib een hoger vangstpercentage oplevert dan aëroob slib en voor een verhouding  $< 1$  geldt het omgekeerde.

Tabel 7. Verhouding van de vangstpercentages metaal tussen anaëroob en aëroob gestabiliseerd slib.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
direct oplosbaar	1,56	1,70	?	1,72	2,66	3,00
ionenuitwisseling						
H <sup>+</sup>	0,42	0,53	?	0,78	0,69	0,86
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,71	0,91	?	0,67	0,38	2,09
Na <sup>+</sup>	0,44	1,96	?	1,61	1,66	0,83
complexvorming						
pH = 7,0	1,56	1,42	1,72	0,95	0,98	0,90
pH = 4,65	1,20	0,68	?	0,80	0,71	0,50

Uit tabel 7 kunnen, samenvattend, de volgende conclusies worden afgeleid:

- De directe oplosbaarheid is voor alle metalen het grootst bij anaëroob gestabiliseerd slib. Dit geldt het sterkst voor chroom en nikkel.
- De uitwisseling tegen ammoniumionen is voor nikkel het grootst bij anaëroob slib, en voor koper en lood het grootst bij aëroob slib.
- De uitwisseling tegen natriumionen is voor zink, lood en chroom het grootst bij anaëroob slib en vooral voor koper het grootst bij aëroob slib.
- De uitwisseling tegen waterstofionen is voor alle metalen het grootst bij aëroob gestabiliseerd slib.
- De complexering bij pH = 7,0 is voor koper, zink en cadmium het grootst bij anaëroob slib, hetgeen ook geldt voor koper bij pH = 4,65.
- De complexering bij pH = 4,65 is voor zink, lood, chroom en nikkel het grootst bij aëroob slib.

#### 6.4

##### Evaluatie

Het onderzoek naar de gehalten aan zware metalen in zuiveringsslib m.b.v. "zachte" extractiemethoden heeft als achtergrond dat er relaties zouden bestaan tussen bepaalde metaalfracties in het slib dat in de agrarische sector wordt afgezet en de reacties van de gewassen daarop.

Uit de resultaten van het onderzoek blijkt dat zink en nikkel gevoelig zijn voor praktisch alle biologische en fysisch-chemische processen, die leiden tot een betere oplosbaarheid. Chroom daarentegen vertoont de geringste gevoeligheid.

Koper blijkt relatief goed oplosbaar te zijn maar fixatie in de bodem lijkt niet uitgesloten te zijn gezien de geringe gevoeligheid voor andere omzettingsprocessen.

Voor lood valt de goede complexeerbaarheid op. Of de gevormde complexen voor de plant opneembaar zijn is echter uit het onderzoek niet af te leiden.

Vanwege de lage cadmiumgehalten valt over de bindingsvormen van cadmium weinig te zeggen. Enerzijds lijkt het erop dat cadmium weinig gevoelig is voor de diverse genoemde processen, anderzijds wordt de aanwezigheid van cadmium ook bij zeer lage gehalten gewantrouwd, resulterend in zeer lage toelaatbaarheidsgrenzen.

Uit het onderzoek is ook gebleken dat de bindingsvormen van metalen in slib sterk afhankelijk kunnen zijn van de wijze van stabilisatie van het slib. De uiteindelijke invloed van deze onderlinge verschillen op de plantrelevantie is echter niet aan te geven; het is uiteindelijk de plant die de opname regelt. Wel kan deze kennis toepasbaar zijn bij meer gedetailleerd onderzoek naar het wezen van de diverse bindingsvormen van zware metalen in zuiveringsslib.

## 7 OPSLAG VAN SLIB.

Uit een vooronderzoek (zie paragraaf 2.3) was reeds gebleken dat opslag van slib tussen monsternamen en (zachte) extractie gevolgen had voor het extractieresultaat.

In de praktijk is er regelmatig sprake van opslag van slib tussen het indikken en de afzet zodat het interessant was iets meer inzicht te krijgen m.b.t. veranderingen in de metaalfracties als gevolg van die opslag. Op droogbedden is er naast de opslag tevens sprake van droging. Ook na de toepassing als meststof vindt in zekere mate een uitdroging plaats.

Van twee zuiveringsinrichtingen is slib ca. 3 maanden bewaard, zowel nat aëroob, nat anaëroob als luchtdroog. Het betreft hier monsters nr.02 (aëroob gestabiliseerd slib met relatief lage metaalgehalten) en nr.15 (anaëroob gestabiliseerd slib met relatief hoge metaalgehalten).

Na de opslag werden in deze slibben wederom alle metalen bepaald met behulp van de volledige ontsluiting en de 6 "zachte" extractiemethoden. Alle waarnemingen zijn verzameld in figuur 3 (aëroob gestabiliseerd slib) en figuur 4 (anaëroob gestabiliseerd slib). Zeer globaal kan uit de figuren het volgende worden afgeleid:

- directe oplosbaarheid in water

De metalen in anaëroob gestabiliseerd slib waren gemiddeld beter oplosbaar dan de metalen in aëroob gestabiliseerd slib. Bij alle vormen van opslag wordt de oplosbaarheid in het anaëroob gestabiliseerd slib kleiner zodat de verschillen vanwege de stabilisatie kleiner worden en wellicht wegvallen.

- uitwisselbaarheid tegen ammoniumionen

De uitwisselbaarheid was globaal onafhankelijk van de stabilisatiemethode. Bij opslag wordt de uitwisselbaarheid in het anaëroob gestabiliseerde slib kleiner. Veel kan dit niet betekenen gezien de toch al geringe vangstpercentages.

- uitwisselbaarheid tegen waterstofionen

De metalen in het anaëroob gestabiliseerd slib waren gemiddeld wat slechter uitwisselbaar dan de metalen in het aëroob gestabiliseerd slib. Bij alle vormen van opslag nam de uitwisselbaarheid toe voor beide stabilisatietypen.

