

32/446(512.2)
2^e ex

**Risico-analyse van met chroom, arseen en zware metalen
verontreinigde vloeivelden 'Zandleij' Tilburg**

Ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek

**J.E. Groenenberg
J. Brill
W.C. Ma
J. Harmsen
A. v.d. Toorn**

**BIBLIOTHEEK "DE HAAFF"
Droevendaalsesteeg 3a
6708 PB Wageningen**

Rapport 512.2

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1999

LSN 566957

REFERAAT

J.E. Groenenberg, J. Bril, W.C. Ma, J. Harmsen en A. v.d. Toorn, 1999. *Risico-analyse van met chroom, arseen en zware metalen verontreinigde vloeivelden 'Zandleij': Ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek*. Wageningen (The Netherlands), DLO Staring Centrum. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 512.2. 94 blz.; 26 fig.; 10 tab.; 25 ref.

Om het ecologisch risico vast te stellen van een verontreiniging met chroom, arseen en zware metalen in de bodem van de voormalige vloeivelden is een gecombineerd ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek uitgevoerd. Uit het ecotoxicologisch onderzoek bleek geen aantoonbaar negatief effect van de verontreiniging op regenwormen en gras. Uit het bodemchemisch onderzoek blijkt dat de actuele beschikbaarheid van de verontreiniging met chroom en arseen gering is. De actuele beschikbaarheid van de metalen Zn, Cd en Cu bleek echter in de sterk verontreinigde delen relatief hoog te zijn. Onder de huidige omstandigheden worden geen duidelijk negatieve effecten verwacht. Bij een toekomstig gebruik van het gebied als bos zal zonder tegenmaatregelen de bodem verzuren met als gevolg een stijging van de beschikbaarheid van Cr, Zn, Cu en Zn.

Trefwoorden: arseen, bio-assays, biologische beschikbaarheid, chroom, ecotoxicologie, zware metalen

ISSN 0927-4499



© 1999 DLO Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO),
Postbus 125, NL-6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; e-mail: postkamer@sc.dlo.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLO-Staring Centrum.

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	15
2 Ecotoxicologisch onderzoek	19
2.1 Inleiding	19
2.2 Bemonstering en methode	19
2.2.1 Bio-assays	19
2.2.2 Veldproeven	20
2.3 Resultaten en discussie	21
2.3.1 Bio-assays	21
2.3.2 Veldproeven	24
2.4 Conclusies ecotoxicologisch onderzoek.	25
3 Chemische vorm en biologische beschikbaarheid van metalen.	27
3.1 Inleiding	27
3.2 Materiaal en methode	28
3.2.1 Chemische vorm van chroom	29
3.2.2 Potentieel beschikbare fractie metalen	30
3.2.3 Actueel beschikbare fractie metalen	30
3.3 Resultaten en discussie	32
3.3.1 Chemische vorm chroom	32
3.3.2 Potentieel beschikbare gehalte metalen.	35
3.3.3 Actueel beschikbare gehalte	37
3.4 Toxiciteit	40
3.5 Conclusies	43
4 Mobilisatie van metalen als gevolg van verzuring	45
4.1 Inleiding	45
4.2 Materiaal en methoden	46
4.3 Resultaten	46
4.3.1 Concentratie chroom in oplossing	47
4.3.2 Arseen	48
4.3.3 Overige metalen	49
4.4 Gevoeligheid van de bodem van de vloeivelden 'Zandleij' voor verzuring	51
4.5 Gevolgen van verzuring voor ecotoxiciteit.	53
4.5.1 Chroom	53
4.5.2 Arseen	53
4.5.3 Overige metalen	53
4.6 Maatregelen tegen verzuring	54
5 Accumulatie van zware metalen in biomassa en de strooisellaag	57
5.1 Inleiding	57
5.2 Methode	57
5.3 Resultaten en discussie	58

5.4	Conclusies	62
6	Mobilisatie van arseen bij vernatting	63
6.1	Inleiding	63
6.2	Materiaal en methode	63
6.3	Resultaten en discussie	64
6.4	Conclusies	65
7	Conclusies en aanbevelingen	67
	Literatuur	71
	<i>Aanhangsels</i>	
1	Monsterlocaties	77
2	Resultaten bio-assays	78
3	Resultaten veldproeven	81
4	Resultaten van chemische analyses	85

Woord vooraf

In opdracht van de gemeente Tilburg hebben het DLO-Instituut voor Agrobiologisch en Bodemvruchtbaarheidsonderzoek (AB-DLO), het DLO-Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN-DLO) en het DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk gebied (SC-DLO) in aansluiting op een verkennend onderzoek (SC Rapport 512.1) een aantal vervolgonderzoeken uitgevoerd naar de ecotoxicologische risico's van de verontreiniging van de vloeivelden 'Zandleij' te Tilburg.

Het ecotoxicologisch onderzoek is uitgevoerd door het IBN-DLO. Het bodemchemisch onderzoek is uitgevoerd door AB-DLO en SC-DLO. De coördinatie van het project en de integratie van de resultaten zijn uitgevoerd door SC-DLO. De onderzoeken zijn uitgevoerd in de periode januari 1997 tot en met november 1998. De resultaten van deze vervolgonderzoeken zijn tezamen gerapporteerd in dit rapport. Het onderzoek maakte deel uit van het provinciaal bodemsaneringsprogramma van de provincie Noord-Brabant (code NB/000/041).

Samenvatting

Inleiding

De bodem van de voormalige vloeivelden 'Zandleij' in de gemeente Tilburg zijn sterk verontreinigd met chroom en arseen en in mindere mate met de zware metalen cadmium, koper, lood en zink. De verontreinigingssituatie van het gebied wordt het sterkst bepaald door de verontreiniging met chroom. Volgens de systematiek van VROM is het een urgent geval van bodemverontreiniging vanwege de ecotoxicologische risico's. De ernst van een verontreiniging wordt bepaald door de vergelijking van de concentraties van de contaminanten in het verontreinigde gebied met de interventiewaarden voor deze contaminanten. De interventiewaarden zijn generieke normen. Er wordt geen rekening gehouden met gebiedsspecifieke kenmerken zoals de biologische beschikbaarheid van de verontreinigingen en het landgebruik. De interventiewaarden voor metalen zijn gebaseerd op de ecotoxicologische effecten die vastgesteld zijn met laboratoriumexperimenten. De toxiciteit onder veldomstandigheden kan daar echter sterk van afwijken door bijvoorbeeld een lagere biologische beschikbaarheid van de contaminanten of door mengseltoxiciteit. Omdat afgraven zeer kostbaar is, is het van belang inzicht te hebben in de risico's van de verontreiniging onder veldomstandigheden en de mogelijkheden om de verontreiniging te beheersen. Verder is het van belang inzicht te krijgen in de verandering van deze risico's bij verandering van het landgebruik.

Om de huidige en toekomstige risico's (bij veranderd landgebruik) van de verontreiniging in te kunnen schatten is het noodzakelijk informatie te hebben over de vorm waarin de verontreiniging zich in de bodem bevindt en wat voor invloed de chemische vorm heeft op ecotoxicologische effecten. Uit een verkennend onderzoek door AB-DLO, IBN-DLO en SC-DLO bleek dat de chemie van chroom zeer complex is en dat het gedrag van chroom in de bodem van de vloeivelden 'Zandleij' niet zonder verder onderzoek te voorspellen is. Verder bleek er een duidelijk risico op mobilisatie van arseen bij vernatting van de bodem. Uit een verkennende bio-assay met regenwormen was een toxisch effect te meten in de sterkst verontreinigde delen van de vloeivelden.

Het vervolgonderzoek was gericht op het vaststellen van de ecotoxicologische effecten en het ecologisch risico bij toekomstig landgebruik. Hiervoor is een gecombineerd ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek verricht waarin specifiek gekeken is naar de toxische effecten in het veld, chronisch toxische effecten in bio-assays, de chemische vorm van de verontreiniging, de biologische beschikbaarheid, chemische processen en omgevingsfactoren zoals zuurgraad en organischestofgehalte van de bodem.

Biologische beschikbaarheid en ecotoxicologische effecten

De biologische beschikbaarheid en de ecotoxicologische effecten van de verontreiniging in de bodem van de voormalige vloeivelden 'Zandleij' in Tilburg zijn onderzocht middels een gecombineerd bodemchemisch en ecotoxicologisch onderzoek.

Een van de vloeivelden is uitgebreid bemonsterd (64 monsters). Van de monsters is de verontreiniging gemeten en gekeken naar ecologische parameters in het veld. Er bleek geen negatief effect van de verontreiniging op zowel de biomassa van de vegetatie (gras) als op die van de wormen. Ook kon geen effect worden vastgesteld van de verontreiniging op de soortensamenstelling van de aanwezige wormen en grassen.

Met behulp van bio-assays voor de bepaling van chronisch toxische effecten is in 20 grondmonsters, welke varieerden in vervuilingsgraad van licht tot sterk verontreinigd, de groei en coconproductie van regenwormen onderzocht. Er is geen significante invloed vastgesteld van de verontreinigingsgraad op zowel de coconproductie als de groei van regenwormen. Dit in tegenstelling met de resultaten van een eerder verkennend experiment met een klein aantal monsters waarbij wel een effect op de coconproductie was waargenomen. Bij een herhaling van dit experiment met grond van dezelfde monsterlocaties kon geen negatief effect van de verontreiniging op de coconproductie vastgesteld worden.

De bio-assays en veldwaarnemingen geven een zelfde beeld. Samenvattend luidt de conclusie dat de verontreiniging in de bodem geen negatief effect heeft op de groei en voortplanting van regenwormen en evenmin een negatief effect heeft op de groei van de vegetatie.

Bij de beschikbaarheid van metalen is onderscheid gemaakt tussen het totaalgehalte van de metalen in de bodem, de fractie die potentieel beschikbaar is en een fractie die actueel beschikbaar is.

Uit bodemchemisch onderzoek blijkt dat slechts een klein deel van chroom in de bodem potentieel beschikbaar is voor organismen, het grootste deel chroom is aanwezig in de bodem als een slecht oplosbaar precipitaat. Dit betekent dat de te verwachten ecologische effecten veel kleiner zullen zijn dan op basis van de interventiewaarde (HC_{50}) verwacht mag worden. Deze waarde is namelijk bepaald met laboratoriumexperimenten waarbij het toegediende chroom (vrijwel) volledig beschikbaar is.

In de bodem bleek het gehalte aan Cr(VI) nihil te zijn.

Uit verschillende onderzoeken blijkt dat de blootstelling van organismen aan verontreinigingen voornamelijk via de vloeibare fase van de bodem verloopt. Bodemvochtconcentraties zijn daarom een goede indicator voor de voor organismen actueel beschikbare fractie. Omdat er geen normen voor bodemvocht zijn is uitgegaan van normen voor oppervlaktewater en enkele literatuurgegevens met betrekking tot kritische concentraties van metalen in bodemvocht.