- uitwisselbaarheid tegen natriumionen

In de oorspronkelijke slibben was geen verschil in uitwisselbaarheid waar te nemen tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib. Na opslag blijken er wel verschillen zijn waar te nemen: bij aëroob gestabiliseerd slib een licht verhoogde uitwisselbaarheid en bij anaëroob gestabiliseerd slib een verlaagde uitwisselbaarheid.

- complexeerbaarheid

Bij pH = 7,0 waren de metalen in het anaëroob gestabiliseerd slib beter complexeerbaar dan die in het aëroob gestabiliseerd slib. Bij opslag neemt

de complexeerbaarheid in het aërobe slib wat toe en in het anaërobe slib af. Evenals bij de directe oplosbaarheid in water zullen de verschillen tussen beide slibtypen bij opslag afnemen en wellicht wegval-  
len.

Bij pH = 4,65 blijven de oorspronkelijke verschillen tussen aëroob en anaëroob gestabiliseerd slib aanwezig omdat bij beide typen slib de complexeerbaarheid toeneemt. Gezien de overeenkomst met de uitwissel-  
baarheid tegen waterstofionen kan ook bij deze extractiemethode die uitwisselbaarheid een belangrijke rol spelen.

Uit een éénmalige bewaarproef met twee slibben, met bovendien een wel zeer eenvoudige proefopzet, kunnen uiteraard geen algemene conclusies worden getrokken. De waargenomen veranderingen in de extraheerbaarheid van de metalen waren echter zo groot dat een nader onderzoek zeer zinvol is. Enerzijds gaat het hierbij om de invloed van de opslag van het slib tus-  
sen produktie en afzet op de analyseresultaten; anderzijds wordt het nu ook zeer duidelijk dat na het brengen van het slib op agrarische bodems de eigenschappen van de metalen in dat slib sterk kunnen veranderen.

## 8 BIJZONDERE ZUIVERINGSINRICHTINGEN

### 8.1 Thermische conditionering van slib

Monster nr.07 was afkomstig van thermisch geconditioneerd slib. Bovendien was hier sprake van een grote industriële bijdrage aan afvalwater. De door TNO bepaalde totaalgehalten aan chroom en nikkel zijn laag maar in vergelijking met de waarnemingen van de zuiverende instantie niet uitzonderlijk laag.

De zachte extracties leveren het volgende beeld op:

Koper: relatief lage vangstpercentages, vooral bij EDTA

Zink: relatief hoge vangstpercentages bij EDTA en de acetaatbuffer.

Cadmium: relatief lage vangstpercentages, behalve bij EDTA/ammoniumacetaat.

Lood: opvallend is een relatief hoog vangstpercentage bij EDTA/ammoniumacetaat.

Chroom: de vangstpercentages zijn normaal tot aan de lage kant.

Nikkel: de vangstpercentages zijn normaal te noemen.

### 8.2 Zuiveringsinrichtingen met defosfatering

Van de monsternrs. 14, 16 en 20 bleek de bepaling van het totaalgehalte door TNO relatief laag te zijn bij monster nr.14.

Met betrekking tot de zachte extracties hebben de drie genoemde monsters zich niet als groep kunnen onderscheiden van de overige monsters. De enige onderlinge overeenkomsten bestonden uit:

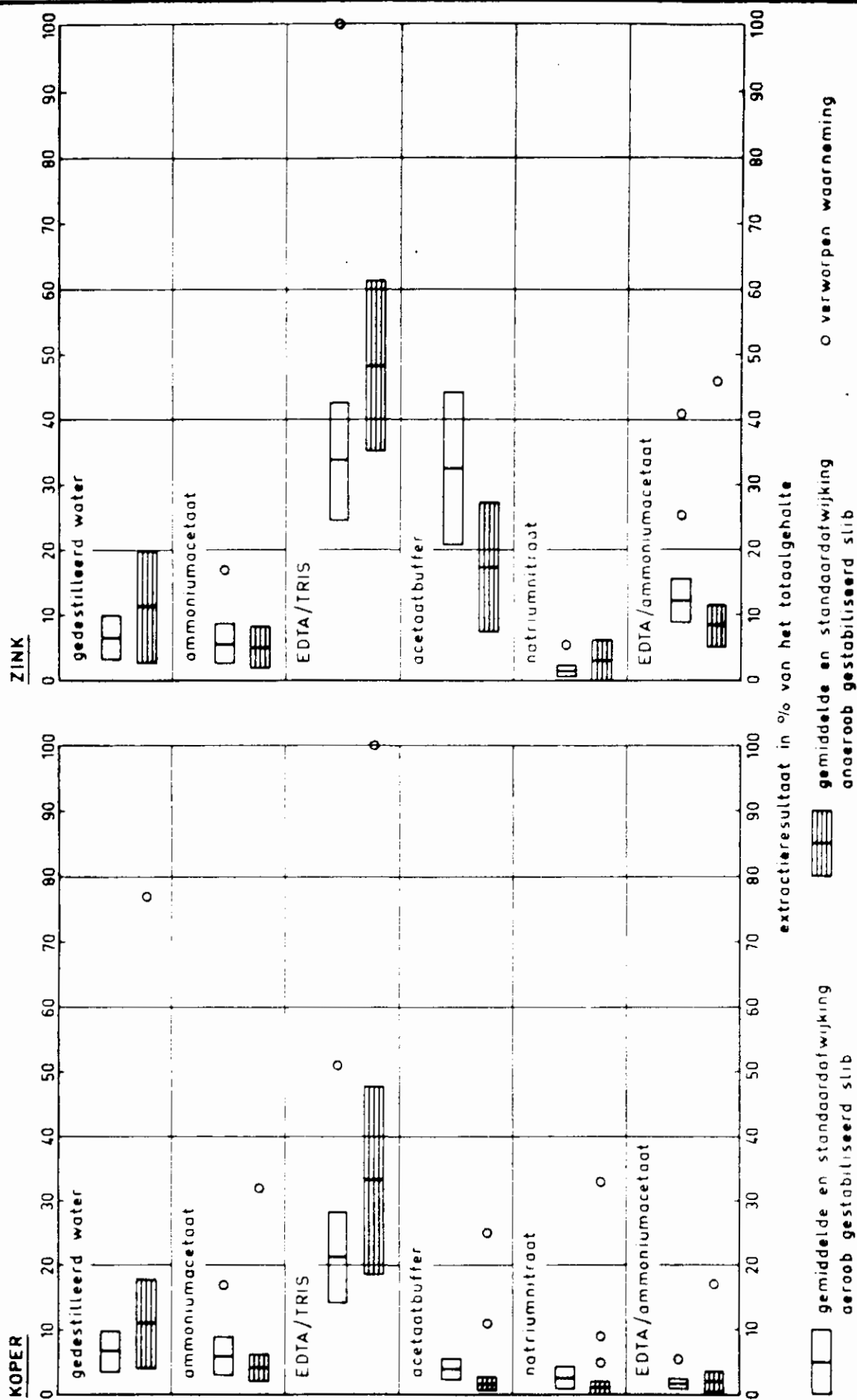
zink: hoog vangstpercentage met acetaatbuffer en EDTA/ammoniumacetaat.