De concentratie arseen in het bodemvocht (20-80 $\mu\text{g.l}^{-1}$) ligt ver beneden de HC_{50} van 800 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De concentratie chroom in de sterk verontreinigde delen (100-500 $\mu\text{g.l}^{-1}$) ligt rond de HC_{50} van 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$. In de bodem is echter het overgrote deel van het chroom gebonden aan opgelost organisch koolstof, dit deel van het chroom is niet of weinig toxisch. Bij de huidige pH van de bodem komt slechts 0,1% van het chroom

voor als vrij ion. De actuele beschikbaarheid is daarmee vele malen kleiner dan de norm. Het actueel beschikbare gehalte Cr(VI) ligt op een niveau dat voor de meest gevoelige organismen net toxische effecten meetbaar zijn.

In tegenstelling tot de geringe actuele beschikbaarheid van chroom blijkt de actuele beschikbaarheid van Cd, Cu en Zn ten opzichte van de totale gehalten relatief groot te zijn. In sterk verontreinigde delen dichtbij de voormalige inlaatplaats van het rioolwater liggen de actueel beschikbare gehalten van Cd en Cu op het niveau van kritische concentraties voor bodemvocht. In de minder sterk verontreinigde delen (het grootste deel qua oppervlak) ligt het actueel beschikbare gehalte duidelijk onder de kritische niveaus. In het sterk verontreinigde deel worden de kritische niveaus in oplossing voor zink sterk overschreden. In de minder sterk verontreinigde delen liggen de concentraties zink dicht tegen het kritische niveau.

Op grond van de resultaten van ecotoxicologische experimenten, de geringe potentiële en actuele beschikbaarheid van chroom en de lage actuele beschikbaarheid van arseen wordt van de verontreiniging van deze stoffen onder de huidige omstandigheden geen negatief effect verwacht. In een klein deel van vloeivelden kunnen hoge concentraties Cd, Cu en met name Zn negatieve effecten hebben op bijvoorbeeld microbiologische processen in de bodem. Er moet voorkomen worden dat Zn beter beschikbaar wordt omdat ook in het minder verontreinigde deel de concentratie Zn al dicht tegen het kritisch niveau ligt.

Effecten van verzuring

Bij de aanleg van bos zal de bodem verzuren. Uit gegevens over de depositie van verzurende stoffen in dit gebied en de zuurneutraliserende capaciteit is geschat dat de pH in de bodem 1 eenheid zal dalen per 20-40 jaar. Bij verzuring van de bodem nemen de concentraties van Cd en Zn duidelijk toe, de concentraties van Cr en Cu stijgen niet zo sterk maar de fractie van het vrije-ion in oplossing (het actueel beschikbare gehalte) neemt met afnemende pH sterk toe. De concentratie As wordt maar weinig door de pH beïnvloed. Gezien de al hoge concentraties van Cd en met name Zn in het bodemvocht en de toename van de actueel beschikbare fractie Cr met afnemende pH, leidt verzuring tot een vermindering in ecologisch functioneren. Door bekalking kan verzuring van de bodem tegengegaan worden. Geadviseerd wordt een kalkgift te geven welke de bodem voor een periode van 20 jaar beschermt tegen verzuring. Wanneer een dergelijke kalkgift gegeven wordt in de vorm van een langzaam werkende kalksoort kan een schokeffect door een plotselinge pH verhoging vermeden worden.

Effecten bij vernatting

Uit onderzoek waarbij monsters met verontreinigde grond een week in water geschud werden onder aërobe en anaërobe omstandigheden, bleek er een duidelijke toename van de concentratie arseen bij anaërobie, door reductie van ijzer waaraan arseen in de bodem gebonden is. Wanneer de bodem langdurig verzadigd is met water zou een dergelijk effect in de bodem kunnen optreden. Het creëren van permanent of langdurig waterverzadigde omstandigheden zal daarom vermeden moeten worden. Tijdelijke waterverzadiging van de bodem voor een periode van drie dagen, zoals voorzien bij het incidentele gebruik van het gebied als retentie bassin voor de

rioolwaterzuiveringsinstallatie, levert geen problemen op, omdat het eerst enige tijd duurt voordat het aanwezige zuurstof en nitraat in de bodem verbruikt is en het daarna enige tijd duurt voordat reductie van ijzer op gang komt (lag time micro-organismen).

Gehalten van chroom, arseen en zware metalen in strooisel

In twee percelen waarop reeds bomen (populieren, eiken) geplant zijn is gekeken naar de gehalten Cr, As en zware metalen in bladeren en takken, en naar de eventuele ophoping van zware metalen in de strooisellaag. Er is geen duidelijke trend in de gehalten gemeten in bladeren en takken van de eik en in takken van de populier met de verontreinigingsgraad in de bodem.

De gehalten in de strooisellaag liggen in het algemeen op of onder het niveau van de gehalten in de bovengrond, voor Cr liggen de gehalten in de strooisellaag duidelijk lager dan in de bovengrond. Accumulatie van contaminanten in de strooisellaag treedt niet op en derhalve vormt de vorming van een strooisellaag bij bos geen extra ecologisch risico.

Aanbevelingen

1. Gezien de tegenstrijdige resultaten van de bio-assays bij het verkennend onderzoek verdient het aanbeveling het effect van afwisselend natte en droge omstandigheden in de bodem op de toxiciteit te onderzoeken.
2. Ondanks de relatief hoge actueel beschikbare gehalten van Cd, Cu en met name Zn zijn met ecotoetsen geen negatieve effecten vastgesteld. Bij vervolgonderzoek, bijvoorbeeld bij monitoring, verdient het de aanbeveling ook andere toetsen, bijvoorbeeld microbiologische toetsen, uit te voeren.
3. Het in de bodemoplossing aanwezige Cr is slecht beschikbaar door binding aan DOC. Deze binding voorkomt tevens oxidatie van Cr(III) naar Cr(VI). Om een daling van de concentratie DOC te voorkomen moeten de huidige hoge organischestofgehalten in de bodem gehandhaafd blijven. Tevens moet verzuring van de bodem tegengegaan worden om een afnemende binding van Cr aan DOC te voorkomen.
4. De actuele beschikbaarheid van As is laag door de binding van As aan aluminium- en ijzerhydroxiden. Een afname van het gehalte ijzerhydroxiden in de bodem door reductie moet daarom vermeden worden. Dit betekent dat de vloeivelden niet langdurig onder water mogen staan.
5. De hoge beschikbaarheid van Zn en in mindere mate die van Cd en Cu verdient de aandacht. Een toename van de beschikbaarheid als gevolg van verzuring moet vermeden worden. Het verdient aanbeveling de mogelijkheden te onderzoeken hoe de beschikbaarheid van deze metalen in zeer sterk verontreinigde delen verminderd kan worden bijvoorbeeld door het toedienen van additieven die metalen kunnen binden.
6. Om verzuring van de bodem tegen te gaan wordt geadviseerd de bodem te bekalken. Een te hoge pH kan echter negatieve gevolgen hebben. Het verdient daarom aanbeveling onderzoek te doen naar mineralen die langzaam maar gedurende lange tijd verzuring tegen gaan.
7. De hoge gehalten metalen in het strooisel kunnen een negatieve invloed hebben op de afbraak van het strooisel. Daarom wordt aanbevolen andere omstandigheden welke de afbraak van strooisel beïnvloeden optimaal te houden.

8. De effecten van bebossing op de beschikbaarheid en toxiciteit van metalen zijn niet met zekerheid te voorspellen. Om de ontwikkeling hierin na bebossing vast te stellen dient een monitoringprogramma opgezet te worden

1 Inleiding

De bodem van de voormalige vloeivelden 'Zandleij' in de gemeente Tilburg is sterk verontreinigd met chroom en arseen, en in mindere mate met de zware metalen cadmium, koper, lood en zink. Uit eerder in opdracht van de gemeente uitgevoerde bodemonderzoeken blijkt dat de verontreinigingssituatie van het gebied het sterkst wordt bepaald door de verontreiniging met chroom. De gemeente Tilburg heeft het plan in het gebied van de voormalige vloeivelden een bos aan te leggen. De aanwezige verontreiniging vormt hiervoor een belemmering. Saneren van de bodem tot een 'schone' bodem, dat wil zeggen zo ver saneren dat het niveau van de verontreiniging de streefwaarde niet meer overschrijdt, is vanwege de grootte van het verontreinigde gebied een uiterst kostbare zaak. In veel gevallen leiden dit soort situaties ertoe dat er jaren niets gebeurt. Om de bodemsanering te versnellen heeft de overheid de mogelijkheid van functiegerichte bodemsanering in zijn beleid geïntroduceerd. Bij deze benadering is het noodzakelijk vast te stellen of sanering van de bodem noodzakelijk is om de beoogde functies van de bodem mogelijk te maken. Functiegerichte bodemsanering vereist dus functiegerichte bodemkwaliteitsbeoordeling (Lexmond & Del Castilho, 1998).

De beoogde functie van het gebied is een bos met extensieve recreatiedoeleinden. (Notitie gemeente Tilburg Noorderbos, 1998). Aan het beoogde bos worden geen specifieke natuurwaarden toegekend. Uit het beoogde gebruik en algemene bodemkwaliteitseisen kunnen een aantal functie-eisen voor het gebied vastgesteld worden:

1. Vanwege het beoogd recreatief gebruik moet een humaan toxisch risico van de verontreiniging uitgesloten zijn.
2. Een algemene functie-eis die aan bodems gesteld moet worden is dat het water dat via de bodem het grondwater bereikt voldoende schoon is. Dit betekent dat de verontreiniging zich maar in zeer geringe mate mag verspreiden naar het grondwater.
3. De bodem moet voldoende schoon zijn, zodat algemeen biologische processen zoals afbraak van organische stof, stikstofmineralisatie etc. voldoende gewaarborgd zijn.
4. De verontreiniging mag geen belemmering zijn voor de beoogde flora en fauna in het gebied.

In een door adviesbureau BKH uitgevoerde risico-analyse (BKH, 1995) voor het gebied is vastgesteld dat er geen humaan toxisch risico aanwezig is. Verder is in de risico-analyse van BKH middels uitloogproeven vastgesteld dat de uitloging van chroom zeer laag is. In de verkennende studie van DLO is vastgesteld dat de kans op verspreiding van de verontreiniging onder de huidige omstandigheden zeer klein is. Voor de eerste twee functie eisen blijken er dus geen belemmeringen.

De verontreiniging is een potentieel probleem voor de 3^e en 4^e functie-eis. Uit de door BKH uitgevoerde risico-analyse volgt dat volgens de systematiek van VROM er een urgent geval van bodemverontreiniging is vanwege de ecotoxicologische risico's. In

deze systematiek wordt de mate van verontreiniging getoetst aan generieke normen voor totaalgehalten van contaminanten in de bodem. Er wordt geen rekening gehouden met locatiespecifieke gegevens zoals bodemeigenschappen, biologische beschikbaarheid van de verontreiniging en het landgebruik. Om een goed inzicht te krijgen in de ecologische risico's en ecologische schade als gevolg van de aanwezige verontreiniging in dit gebied is nader onderzoek nodig waarin bovengenoemde gebiedsspecifieke aspecten betrokken worden.

Vanwege de gewenste verandering van landgebruik van grasland naar bos is het van belang onderzoek te doen naar de processen welke de biologische beschikbaarheid en de toxiciteit van de verontreiniging bepalen, om zodoende gefundeerde uitspraken te kunnen doen over de beschikbaarheid en toxiciteit bij toekomstig landgebruik. Inzicht in deze processen is bovendien van belang, omdat saneren van de bodem middels afgraven van de verontreinigde grond een (te) kostbare zaak is. Inzicht in de processen geeft mogelijkheden om te zoeken naar maatregelen welke de risico's van de verontreiniging beheersen.

Een eerder onderzoek uitgevoerd door AB-DLO, IBN-DLO en SC-DLO (Groenenberg et al., 1999, rapport 512.1) geeft aan dat uitspraken over biologische beschikbaarheid, chemische vorm van de verontreiniging (met name van chroom), toxische effecten en verandering van de biologische beschikbaarheid bij verandering van landgebruik niet zonder nader onderzoek gedaan kunnen worden. Verder bleek de chemie van chroom complex te zijn. Vanwege het belang van de chemische vorm van chroom voor de toxiciteit is daarom nader onderzoek naar het gedrag van chroom in de bodem van de vloeivelden noodzakelijk. Uit een verkennende bio-assay met regenwormen bleek een meetbaar ecotoxisch effect (Groenenberg et al., 1999, rapport 512.1). Bio-assays met regenwormen zijn daarom een geschikte methode voor het onderzoeken van de ecotoxiciteit in de bodem van de voormalige vloeivelden. In datzelfde onderzoek (Groenenberg et al., 1999, rapport 512.1) is vastgesteld dat bodem van de voormalige vloeivelden gevoelig is voor verzuring. Bij bebossing zal de bodem zonder verdere maatregelen verzuren. Door verzuring zal de concentratie in oplossing en daarmee de toxiciteit van verschillende metalen waaronder chroom toenemen. Bij het onder water zetten van de vloeivelden zal de concentratie arseen in het bodemvocht stijgen door reductie van ijzer(hydr)oxiden. Dit is mogelijk een probleem bij het gebruik van de voormalige vloeivelden als retentievoorziening voor de rioolwaterzuiveringsinstallatie of bij aanleg van een nat bos.

Dit rapport beschrijft het vervolgonderzoek dat door drie bovengenoemde instituten gezamenlijk is uitgevoerd. Dit onderzoek heeft een aantal verschillende onderzoeksdoelen en bestaat uit een aantal zelfstandige deelonderzoeken welke per onderzoek hoofdstuksgewijs gerapporteerd zijn. De volgende onderzoeksdoelen worden in dit rapport besproken:

1. Het vaststellen van de ecologische risico's en schade van de verontreiniging: Ecologische schade en risico zijn bepaald via twee benaderingswijzen.
 - Direct door het meten van de concentratie van de verontreiniging en de bepaling van ecotoxicologische parameters in veldonderzoek en bio-assays met regenwormen en grassen. (hoofdstuk 2).

- Indirect door het vergelijken van gemeten biologisch beschikbare gehalten/concentraties in de bodem en bodemvocht met ecotoxicologisch vastgestelde criteria (hoofdstuk 3).
- 2. Het vaststellen van de chemische vorm en biologische beschikbaarheid van de verontreiniging:
Met behulp van verschillende extractiemethoden zijn het potentieel beschikbare gehalte en de concentratie in oplossing van de verontreiniging gemeten. Bij chroom is tevens onderzocht in welke chemische vorm het zich in de vaste en vloeibare fase van de bodem bevindt (hoofdstuk 3).
- 3. Het vaststellen van effecten van verzuring op de mobiliteit en toxiciteit van de verontreiniging en mogelijke maatregelen om negatieve effecten te verkleinen.
Door middel van een experiment waarin de bodem van de vloeivelden kunstmatig is verzuurd is de toename van de concentratie van metalen in oplossing onderzocht (hoofdstuk 4).
- 4. Vaststellen of accumulatie van metalen in de strooisellaag plaatsvindt.
Door opname van metalen door de vegetatie gevolgd door bladval kunnen metalen zich ophopen in de strooisellaag. Mogelijke accumulatie van metalen is onderzocht door bemonstering van een tweetal reeds beboste percelen (hoofdstuk 5).
- 5. Het vaststellen van effecten zetten op de mobiliteit van arseen als gevolg van het onder water zetten.
Door reductie van ijzer(hydr)oxiden bij het onder water zetten van de bodem zal de concentratie arseen in het bodemvocht stijgen. In een experiment is de concentratiestijging van arseen onder waterverzadigde omstandigheden onderzocht (hoofdstuk 6).

2 Ecotoxicologisch onderzoek

2.1 Inleiding

De biologische beschikbaarheid van zware metalen in de bodem is van groot belang voor het beoordelen van de ecologische risico's in verontreinigde gebieden. Totaalgehalten op zichzelf leveren weinig of geen inzicht in de biobeschikbaarheid en daarmee ook niet in de potentiële toxische effecten van een metaalverontreiniging. Daarvoor zijn biologische indicatoren nodig waarmee de biobeschikbaarheid kan worden gemeten. In dit onderzoek is gekozen voor planten en regenwormen. Beide groepen van organismen vormen belangrijke voedselbronnen voor herbivore en carnivore soorten van hogere diersoorten. Regenwormen vervullen tevens een belangrijke procesmatige sleutelfunctie, doordat ze betrokken zijn bij de decompositie van organisch materiaal in het bodemecosysteem. Een ander belangrijk punt dat voor zowel planten als regenwormen geldt is, dat de blootstelling aan metalen in de bodem bepaald wordt door de opneembare fractie die in de bodemoplossing aanwezig is.

In het hier gerapporteerde onderzoek is gekeken naar grassen en regenwormen, zowel in bio-assays als in veldmetingen. Het uitvoeren van bio-assays houdt in dat grond die verzameld wordt uit de vloeivelden in het laboratorium onder gecontroleerde omstandigheden wordt onderzocht op mogelijke effecten op de individuele organismen afzonderlijk. De veldmetingen dienen ervoor om de effecten na te gaan die optreden onder de natuurlijke klimatologische veldomstandigheden. Het is namelijk bekend dat resultaten die in het laboratorium zijn behaald niet altijd overeenstemmen met de veldresultaten, zodat beide benaderingen nodig zijn.

2.2 Bemonstering en methode

Voor het toxicologisch onderzoek en het bodemchemisch onderzoek (zie hoofdstuk 3) is op dezelfde plekken bemonsterd. Zodoende zijn de bepaalde ecotoxiciteitsparameters direct te relateren aan de gemeten bodemchemische parameters. Voor deze experimenten zijn alle monsters genomen in veld 30 (nummering Heidemij onderzoek 3^e fase, zie figuur A.1 in aanhangsel 1). Er is gekozen voor deze locatie omdat in eerdere onderzoeken in opdracht van de gemeente Tilburg dit veld intensief bemonsterd is.

2.2.1 Bio-assays

Monstername

Voor de beide bio-assays en het bodemchemisch onderzoek is perceel 1 (zie figuur A1) in het voorjaar (maart) van 1997 bemonsterd. Daarnaast zijn dezelfde monsters gebruikt voor experimenten voor bepaling van de mobilisatie van arseen bij vernatting van de bodem. Bij deze bemonstering zijn twintig monsters gestoken in een raai van noord naar zuid beginnend 1 meter van de voormalige inlaatplaats van

het effluent 73 meter vanuit de noordoosthoek van perceel 1. (Tabel A.1 in Aanhangsel 1). De bemonsteringsdiepte was 20 cm. De bodem was vochtig ten tijde van de bemonstering, alleen in het humusarme deel van het veld was de bodem droog op 20 cm diepte. Ten behoeve van de bio-assays zijn de grondmonsters gehomogeniseerd, gezeefd (5 mm) en op een gelijk vochtgehalte (veldcapaciteit) gebracht. Daarnaast is in augustus in perceel 2, het perceel dat in het verkennend onderzoek bemonsterd was, op een drietal afstanden tot de voormalige inlaat (1, 10 en 50 meter) herbemonsterd.

Reproductieproef met regenwormen

Potten met 0,6 liter grond zijn geënt met batches van vijf wormen (*Lumbricus rubellus*). Als controle is een standaardgrond (Kooiburg (KOBG)) die door het IBN-DLO wordt gebruikt als referentie in de proef meegenomen. De potten zijn geïncubeerd bij een constante temperatuur van 15 °C. Na een periode van vier weken zijn de geproduceerde cocons verzameld en geteld. De wormen zijn vervolgens overgezet in potten met verse grond voor een tweede incubatieperiode van eveneens vier weken. De monsters uit perceel 2 (herbemonstering verkennend onderzoek) zijn tezamen met een monster van de KOBG grond in viervoud geïncubeerd onder dezelfde omstandigheden voor een periode van vier weken.

Groeiproef met regenwormen

Potten met 0,5 liter grond zijn geënt met pas uit de cocon gekomen juveniele regenwormen (*Lumbricus rubellus*). Als referentie is de KOBG grond in de proef meegenomen. De potten zijn geïncubeerd voor een periode van 9 weken bij een constante temperatuur van 15 °C. Na 9 weken zijn de wormen verzameld en is het natgewicht per batch bepaald. De wormen zijn vervolgens geënt in potten met verse grond en voor een tweede periode van 9 weken geïncubeerd.

Groeiproef met raaigras

Potten van 20 cm diameter en 19 cm hoogte zijn gevuld met de bemonsterde grond en ingezaaid met zaad van Engels raaigras (*Lolium perenne*). De bodem van de potten was voorzien van 7 gaten van 1 cm en nylongaas. Tijdens de kieming werd water bovenop de grond toegevoegd, na de kieming is water via de bodem van de potten toegediend. Er is geen voedingsoplossing aan de potten toegevoegd. De opgekomen kiemplanten werden uitgedund tot een aantal van ongeveer 20 planten per pot. Na 8 weken is de biomassa bepaald door de planten te oogsten vanaf een hoogte van 1 cm boven de grond. De grasmonsters zijn bij 70 °C in een droogkast gedroogd en vervolgens is de drogestofopbrengst per 20 planten per pot bepaald. De bepaling van de biomassa is vervolgens herhaald voor een tweede snede.

2.2.2 Veldproeven

Monstername

In juni 1997 is voor de tweede maal bemonsterd, dit maal voor de bepaling van de ecotoxicologische effecten in het veld. Het perceel is verdeeld in een raster met vakken van 10meter x 10 meter (zie figuur A.2 in aanhangsel 1). Binnen de 64 monstervakken in dit raster zijn bepalingen verricht aan de populatiedichtheid en

biomassa van de verschillende voorkomende soorten van regenwormen en van de drogestofopbrengst van de vegetatie. Van alle monsterplekken zijn tevens bodemmonsters van de 20 cm bovengrond genomen. Van de grondmonsters zijn de totaalgehalten van metalen en As, de pH en het organischestofgehalte gemeten (zie hoofdstuk 3).

Veldpopulatie van regenwormen

De wormen werden bemonsterd in bodemblokken van 50cm x 50cm x 20cm en geselecteerd naar ontwikkelingsstadium en soort. Vervolgens werd per soort en per ontwikkelingsstadium het versgewicht bepaald. In 24 monsters trad tijdens het transport naar het laboratorium sterfte op, mogelijk als gevolg van de extreme hitte in deze periode. Deze monsters zijn vervolgens vervangen door een nieuwe monstername.