lood: laag vangstpercentage met EDTA/ammoniumacetaat.

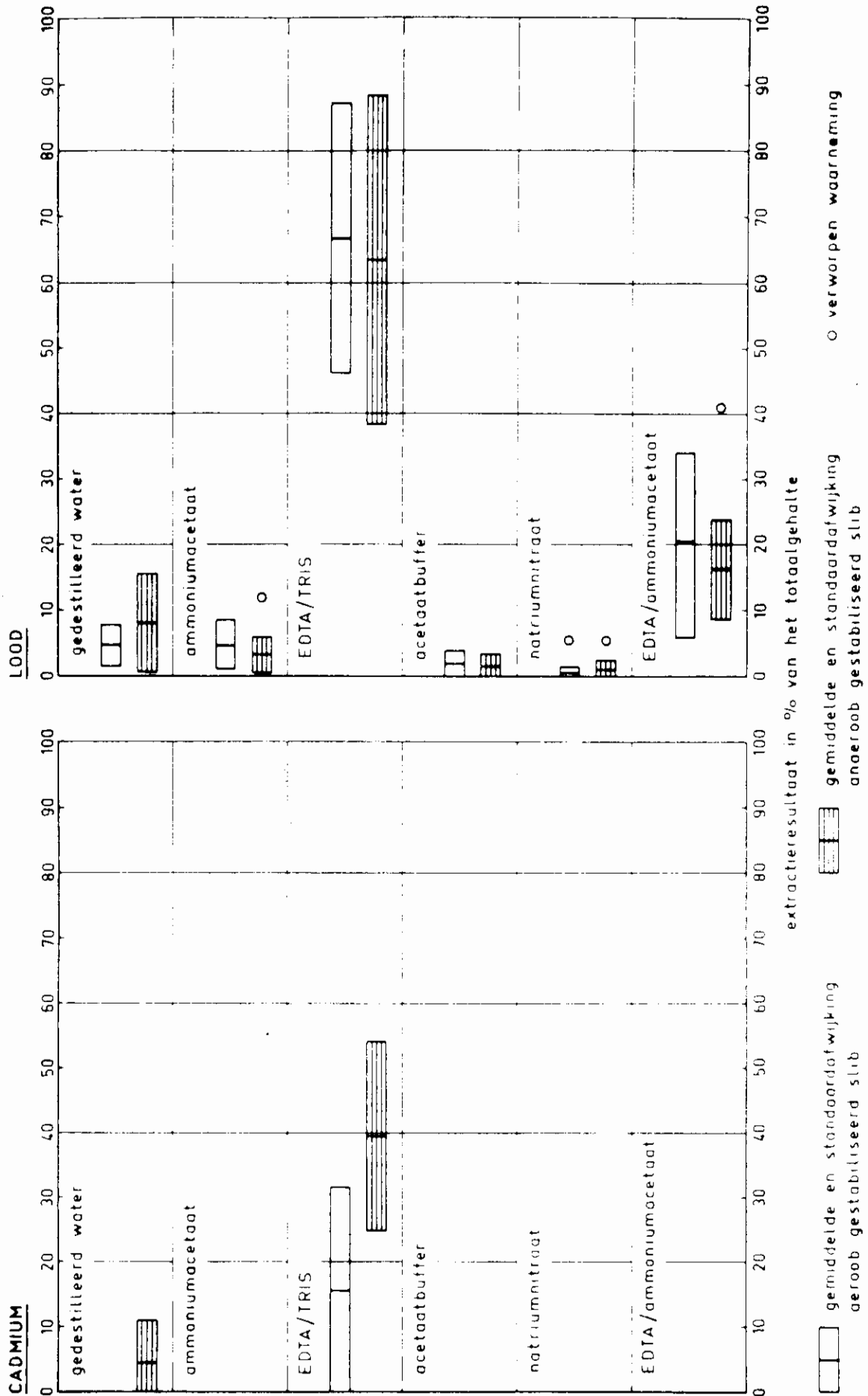
### 8.3 Gescheiden rioolstelsel, geen industriële bijdrage

Totaalgehalte: Met uitzondering van koper en nikkel (?) lagen in monster nr.11 de metaalgehalten lager dan het gemiddelde gehalte van alle dertien monsters anaëroob gestabiliseerd slib.

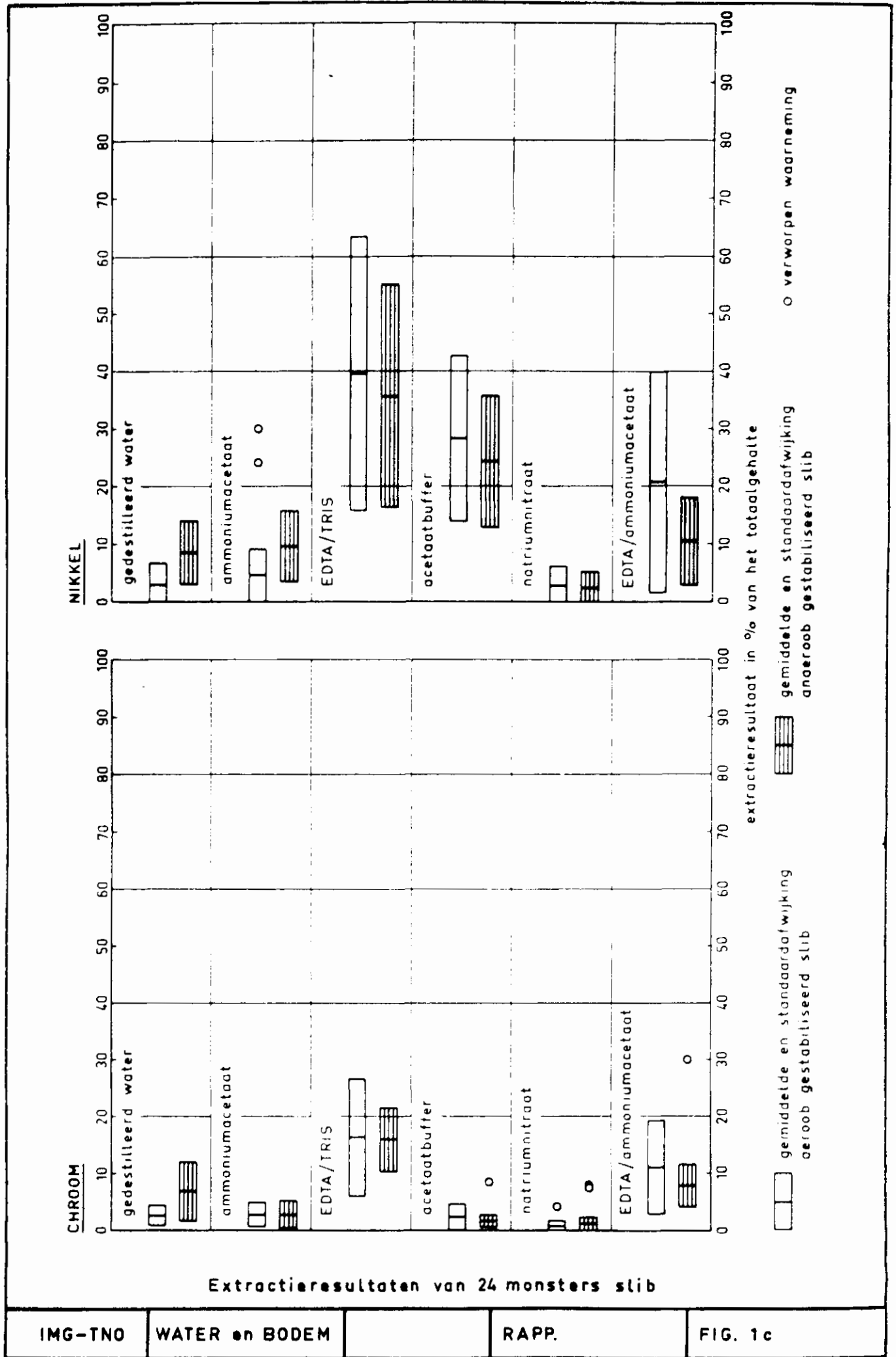
Zachte extractie: Voor koper, zink en cadmium werden relatief hoge vangsten waargenomen bij EDTA/TRIS en bij acetaatbuffer. Nikkel leverde bij alle extractiemiddelen lage vangstpercentages.



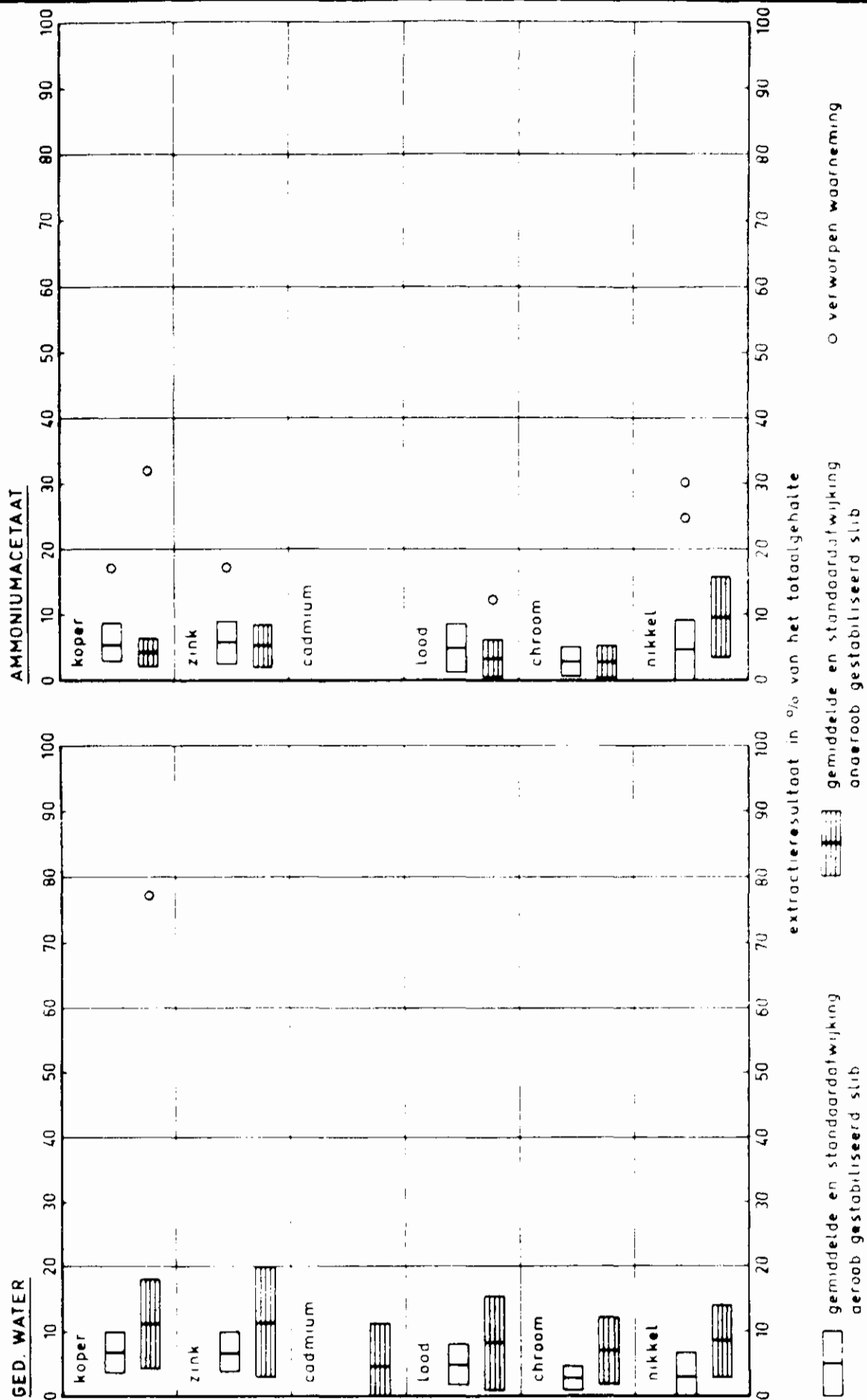
Extractieresultaten van 24 monsters slib