Veldopname vegetatie.

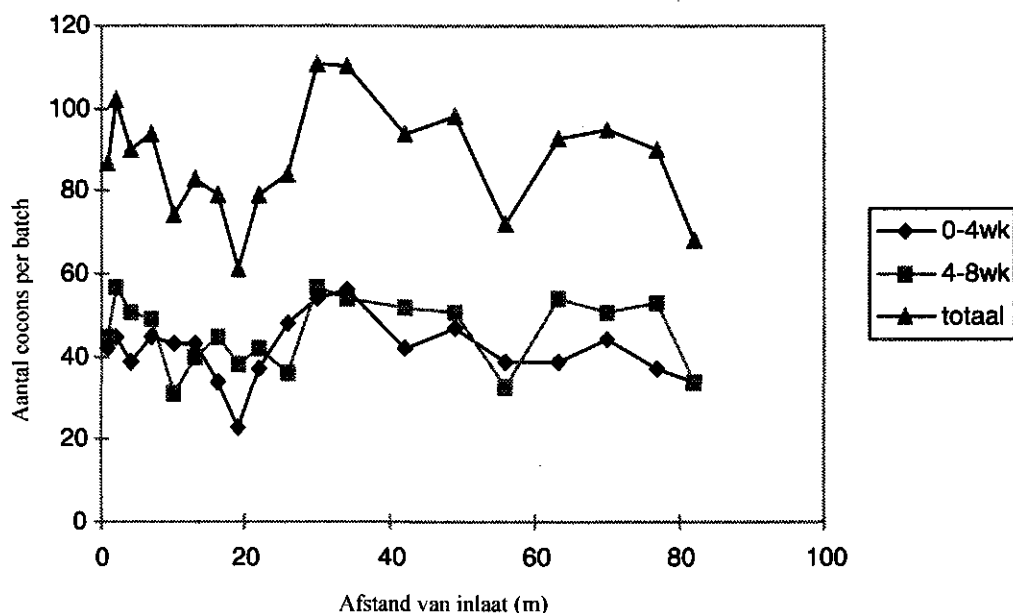
Op 1 juli 1997 zijn in de 64 monstervakken van perceel I bepalingen verricht aan de 'peak standing crop', d.w.z. de biomassa op het moment van de top van de groeicurve in het groeiseizoen, die ongeveer begin juli wordt bereikt. Het perceel betrof een soortenarme productiegrasland met overwegend Engels raaigras. De vegetatiemonsters werden genomen door de bovengrondse delen in vakken van 50cm x 50cm te verzamelen vanaf een hoogte van 2 cm boven het maaiveld. De monsters werden gedurende 48 uur bij 70 °C gedroogd en gewogen.

2.3 Resultaten en discussie

2.3.1 Bio-assays

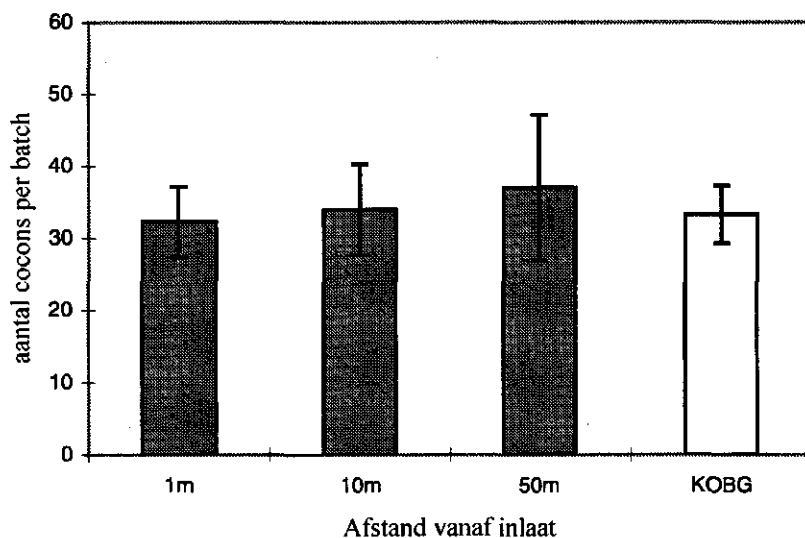
Reproductieproef met regenwormen

Het percentage overleving van de geïncubeerde wormen was 100% tijdens de eerste incubatie van vier weken en 97% tijdens de tweede incubatie van vier weken. De resultaten van de reproductieproef staan vermeld in tabel A.2 en A.3 van aanhangsel 2. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 1. De resultaten betreffen de aantallen geproduceerde cocons per incubatieperiode per batch. De aantallen geproduceerde cocons zijn uitgezet tegen de afstand tot de voormalige inlaatplek van het rioolwater. De gehalten chroom en arseen vertonen een duidelijke gradiënt met de afstand tot de inlaat met afnemende gehalten met toenemende afstand (zie hoofdstuk 3). Uit de resultaten van de reproductieproef blijkt dat de fecunditeit van regenwormen geen duidelijke relatie vertoont met de afstand (en dus met het gehalte chroom en arseen) van de grond tot de voormalige inlaatplek in perceel 1 (zie Figuur A1). Gemiddeld bedroeg het aantal geproduceerde cocons per 4 weken per batch 43,8 cocons met een standaarddeviatie van 8,2 (n=38), terwijl in de referentiegrond de gemiddelde productie 39,0 cocons bedroeg. Deze resultaten zijn strijdig met de resultaten van het verkennende onderzoek dat eerder uitgevoerd is (zie Groenenberg et al., 1999 rapport 512.1) waarbij wel een duidelijk negatief effect waarneembaar was. Voor de reproductieproef in het verkennend onderzoek was bemonsterd in een naastgelegen perceel (perceel 2 zie figuur A.1).



Figuur 1 Coconproductie van *L. Rubellus* ten opzichte van de afstand tot de inlaat.

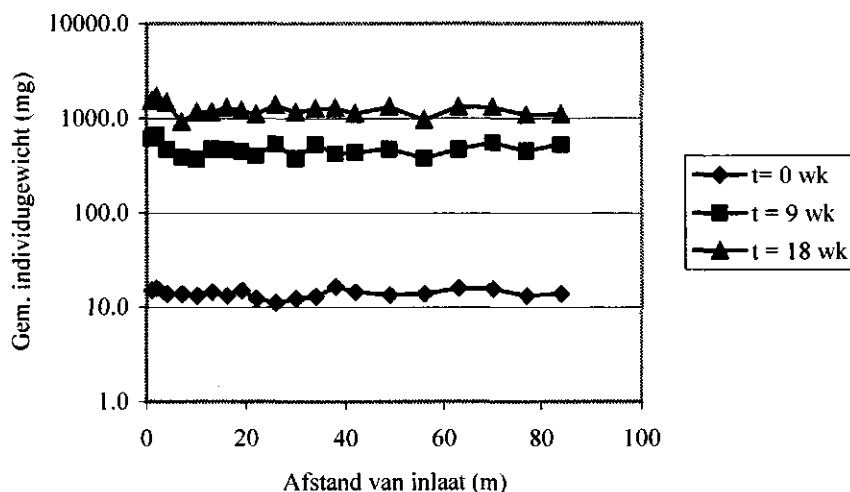
Vanwege de tegenstrijdige resultaten is besloten de bioassay met grond uit het perceel van het verkennend onderzoek te herhalen. De resultaten van dit experiment staan vermeld in Tabel A.4 van aanhangsel 2 en zijn weergegeven in Figuur 2. De resultaten van de reproductieproef met de opnieuw bemonsterde grond uit perceel 2 van het verkennend onderzoek geven in tegenstelling tot de resultaten van het verkennend onderzoek geen duidelijk negatief verband tussen de fecunditeit van regenwormen en de afstand tot de inlaat (en de gehalten chroom en arseen). Een duidelijke verklaring voor de verschillen in resultaten tussen de beide bio-assays kan niet worden gegeven. Beide bio-assays zijn onder gelijke proefomstandigheden uitgevoerd en in hetzelfde seizoen. Opvallend is dat in de zomer van 1996 een duidelijke gradiënt in de vegetatiegroei in het uitstroomgebied tot een afstand van circa 10 m van de inlaatpijp te zien was. Binnen dit gebied was de bodem vrijwel kaal, terwijl de groei nog sub-optimaal was over een verdere afstand van enkele tientallen meters. De grond in het kale gebied bleek in de bioassay ook sterk toxisch voor regenwormen te zijn. In 1997 was er op dezelfde plek in hetzelfde perceel geen gradiënt in de vegetatiegroei meer zichtbaar en blijkt de grond niet toxisch voor regenwormen meer te zijn. Hiermee worden de resultaten die met de grond van perceel 2 zijn verkregen bevestigd.



Figuur 2 Gemiddelde coconproductie in bioassay van grond uit perceel 2

Groeiproef regenwormen.

Het bepaalde lichaamsgewicht na 9 en 18 weken incubatie van de juveniele regenwormen is vermeld tabel A.5 van aanhangsel 2. In Figuur 3 zijn het gemiddelde begin- en eindgewicht in relatie tot de afstand tot de voormalige inlaat weergegeven.

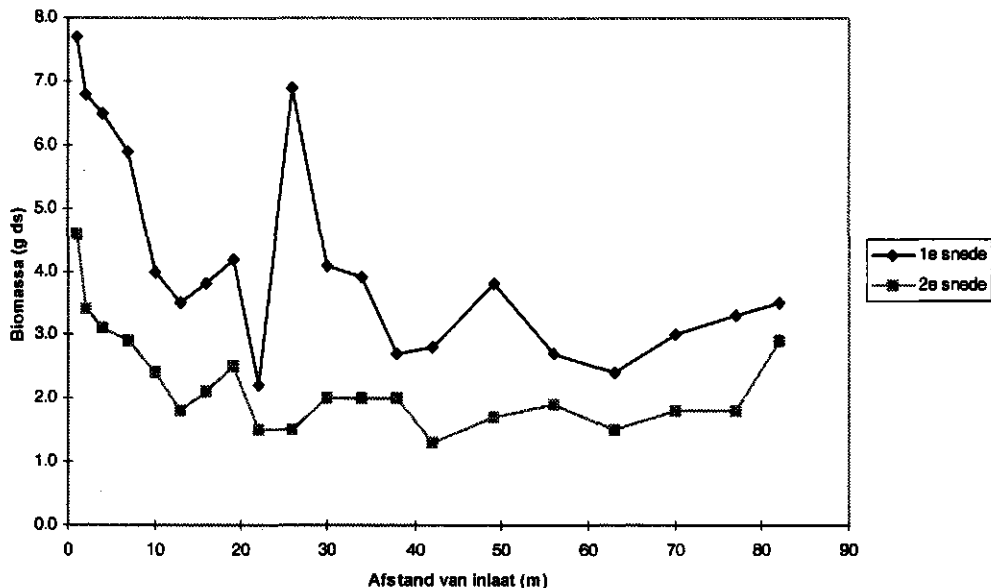


Figuur 3 Gemiddeld begingewicht en eindgewicht van *L. Rubellus* juvenielen na 9 en na 18 weken incubatie in relatie tot de afstand tot de inlaat.