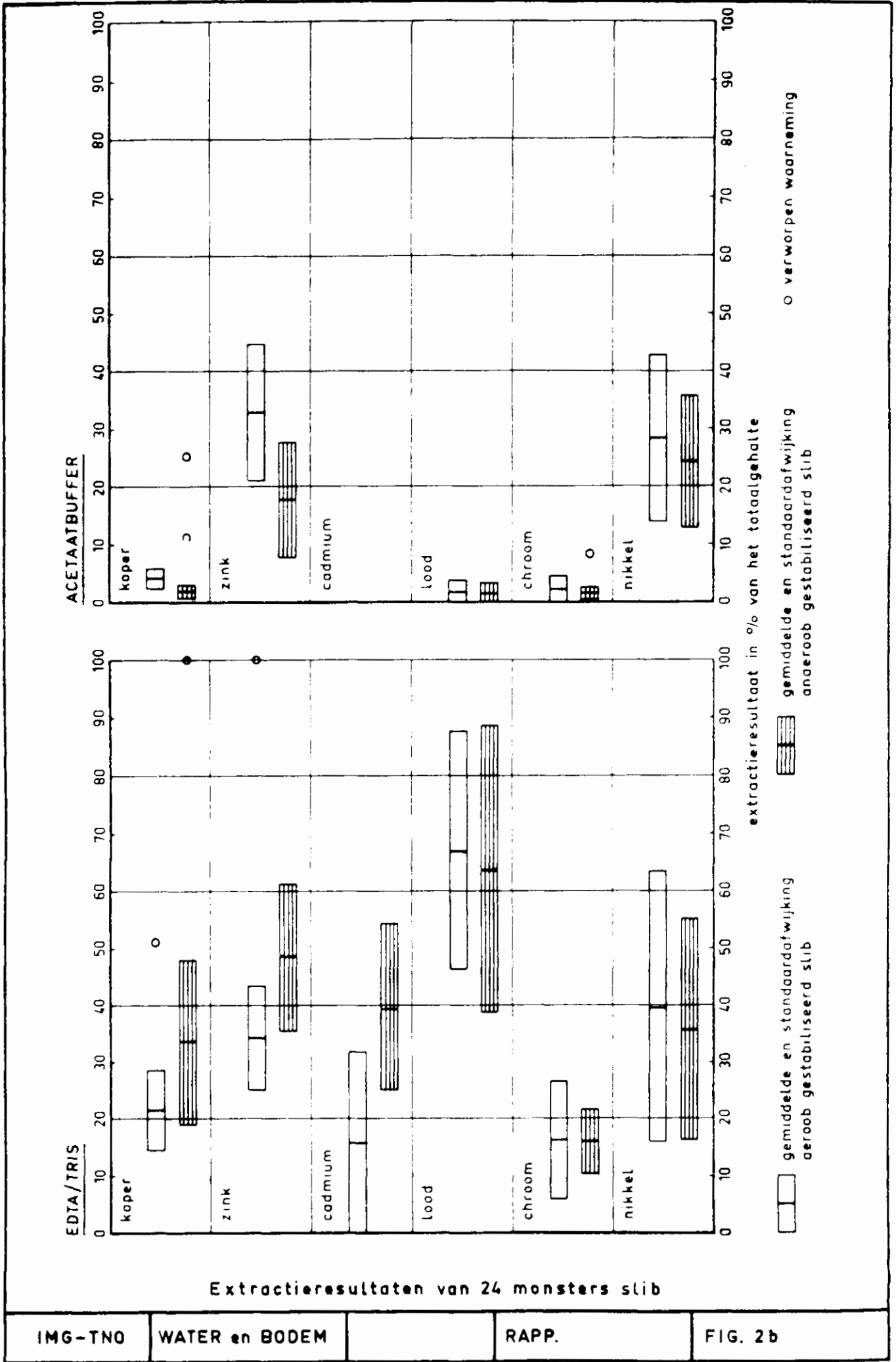
Extractieresultaten van 24 monsters slib