Er blijkt geen duidelijk negatief verband te zijn tussen de groei van juveniele regenwormen met de afstand van de bemonsterde grond vanaf de inlaat. In de grond afkomstig van dichtbij de inlaat, waar de verontreiniging het grootst is, is de groei zelfs beter. Het bereikte gewicht was voor geen enkel monster lager dan het gewicht van 422 mg van de wormen in het KOBG-referentiemonster.

Groeioproef met Engels raaigras

De kieming van de graszaden was in alle monsters normaal. De droge stofopbrengst van beide sneden staan vermeld in tabel A.6 van aanhangsel 2. De resultaten zijn weergegeven in relatie tot de afstand van de inlaat in Figuur 4. De figuur laat duidelijk zien dat de productie het hoogst was in de monsters grond die waren gestoken binnen een afstand van 10 meter van de inlaat. Een negatief effect tussen groei en de mate van verontreiniging is niet aanwezig. De relatief hoge productie van gras binnen 10 meter afstand tot de inlaat is waarschijnlijk het gevolg van een betere voedingstoestand als gevolg van het hoger organischestofgehalte.



Figuur 4 Droge stof opbrengsten van twee snedes van Engels raaigras in relatie tot de afstand tot de inlaat.

2.3.2 Veldproeven

Veldpopulatie aan regenwormen.

De aantallen, soortensamenstelling en biomassa van de in de monsters aanwezige regenwormpopulatie zijn weergegeven in tabel A.7 van aanhangsel 3. Zowel de populatiedichtheid als de soortensamenstelling van de aanwezige regenwormen vertoonden geen structurele ruimtelijke variatie binnen perceel 1. Een verband tussen de mate van verontreiniging en aantallen en soortensamenstelling is dus afwezig.

Veldopname van vegetatie.

De resultaten van de bepaling van de 'peak standing crop' staan weergegeven in tabel A.8 van aanhangsel 3. De samenstelling van de dominante grassoorten is weergegeven in tabel A.9 van aanhangsel 3. Noch de biomassa noch de soortensamenstelling van de aanwezige vegetatie vertoonden een structurele ruimtelijke variatie binnen het bemonsterde perceel.

2.4 Conclusies ecotoxicologisch onderzoek.

Zowel uit de resultaten van de bio-assays met regenwormen en Engels raaigras als uit het veldonderzoek naar biomassa en soortensamenstelling van in het veld aanwezige regenwormen en vegetatie volgt, dat er niet kan worden gesproken van een negatief effect van de aanwezige verontreiniging op de fecunditeit en groei van regenwormen, en evenmin op de groei van de vegetatie. De aanwezige verontreiniging met chroom, arseen en zware metalen veroorzaakt onder de huidige omstandigheden geen actueel toxische effecten op gras en regenwormen.

3 Chemische vorm en biologische beschikbaarheid van metalen.

3.1 Inleiding

Chemische vorm van chroom

De chemische vorm waarin een verontreiniging aanwezig is bepaalt in hoge mate de toxiciteit van de verontreiniging. Zo zijn voor chroom en arseen de redoxtoestand van wezenlijk belang voor de toxiciteit. Chroom kan in de bodem zowel voorkomen als driewaardig chroom (Cr(III)) alswel in de sterker geoxideerde vorm van zeswaardig chroom (Cr(VI)) (zie rapport 512.1). Zeswaardig chroom is mobieler en wordt gemakkelijker opgenomen door organismen en is daardoor toxischer dan Cr(III). Omdat de chemie van chroom in de bodem complex is, moet de chemische vorm via experimenteel onderzoek vastgesteld worden. Naast de redoxtoestand is het van belang te weten in welke vorm chroom in de bodem gebonden is omdat deze de biologische beschikbaarheid van het metaal bepaalt.

Biologische beschikbaarheid

Onderzoek heeft aangetoond dat de toxiciteit van metalen een slechte relatie vertoont met het totaalgehalte aan metalen in de bodem (Alloway et al., 1990). Deze slechte relatie is het gevolg van grote verschillen in biologische beschikbaarheid. Bij het beoordelen van bodemkwaliteit is aandacht voor de biologische beschikbaarheid van essentieel belang. Peijnenburg & De Rooij (1998) maken onderscheid tussen vier verschillende fracties in de bodem mbt de beschikbaarheid voor organismen:

1. de potentieel beschikbare metaalfractie: dit is de voor organismen vanuit de vaste fase en vloeistoffase direct of indirect opneembare fractie;
2. de indirect beschikbare fractie: dit is de fractie die binnen een tijdschaal gelijk aan de levenscyclus van bodemorganismen door natuurlijke (bio)chemische omzettingsprocessen direct beschikbaar komt voor opname;
3. de actueel beschikbare metaalfractie: dit is de fractie die in een specifieke veldsituatie direct door organismen kan worden opgenomen;
4. de niet-beschikbare fractie: metaalspecies die niet binnen een tijdspanne van een jaar door natuurlijke processen in een biobeschikbare vorm omgezet kunnen worden.

Er is echter nog geen methodologie ontwikkeld voor het bepalen van de verschillende fracties.

Voor vegetatie en een belangrijk deel van de bodemfauna is opname van contaminanten via de vloeistoffase van de bodem de belangrijkste route. In die gevallen is de concentratie in oplossing een maat voor de actueel beschikbare fractie. In oplossing kunnen metaalionen (met name Cr, Cu en Pb) voor een belangrijk deel gebonden zijn aan opgelost organisch koolstof (DOC). De aan DOC gebonden metaalfractie in oplossing is slecht opneembaar door organismen. De niet-gebonden fractie van metalen, de vrije-ionconcentratie, is daarom een betere maat voor de actueel beschikbare fractie van metalen in oplossing. Uit recent onderzoek blijkt dat toxiciteit beter gecorreleerd is met (vrije-ion) concentraties in oplossing dan met het totaalgehalte metalen in de vaste fase (bacteriën: Menkissoglu & Lindow, 1991;

planten o.a. Minnich *et al.*, 1987, Bell *et al.*, 1991). Het aantal onderzoeken naar de relatie tussen toxiciteit en vrije-ionconcentraties in oplossing is zeer beperkt en onderzoek aan bodemfauna ontbreekt. Onderzoek van Sauvé *et al.* (1998) maakt het aannemelijk dat de vrije-ionconcentratie voor bodemfauna ook de beste maat is voor de actuele beschikbaarheid. In dit onderzoek is daarom als maat voor de actueel beschikbare fractie de vrije-ionconcentratie in de bodemoplossing genomen.

Het actueel beschikbare deel van metalen in de bodem is maar een kleine fractie van de totale hoeveelheid metalen die in de bodem aanwezig is. Door opname en uitspoeling van metalen in de bodemoplossing zou deze fractie zonder toevoer vanuit andere fracties snel uitgeput raken. De actueel beschikbare fractie wordt 'gevoed' met metalen die vrijkomen uit de indirect beschikbare fractie. Het indirect beschikbare deel van de verontreiniging is dat deel van de verontreiniging dat onder normale omstandigheden beschikbaar kan komen voor opname door organismen, dat wil zeggen dat deel dat chemisch reactief is. De grootte van de actueel beschikbare fractie wordt bepaald door de grootte van de indirect beschikbare fractie en bodemeigenschappen als organischestofgehalte, lutumgehalte, pH, etc. Uit nog niet gepubliceerd onderzoek van Brill en resultaten van het huidige onderzoek blijkt de extractie van metalen met $0,43 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ een goede maat is voor de chemisch reactieve fractie metaal. In dit onderzoek is daarom als maat voor de indirect beschikbare fractie het met $0,43 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ extraheerbaar metaalgehalte gebruikt. Omdat de actueel beschikbare fractie te verwaarlozen is ten opzichte van de indirect beschikbare fractie zijn de potentieel beschikbare fractie en de indirect beschikbare fractie gelijk. In dit rapport wordt daarom verder geen onderscheid gemaakt tussen de potentieel en de indirect beschikbare fractie en wordt verder alleen het begrip potentieel beschikbare fractie gebruikt. Het verschil tussen het totaalgehalte metaal (bepaald met een Aqua Regia extractie) en de potentieel beschikbare fractie is de niet beschikbare, of inerte, fractie.

Dit hoofdstuk behandelt achtereenvolgens de chemische vorm van chroom in de vaste en vloeibare fase van de bodem, de potentieel beschikbare fractie van chroom en overige metalen, en de actueel beschikbare fractie (concentratie in oplossing). Voor het bepalen van de chemische bindingsvorm van chroom en voor het bepalen van de beschikbaarheid van metalen is de bodem ge extraheerd met zure extractiemiddelen van verschillende sterkte. Voor de bepaling van de actueel beschikbare fractie is de concentratie metalen in oplossing gemeten. Omdat voor het bepalen van vrije-ionconcentraties nog geen eenvoudige meetmethoden beschikbaar zijn is ter bepaling van de vrije-ionconcentratie gebruik gemaakt van modelberekeningen.

3.2 Materiaal en methode

Voor de bodemchemische analyses zijn op dezelfde locaties monsters gestoken als voor de bio-assays met wormen en gras (zie hoofdstuk 2). Alle monsters zijn gestoken tot een diepte van 20 cm.

Tabel 1 geeft een overzicht van alle aan deze monsters uitgevoerde analyses. Het deel van de monsters dat gebruikt is voor de bepaling van de totaalgehalten (extractie 1) van metalen is gedroogd bij 40 °C en gezeefd over 2 mm voor het verwijderen van de wortels. De overige extracties zijn uitgevoerd aan 'verse', dus niet gedroogde en/of gemalen monsters. De monsters zijn op het oog ontdaan van stenen, gras en andere macroscopische plantenresten. Het gebruik van onbehandelde monsters is van groot belang omdat reeds meerdere malen is aangetoond dat door het drogen van grondmonsters irreversibele veranderingen optreden (zie Bartlett & James, 1981).

Tabel 1 Overzicht uitgevoerde bodemchemische analyses

Nr.	Analyse/extractie	Bijzonderheden	Resultaat
1	Aqua regia		'totaalgehalte metalen'
2	Bodemvocht extractie	d.m.v. centrifugeren monster	Concentraties metalen in de bodemoplossing
3	Bepaling drooggewicht en Loss On Ignition	Drooggewicht bij 105 °C en LOI bij 400 °C	Drooggewicht en % organische stof
4	Extractie met 2M HNO ₃	Vast vloeistofverhouding 1:10 ¹⁾	Totaal zuur oplosbaar metaalgehalte
5	Extractie met 0,43 mol.l-1 HNO ₃	Vast vloeistofverhouding 1:10 ¹⁾	Potentieel beschikbaar metaalgehalte
6	Extractie met 0,1 mol.l-1 HNO ₃	Vast vloeistofverhouding 1:10 ¹⁾	Totaal reversibel geadsorbeerd metaalgehalte
7	Extractie met hydroxylamine HCl (0,1 M) in 0,01 mol.l-1 HNO ₃	Vast vloeistofverhouding 1:25 ¹⁾	Mangaanoxiden en metalen gebonden aan mangaanoxiden ²⁾
8	Extractie met 0,001 mol.l-1 CaCl ₂	50 g grond (nat gewicht) : 30 ml vloeistof, 24 uur equilibratie	'Namaak bodemvocht' voor bepaling concentraties in oplossing
9	Extractie met 0,01 mol.l-1 KH ₂ PO ₄ – K ₂ H PO ₄	pH 7,2, vast vloeistofverhouding 1:10 ¹⁾	Uitwisselbaar Cr(VI)
10	Extractie met ammoniumoxalaat-oxaalzuur		Totaal ijzer- en aluminiumoxiden, fosfaatverzadigingsgraad

Naast extracties zijn van de monsters bodemeigenschappen bepaald welke van belang zijn bij de interpretatie van de resultaten. Het organischestofgehalte van de bodem is bepaald als gloeiverlies bij 105 °C. Het gehalte Fe- en Al-oxiden is bepaald met een ammoniumoxalaat-oxaalzuurextractie (extractie 10).