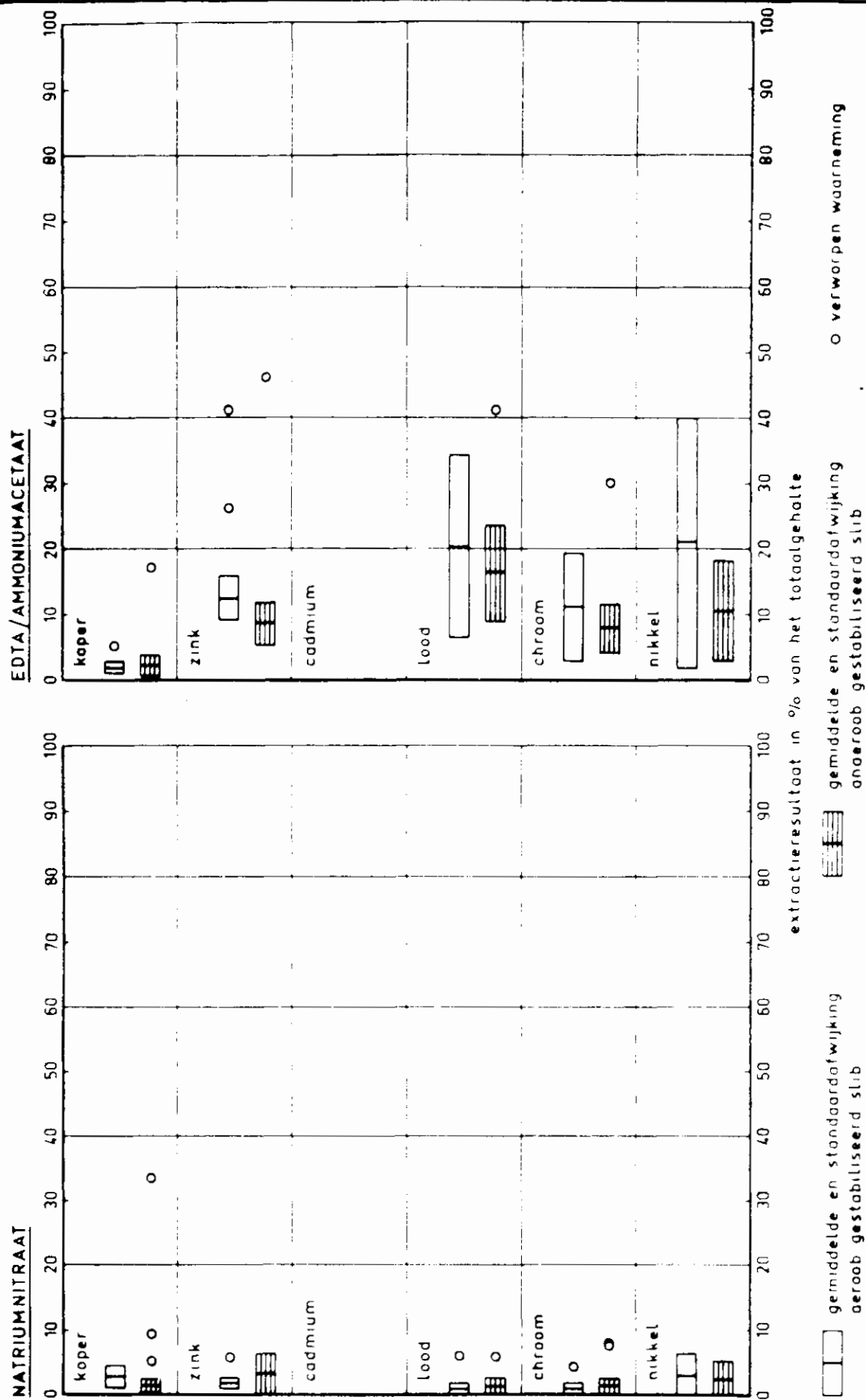




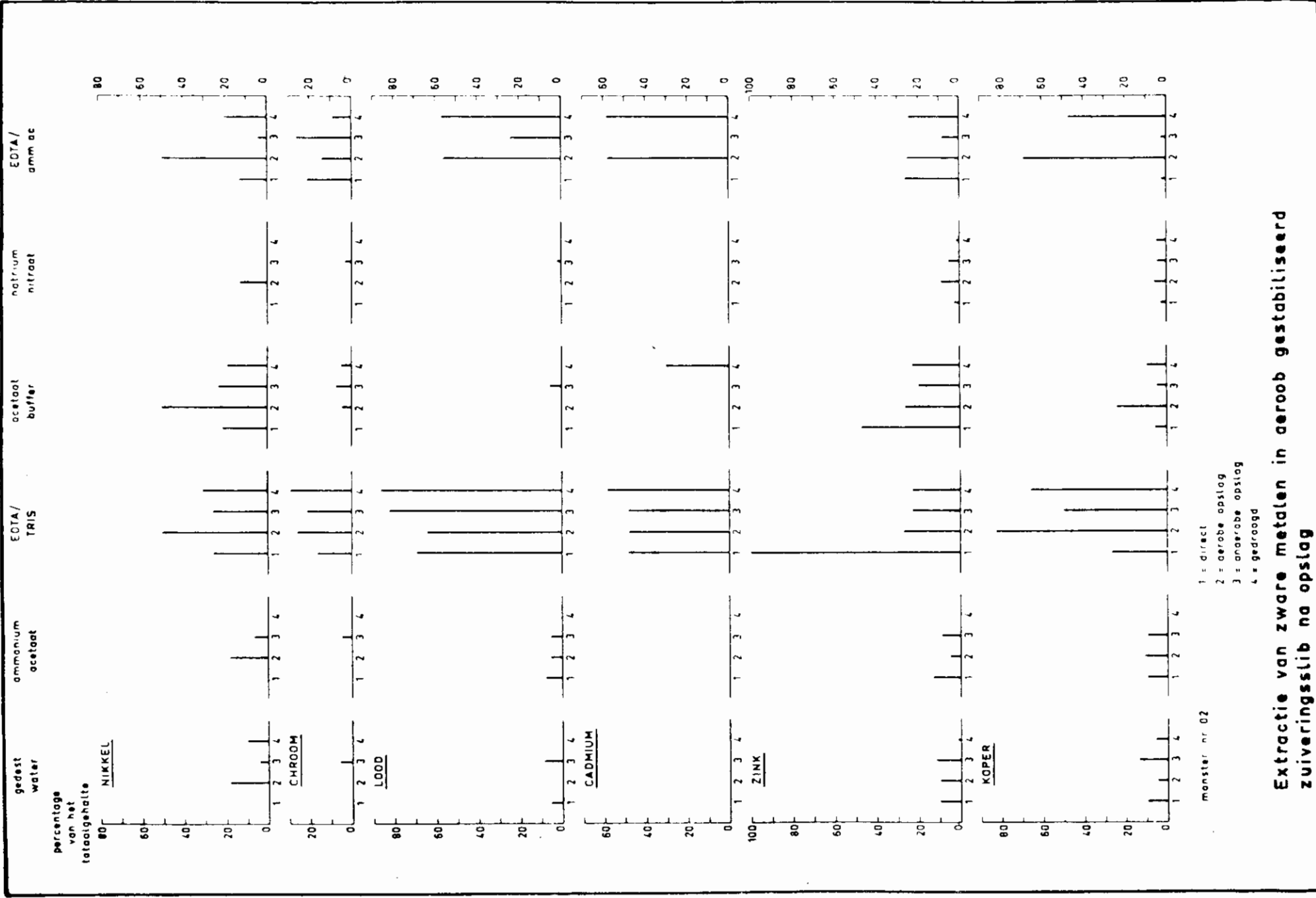


Extractieresultaten van 24 monsters slib

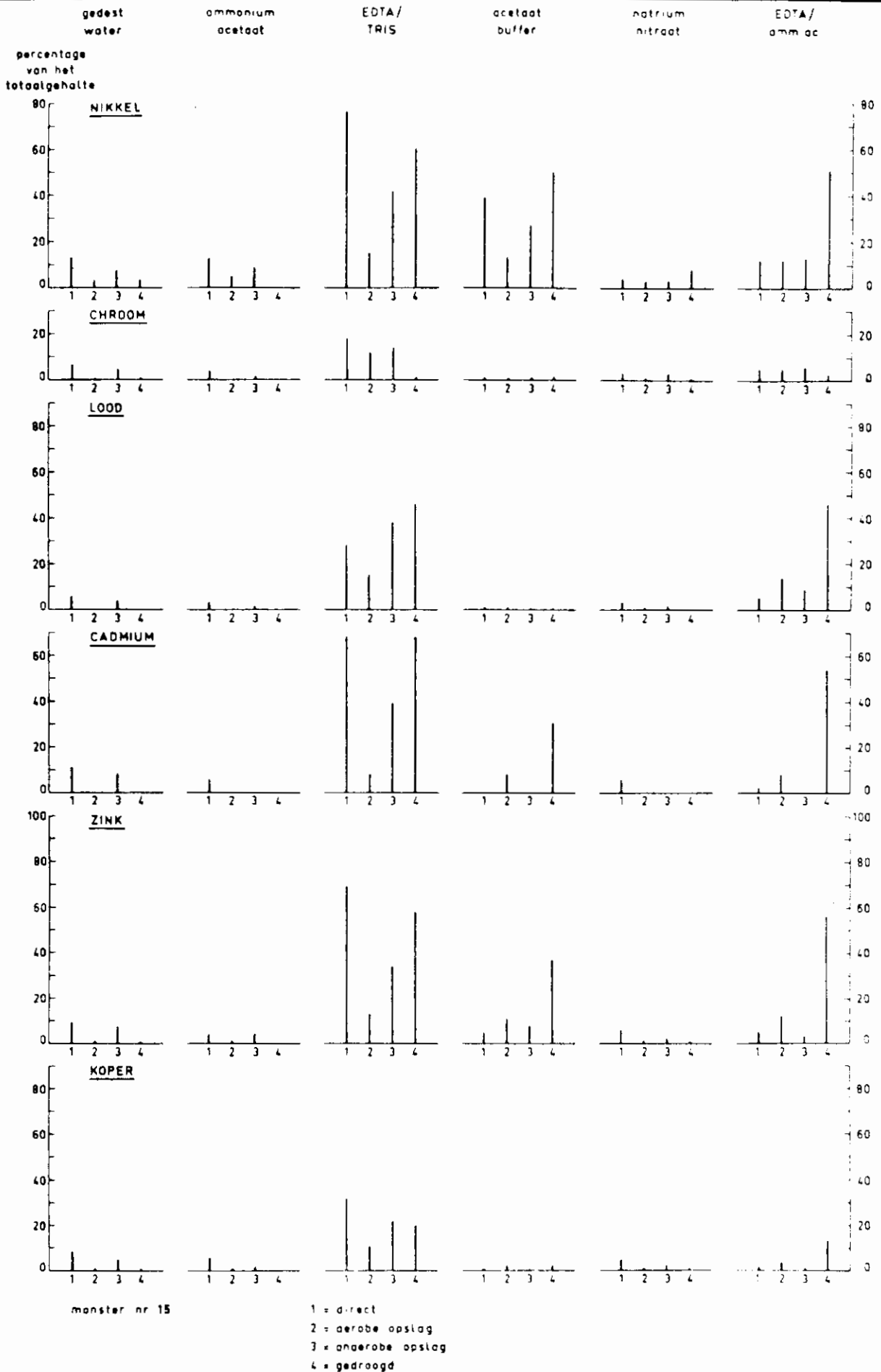




Extractieresultaten van 24 monsters slib



Extractie van zware metalen in aeroob gestabiliseerd zuiveringsstib na opslag



Extractie van zware metalen in anaeroob gestabiliseerd zuiverings-slib na opslag

Appendix 1DE EXTRACTIE VAN ZUIVERINGSSLIBBEN1. Inleiding

Bij de extractie van zuiveringsslibben wordt gebruik gemaakt van extractiemiddelen die interfereren met het zuiveringsslib zonder dat de organische structuur irreversibel wordt veranderd. De werking van het extractiemiddel berust op ionenuitwisseling, verandering in zuurgraad en complexvorming.