3.2.1 Chemische vorm van chroom

Bindingsvorm van chroom in de bodem.

De chemische vorm waarin chroom is vastgelegd in bodem is bepaald door zure extracties van verschillende sterkte uit te voeren (extracties 1,4,5,6). In deze extracten (met uitzondering van extractie 1) zijn naast de concentraties van chroom en overige zware metalen de concentraties van Al, Ca, Fe, Mg, Mn en P bepaald. Dit geeft de mogelijkheid de Cr-gehalten in de verschillende extracten te relateren aan geëxtraheerde gehalten van overige elementen om zodoende informatie te krijgen over de vorm van Cr in de vaste fase van de bodem. De concentraties van alle elementen in de extracties zijn gemeten met ICP-AES.

Uitwisselbaar Cr(VI)

Het uitwisselbare gedeelte van Cr(VI) in de vaste fase van de bodem is geëxtraheerd met behulp van $0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ (extractie 10) volgens een methode van Bartlett & James (1996). De concentratie Cr(VI) in het extract is colorimetrisch bepaald met de diphenylcarbazine kleurreactie (DPC) volgens Bartlett & James (1996).

Cr(VI) in bodemvocht

Chroom(VI) in het bodemvocht is bepaald door extractie van de bodem met een zeer zwakke calciumchloride extractie (Tabel 1, extractie 8). In dit extract is de concentratie Cr(VI) eveneens bepaald met de DPC-methode.

3.2.2 Potentieel beschikbare fractie metalen

Als maat voor de potentieel beschikbare fractie metalen is extractie met $0,43 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ (extractie 5) gebruikt. In dit extract zijn de concentraties van de metalen Cr, Cd, Cu, Zn en de concentraties van Ca, Mg, Mn, Fe, Al en P bepaald. De elementen in het extract zijn gemeten met ICP-AES. As is alleen gemeten met aqua regia. In arme zandgronden zoals die van de vloeivelden kan er vanuit gegaan worden dat bijna al het As potentieel beschikbaar is, de niet-beschikbare fractie is ongeveer 2 mg.kg^{-1} .

3.2.3 Actueel beschikbare fractie metalen

Concentraties in het bodemvocht zijn gemeten in bodemvocht dat is verzameld door centrifugatie van bodemmonsters en door extractie van bodemmonsters met een zwakke calciumchloride oplossing van $0,001 \text{ mol.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$. Na centrifugatie is het bodemvocht gefiltreerd over $0,45 \mu\text{m}$ en zijn in het filtraat de concentraties bepaald van As, Cr, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Ca, K en Mg. Alle elementen zijn gemeten met ICP-AES behalve Cd en Pb, welke zijn gemeten met AAS. Daarnaast zijn de pH en de geleidbaarheid (EC, als maat voor de ionsterkte) van de oplossing gemeten. In het extract van $0,001 \text{ mol.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ zijn de volgende elementen gemeten (alle met ICP-AES): Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P en Zn; opgelost organisch koolstof (DOC) is gemeten met een TC-analyzer. Verder zijn in het extract de pH en de EC van de oplossing gemeten.

Momenteel zijn nog geen analysemethoden voorhanden om de activiteit of vrije-ionconcentratie in oplossing op eenvoudige manier te bepalen. Daarom is voor het bepalen van de vrije-ionconcentraties van metalen gebruik gemaakt van chemisch-evenwicht berekeningen. Berekeningen zijn uitgevoerd met de modellen CHARON en EPIDIM. Voor metaalionen is voornamelijk complexatie van metalen met opgelost organisch koolstof (DOC) van belang. Voor het berekenen van complexatie met DOC is gebruik gemaakt van een dibasisch zuur als modelanaloog voor DOC (Bril in Reinds *et al.*, 1995; Römken, 1998).

Vergelijkingen 1a en 1b beschrijven de protonatie van het DOC analoog:



Voor het berekenen van de complexatie van metalen met DOC is gebruik gemaakt van de volgende relaties (Reinds *et al.*, 1995, Römken, 1998):

$$aM^{y+} + bL^{z-} = M_aL_b^{ay-bz} \quad (2)$$

$$K = \frac{(M_a L_b)}{(M)^a (L)^b} \quad (3)$$

In Tabel 2 zijn de voor de berekeningen gebruikte complexen weergegeven met de logaritme van de formatieconstante (logK).

Tabel 2 Logaritmische waarden voor formatieconstanten van metaalcomplexen bij 25 °C en ionsterkte = 0

n L	Log KMLi ¹⁾									
	H	Al	Ca	Mg	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr
OH	14,0	9,0 ²⁾	1,3 ³⁾	2,55 ²⁾	6,29 ⁴⁾	3,9 ²⁾	6,3 ²⁾	5,04 ⁴⁾	4,14 ⁴⁾	10,0 ⁵⁾
2 OH	--	10,7 ³⁾	--	--	10,88 ⁴⁾	7,7 ²⁾	14,32 ⁴⁾	11,1 ³⁾	9,0	18,3 ⁵⁾
Cl	--	--	0,4 ⁵⁾	1,98 ²⁾	1,6 ⁴⁾	1,98 ²⁾	0,43 ³⁾	0,43 ⁴⁾	0,4 ⁴⁾	--
2 Cl	--	--	--	--	1,8 ⁴⁾	2,60 ²⁾	0,16 ⁴⁾	0,45 ⁴⁾	0,96 ⁴⁾	--
3 Cl	--	--	--	--	1,7 ⁴⁾	2,40 ²⁾	--	0,50 ⁴⁾	0,2 ⁵⁾	--
SO ₄	--	3,2 ²⁾	2,31 ²⁾	2,23 ³⁾	2,75 ⁴⁾	2,46 ³⁾	2,31 ⁴⁾	2,33 ²⁾	2,29 ⁴⁾	3,2 ⁵⁾
HCO ₃	6,36 ²⁾	--	1,13 ²⁾	1,07 ²⁾	2,9 ⁴⁾	2,1 ⁴⁾	2,7 ⁴⁾	2,1 ⁴⁾	2,14 ⁴⁾	4,5 ⁵⁾
CO ₃	10,33 ²⁾	--	3,15 ²⁾	3,24 ²⁾	7,0 ⁵⁾	4,1 ⁵⁾	6,73 ²⁾	5,3 ⁴⁾	5,8 ⁵⁾	13,5 ⁵⁾
HFA	4,4 ⁶⁾	--	3,6 ⁶⁾	3,5 ⁶⁾	5,5 ⁶⁾	4,0 ⁶⁾	5,7 ⁶⁾	4,0 ⁶⁾	4,3 ⁶⁾	--
FA	9,4	11,4 ⁷⁾	6,1 ⁶⁾	6,0 ⁶⁾	10,0 ⁶⁾	7,9 ⁶⁾	10,8 ⁶⁾	8,2 ⁶⁾	7,3 ⁶⁾	11,4

1) Formatie constante voor de relatie $KML_i = (ML_i) / [(M) \cdot (L)^i]$ waarin () duidt op de activiteit van een ionsoort in mol l⁻¹

2) Sadiq & Lindsay (1979)

3) Smith & Martell (1976)

4) Ball et al. (1980)

5) Sposito & Mattigod (1980)

6) Bril (1996; using data of Sanders, 1982, Bril and Romkens. 1996, Mantoura et al., 1978, Stevenson, 1976)

7) Bril (schatting, Cr-complexatie gelijk gesteld aan Al complexatie)

Voor Al en Cr is bovendien gerekend met de complexen Al(OH)₂FA en Cr(OH)₂FA met een logK van 29,4.

Voor een aantal metalen zijn door Bril (Reinds *et al.*, 1995.) relaties, zogenaamde pedotransferfuncties, afgeleid tussen de activiteit in oplossing met het chemisch reactief gehalte metaal in de bodem in afhankelijkheid van bodemkenmerken (zoals organischestofgehalte, lutumgehalte, pH en de activiteit van Ca²⁺). Wanneer er vanuit gegaan wordt dat het met 0,43 mol.l⁻¹ geëxtraheerde metaalgehalte een goede maat is voor de chemisch reactieve fractie van het metaal in de vaste fase, kan met deze

pedotransferfuncties op een onafhankelijke manier de activiteit van het vrije-ion in de bodemoplossing bepaald worden. De pedotransferfuncties hebben de volgende vorm:

$$\log M = a_0 + a_1 * \text{pH} + a_2 * \log(\% \text{ OS}) + a_3 * \log \text{ CEC} + a_4 * \log(\% \text{ lutum}) + \frac{1}{n} \log(a_M/a_{Ca}^{0,5}) \quad (4)$$

met:

M = chemisch reactief metaal in vaste fase (mol.kg⁻¹)

%OS = organischestofgehalte (%)

CEC = kationenomsomwisselcapaciteit (mol_c.kg⁻¹)

%lutum = lutumgehalte (%)

Tabel 3 geeft de waarden voor de verschillende variabelen uit vergelijking 4 voor de metalen Cd, Cu, Zn en Pb.

Tabel 3 Waarden van variabelen van pedotransferfuncties

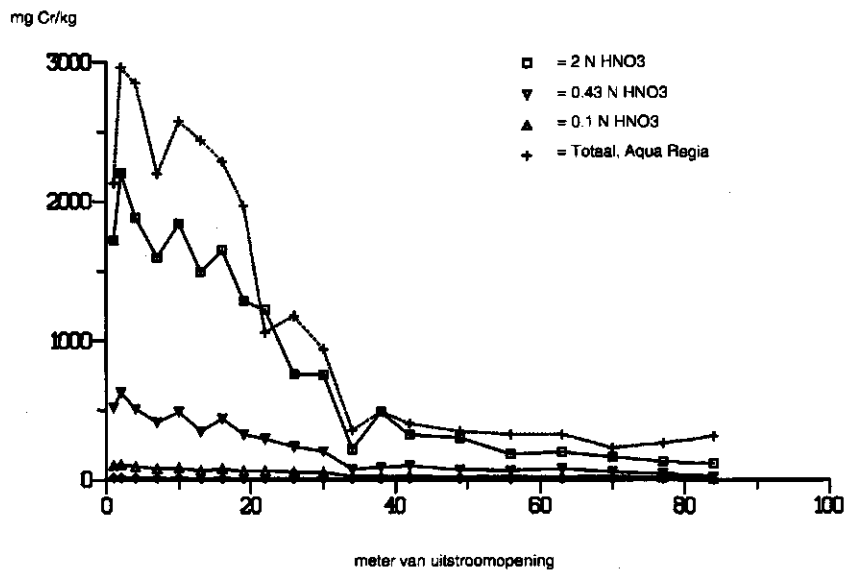
M	n	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
Pb	0,55	-4,40	0,60	0,62	0,46	-
Cd	0,82	-3,15	0,50	1,00	-	-0,24
Cu	0,55	-3,85	0,70	0,52	0,46	-0,14
Zn	0,75	-3,42	0,75	1,30	-	-

3.3 Resultaten en discussie

3.3.1 Chemische vorm chroom

Bindingsvorm chroom in de bodem.