Aan het zuiveringsslib wordt een geconcentreerd extractiemiddel toegevoegd waarna het mengsel gedurende  $\frac{1}{2}$ , 2 of 24 uur wordt geroerd. Na de extractie wordt het mengsel gecentrifugeerd en wordt het supernatant gefiltreerd. In het filtraat worden de concentraties van de zware metalen koper, zink, cadmium, lood, chroom en nikkel gemeten met de atoomabsorptiespectrofotometer.

2. Bereiding van de extractiemiddelen2.1. 0,5 M. ammoniumacetaat

Weeg 385 gram ammoniumacetaat af in een bekersglas van 1,0 liter en voeg 500 milliliter gedestilleerd water toe. Los onder roeren het ammoniumacetaat op en breng de oplossing over in een maatkolf van 1,0 liter. Vul de maatkolf met gedestilleerd water aan tot 1,0 liter.

2.2. 1,25 M. TRIS-buffer pH = 7,0 met 0,25 M. EDTA

Weeg 151 gram TRIS (2-amino-2 (hydroxymethyl)-1,3 propaandiol) af in een bekersglas van 1,0 liter.

Voeg achtereenvolgens 500 milliliter gedestilleerd water en 84,3 milliliter geconcentreerd zoutzuur (36 gew.%) toe. Los het TRIS onder roeren op en voeg 93,1 gram EDTA (ethyleendiamine tetra-acetaat dinatriumzout 2 aq.) toe.

Breng na het oplossen van het EDTA de oplossing over in een maatkolf van 1,0 liter. Vul de maatkolf met gedestilleerd water aan tot 1,0 liter.

2.3. 5,0 M acetaatbuffer pH = 4,0

Weeg 77,7 gram watervrij natriumacetaat af in een bekersglas van 1,0 liter. Voeg achtereenvolgens 500 milliliter gedestilleerd water en 235 milliliter ijsazijn toe. Los het natriumacetaat onder roeren op. Breng de oplossing over in een maatkolf van 1,0 liter. Vul de maatkolf met gedestilleerd water aan tot 1,0 liter.

2.4. 1,0 M. natriumnitraat

Weeg 85,0 gram natriumnitraat af in een bekersglas van 1,0 liter. Voeg 800 milliliter gedestilleerd water toe en los het natriumnitraat onder roeren op. Breng de oplossing over in een maatkolf van 1,0 liter.

2.5. 5,0 M. ammoniumacetaat met 0,2 M. EDTA pH = 4,65

Weeg 385 gram ammoniumacetaat af in een bekeerglas van 1,0 liter. Voeg achtereenvolgens 250 milliliter gedestilleerd water en 250 milliliter ijsazijn toe. Los het ammoniumacetaat onder roeren op en voeg 58,5 gram EDTA (ethyleendiamine tetra-acetaat in de zuur-vorm) toe. Breng na het oplossen van het EDTA de oplossing over in een maatkolf van 1,0 liter. Vul de maatkolf met gedestilleerd water aan tot 1,0 liter.

3. WERKWIJZE

Weeg in een bekeerglas van het extractie-apparaat (1e flocculateur FLH 6 Hydrocure Bonneuil s/Marne) 225 gram zuiveringsslib af en voeg 25 gram van het extractiemiddel toe. Roer het zuiveringsslib met de extractiemiddelen water; ammoniumacetaat; TRIS-buffer pH = 7,0 met EDTA en acetaatbuffer pH = 4,0 gedurende 24 uur bij 120 omwentelingen per minuut. Roer het zuiveringsslib met de extractiemiddelen ammoniumacetaat met EDTA en natriumnitrat respectievelijk  $\frac{1}{2}$  en 2 uur bij 120 omwentelingen per minuut.

Centrifugeer na de extractie 100 milliliter extract gedurende 5 minuten bij 3000 g. Filtreer het supernatant over een Büchnertrichter met glasvezelfiltreerpapier Whatman GF/A. Bepaal in het filtraat de zware metalen koper, zink, cadmium, lood, chroom en nikkel met de atoomabsorptiespectrofotometer bij respectievelijk 324,7; 213,9; 228,8; 217,0; 357,9 en 231,8 nm.

4. UITWERKING

Bereken het gehalte zwaar metaal in het extract met betrekking tot de droogrest van het zuiveringsslib als volgt:

$$A = \frac{C_m}{0,9D} \times 100\%$$

A = gehalte zwaar metaal in het extract met betrekking tot de droogrest van het zuiveringsslib in procenten.

D = droogrest zuiveringsslib in milligrammen per liter.  
(NEN 3235 4.2).

$C_m$  = concentratie zwaar metaal in het extract in milligrammen per liter.

Bereken het percentage zwaar metaal in het extract met betrekking tot het totaal-gehalte aan zwaar metaal in het zuiveringsslib als volgt:

$$P = \frac{A}{B} \times 100\%$$

p = percentage zwaar metaal in het extract met betrekking tot het totaal gehalte aan zwaar metaal in het zuiveringsslib.

A = gehalte zwaar metaal in het extract met betrekking tot de droogrest van het zuiveringsslib in procenten.

B = gehalte zwaar metaal in het zuiveringsslib met betrekking tot de droogrest van het zuiveringsslib in procenten.