De resultaten van de verschillende zure extracties zijn voor chroom weergegeven in Figuur 5. De tabellen A.12-17 in Aanhangsel 4 geven voor alle gemeten elementen de geëxtraheerde gehalten per extractiemiddel. De gehalten als gemeten met de verschillende extracties zijn uitgezet tegen de afstand van de inlaat. Figuur 5 laat grote verschillen zien tussen de geëxtraheerde hoeveelheden chroom voor de verschillende extractiemiddelen. Hoe zuurder de extractie des te meer chroom wordt vrijgemaakt uit de bodem. Dit betekent dat de binding van chroom aan de grond een brede range bindingssterkten bestrijkt. Opvallend is dat een relatief groot gedeelte van het chroom zelfs met 2 mol.l⁻¹ HNO₃ niet geëxtraheerd wordt. De fractie chroom die wel wordt geëxtraheerd met aqua regia maar niet met 2 mol.l⁻¹ HNO₃ is zeer sterk gebonden en zeker niet biologisch beschikbaar.



Figuur5 Geëxtraheerde gehalten chroom met verschillende extractiemiddelen in relatie tot de afstand tot de inlaat.

Belangrijke informatie is te halen uit de verschillen in geëxtraheerde gehalten voor de verschillende extractiemiddelen. Voor alle elementen zijn de verschillen in de gehalten tussen extracties met oplopende sterkte berekend behalve het verschil tussen aqua regia en 2M HNO₃ omdat in het aqua regia extract een beperktere set elementen gemeten is. Met lineaire regressie zijn de verschillen in geëxtraheerd Cr en de verschillen in geëxtraheerd P gecorreleerd met de verschillen voor andere elementen. Voor het verschil tussen de twee sterkste extracties 2M HNO₃ en 0,43 mol.l⁻¹ HNO₃ zijn de volgende regressievergelijkingen bepaald:

$$\text{Cr} = 0,27 * \text{Fe} + 1,18 * \text{P} - 2,06 * \text{Al} \quad (5a)$$

$$R^2 = 0,98, N=20$$

$$\text{P} = 0,44 * \text{Cr} + 1,5 * \text{Al} \quad (5b)$$

$$R^2 = 0,97, N=20$$

Vergelijking 5a laat zien dat Cr positief is gecorreleerd met Fe en P en negatief is gecorreleerd met Al. Volgens vergelijking 5b is fosfor positief gecorreleerd met Cr en Al.

Voor het verschil tussen de extracties met 0,43 mol.l⁻¹ HNO₃ en 0,1 mol.l⁻¹ HNO₃ zijn de volgende regressievergelijkingen bepaald:

$$\text{Cr} = 0,38 * \text{P} \quad (6a)$$

$$R^2 = 0,97, N=20$$

$$\text{P} = 14 * \text{Cu} + 1,5 * \text{Cr} + 0,23 * \text{Al} \quad (6b)$$

$$R^2 = 0,99, N=20$$

Opnieuw is chroom positief gecorreleerd met P (vergelijking 6b) en is P positief gecorreleerd met Cr en Al.

Voor de verschillen tussen de twee zwakste extracties (0,1 mol.l⁻¹ HNO₃ – hydroxylamine-HCl) zijn de volgende regressievergelijkingen bepaald:

$$\begin{aligned} \text{Cr} &= 0,14 * \text{P} - 0,025 * \text{Al} & (7a) \\ \text{R}^2 &= 0,94, \text{N}=20 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{P} &= 0,27 * \text{Al} + 3,7 * \text{Cr} + 4,4 * \text{Cu} & (7b) \\ \text{R}^2 &= 0,98, \text{N}=20 \end{aligned}$$

Ook voor de zwakkere extracties geldt dat Cr positief gecorreleerd is met P (vergelijking 7a) verdere is chroom net als bij de verschillen tussen de sterkste extracties negatief gecorreleerd met Al. Fosfor is als in beide andere fracties positief gecorreleerd met zowel Cr als Al.

Uit alle regressievergelijkingen volgt dat Cr positief is gecorreleerd met P en P altijd positief gecorreleerd is met Cr. De goede correlaties tussen Cr en P duiden op een gezamenlijke bron. In de natuur komen zowel chroom als aluminiumfosfaten voor. Het gegeven dat chroomfosfaten in de natuur voorkomen gecombineerd met de goede correlaties tussen beide elementen in verschillende fracties in de bodem duidt op de aanwezigheid van chroom als chroomfosfaat (CrPO₄). Naast Cr is ook aluminium positief gecorreleerd met P, een deel van het aluminium is dus aanwezig als aluminiumfosfaat (AlPO₄). De negatieve correlatie tussen Cr en Al in de regressievergelijkingen 5a en 7a duiden op concurrentie tussen beide elementen voor het aanwezige fosfaat. Hieruit volgt dat Cr en Al voorkomen in een solid solution (mix van amorfe vaste fasen) van CrPO₄ en AlPO₄. Uit het feit dat de sterkst gebonden fractie (2M HNO₃ – 0,43M HNO₃) relatief veel Cr bevat en relatief weinig Al en dit in de minst sterk gebonden fractie (0,1M HNO₃ – hydroxylamine-HCl) precies omgekeerd is volgt dat Cr sterker gebonden is dan Al. CrPO₄ heeft dus een lager oplosbaarheidproduct dan AlPO₄. In de sterkst gebonden fractie is Cr positief gecorreleerd met Fe. Fe komt waarschijnlijk voor als ijzerhydroxide, mogelijk is een deel van het chroom gecoprecipiteerd met Fe tot Cr(OH)₃.

Uitwisselbaar Cr(VI) in de vaste fase

De met KH₂PO₄-K₂HPO₄ geëxtraheerde gehalten uitwisselbaar Cr(VI) zijn erg laag en variëren tussen de 0,16 en 0,52 mg.kg⁻¹. Er is in tegenstelling tot de totale hoeveelheid chroom geen duidelijke relatie in gehalte Cr(VI) met de afstand tot de inlaat. De gehalten Cr(VI) vormen maar zo'n 0,01-0,15% van de totaal aanwezige hoeveelheid chroom. Er konden geen relaties gevonden worden tussen de gemeten gehalten Cr(VI) en bodemeigenschappen zoals het gehalte mangaanoxiden en het gehalte organischestof. Dit in tegenstelling tot Bartlett & James (1979) die wel een positief verband vonden tussen Cr(VI) en het gehalte mangaanoxiden een verklaring hiervoor is dat de variatie in het gehalte mangaanoxiden in de bodem van de vloeivelden erg laag is.

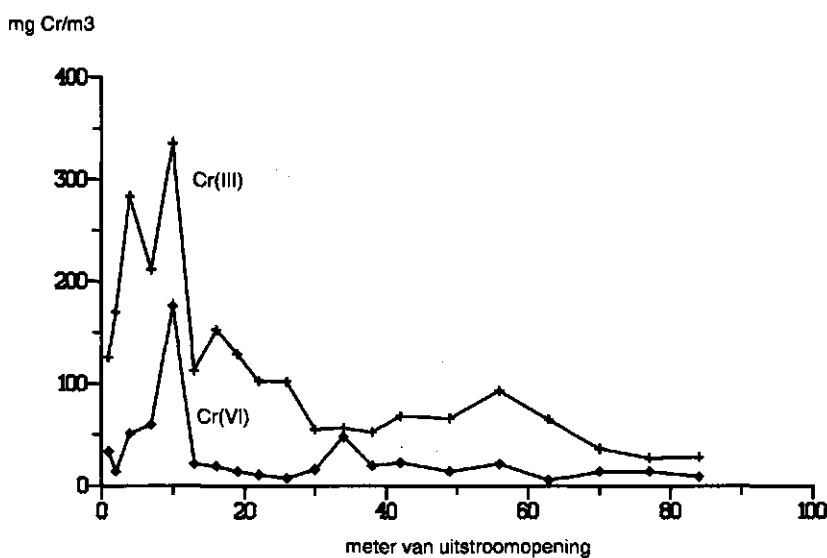
Cr(VI) in oplossing

In Figuur 6 zijn de in het 0,001 mol.l⁻¹ CaCl₂ extract gemeten concentraties Cr(VI) samen met de concentratie Cr(III) in het bodemvocht uitgezet tegen de afstand tot de inlaat. Uit de figuur lijkt er een relatie te bestaan tussen de concentratie Cr(VI) met de concentratie Cr(III).

Uit lineaire regressie volgt:

$$\begin{aligned} \text{Cr(VI)} &= 0,28 (\pm 0,04) * \text{Cr(III)} \\ R^2 &= 0,58, N=20 \end{aligned} \quad (8)$$

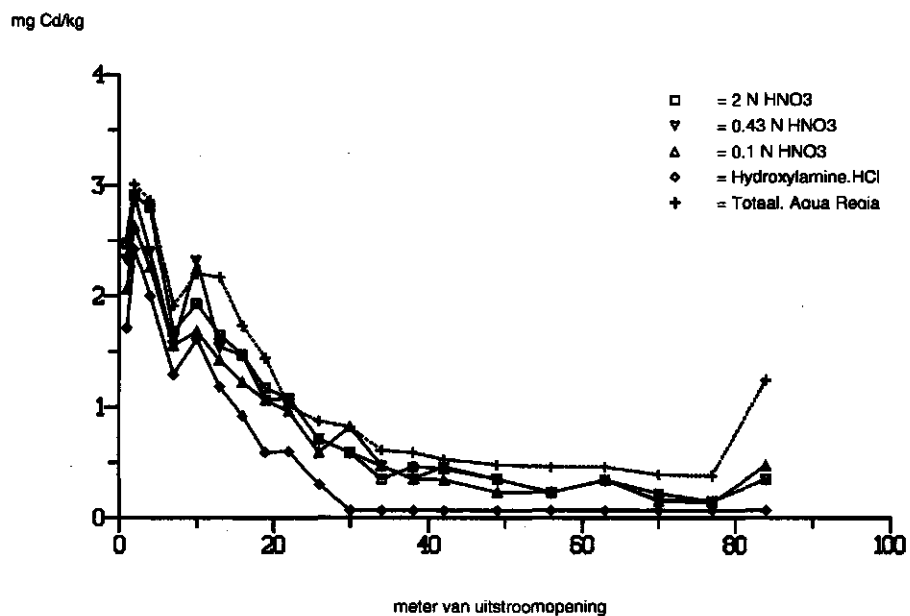
Er is dus een duidelijke correlatie aanwezig tussen de concentratie Cr(VI) en de concentratie Cr(III) in oplossing. Het feit dat de gehalten Cr(VI) in de vaste fase van de bodem erg laag zijn en de positieve correlatie tussen Cr(VI) en Cr(III) in oplossing duiden op een actieve vorming van Cr(VI). Ook voor de concentratie in oplossing is geen relatie gevonden met het gehalte mangaanoxide in de bodem.



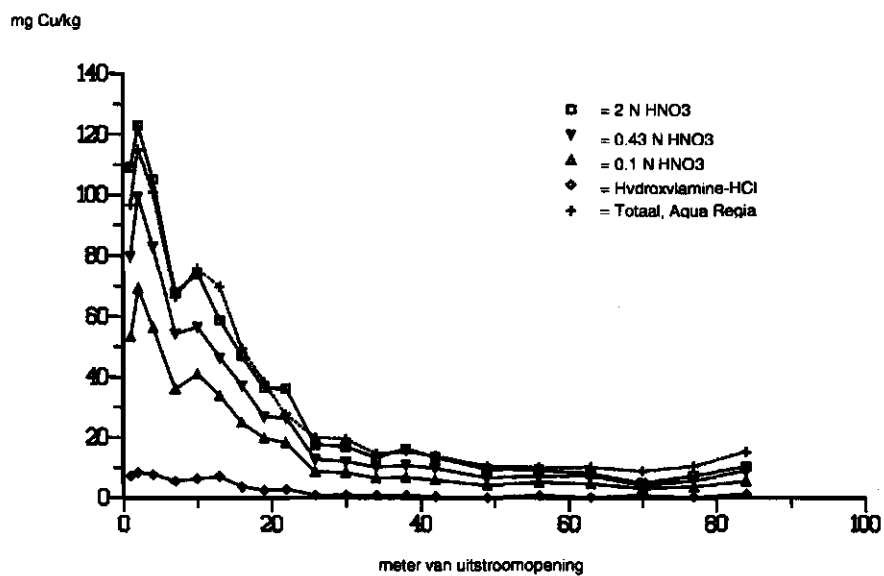
Figuur 6 Concentraties Cr(III) en Cr(VI) in bodemvocht in relatie tot de afstand tot de inlaat

3.3.2 Potentieel beschikbare gehalte metalen.

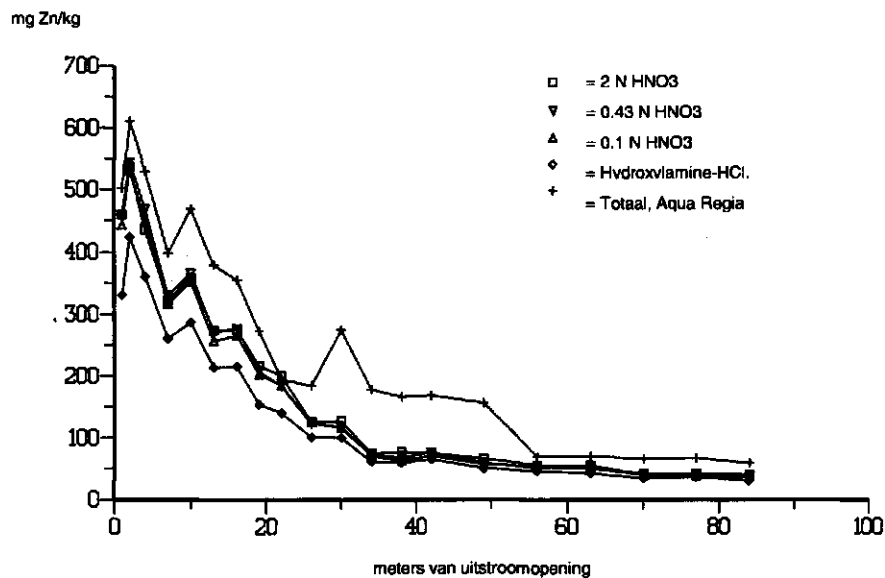
De resultaten van de extracties met aqua regia, 2 mol.l⁻¹ HNO₃, 0,43 mol.l⁻¹ HNO₃, 0,1 mol.l⁻¹ HNO₃ en hydroxylamine HCl staan vermeld in de tabellen A.11-A.17 in Aanhangsel 4. De geëxtraheerde gehalten voor cadmium, koper en lood tegen de afstand tot de inlaat zijn weergegeven in de figuren 7-9. Wat direct opvalt bij deze metalen is, dat de met verschillende extractiemiddelen geëxtraheerde gehalten veel dichter bij elkaar liggen dan bij Cr. De range bindingssterkten bij de overige metalen is dus duidelijk kleiner dan bij chroom. Van cadmium is bijna al het metaal potentieel beschikbaar voor zink en koper ligt het potentieel beschikbare gehalte wat lager. Afgezien van chroom zijn alle metalen grotendeels potentieel beschikbaar.



Figuur 7 Geëxtraheerde gehalten Cd met verschillende extractiemiddelen in relatie tot de afstand tot de inlaat



Figuur 8 Geëxtraheerde gehalten Cu met verschillende extractiemiddelen in relatie tot de afstand tot de inlaat



Figuur 9 Geëxtraheerde gehalten Zn met verschillende extractiemiddelen in relatie tot de afstand tot de inlaat

3.3.3 Actueel beschikbare gehalte

De gemeten concentraties in het door centrifugeren verkregen bodemvocht staan vermeld in tabel A.11 van aanhangsel 4. De gemeten concentraties in het 0,001 mol.l⁻¹ CaCl₂ extract staan vermeld in tabel A.18 van Aanhangsel 4.

Chroom

Figuur 6 (in 3.3.1) geeft de concentratie Cr(III) en Cr(VI) in oplossing uitgezet tegen de afstand tot de inlaat. Evenals bij de uit de vaste fase geëxtraheerde gehalten chroom is er een duidelijke gradiënt in chroomconcentraties afnemend met toenemende afstand tot de inlaat. Cr(III) vormt sterke complexen met opgelost organisch materiaal en een groot deel van chroom is dan ook aanwezig als Cr(III)-DOC-complexen. Uit berekeningen blijkt dat nagenoeg al het in oplossing aanwezige Cr(III) gecomplexeerd is met DOC.

In tegenstelling tot Cr(III) dat als kation in de bodemoplossing voorkomt, is Cr(VI) voornamelijk aanwezig als anion in de vorm van chromaat (zie rapport 511.1). Voor chromaat is binding met DOC niet van belang. Er kan daarom vanuit gegaan worden dat al het Cr(VI) in de bodemoplossing goed beschikbaar is voor organismen. De actueel beschikbare fractie Cr(VI) is dus gelijk aan de concentratie Cr(VI) in oplossing.

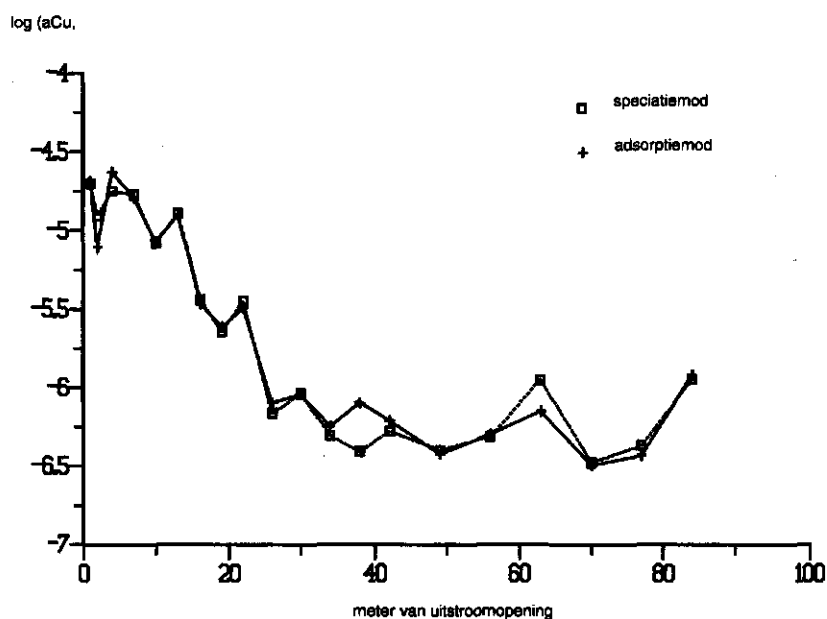
Arseen

Arseen komt in de bodemoplossing voor als anion in de vorm van arsenaat. Complexatie van arsenaat is niet van belang. Evenals bij chromaat is er vanuit gegaan

dat de actueel beschikbare fractie As gelijk is aan de concentratie As in oplossing. De concentraties As in de bodemoplossing liggen tussen de 10 en 60 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Deze waarden komen qua grootteorde goed overeen met de in rapport 512.1 geschatte concentraties. Deze zijn berekend uit het totaalgehalte arseen en de aan de hand van het oxalaat-extraheerbaar Fe en Al geschatte verdelingscoëfficiënt tussen As in de vaste- en vloeibare fase in de bodem. De aanname dat As in de vaste fase vrijwel volledig potentieel beschikbaar is wordt hiermee gestaafd.

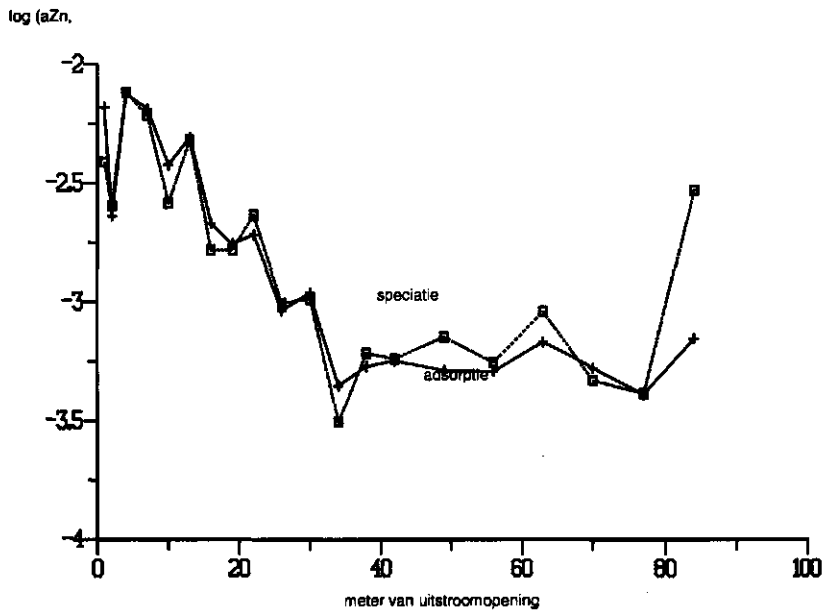
Overige metalen.

Voor de metalen Cu en Zn zijn de activiteiten (concentraties gecorrigeerd voor niet ideaal gedrag) van het vrije metaalion zowel berekend uit de concentratie van de metalen in oplossing als uit de met 0,43 mol.l⁻¹ geëxtraheerde gehalten. De figuren 10 en 11 geven de logaritme van de met beide methoden berekende activiteiten in relatie tot de afstand van de inlaat. De figuren laten zien dat de resultaten van de twee methoden goed met elkaar overeenkomen.

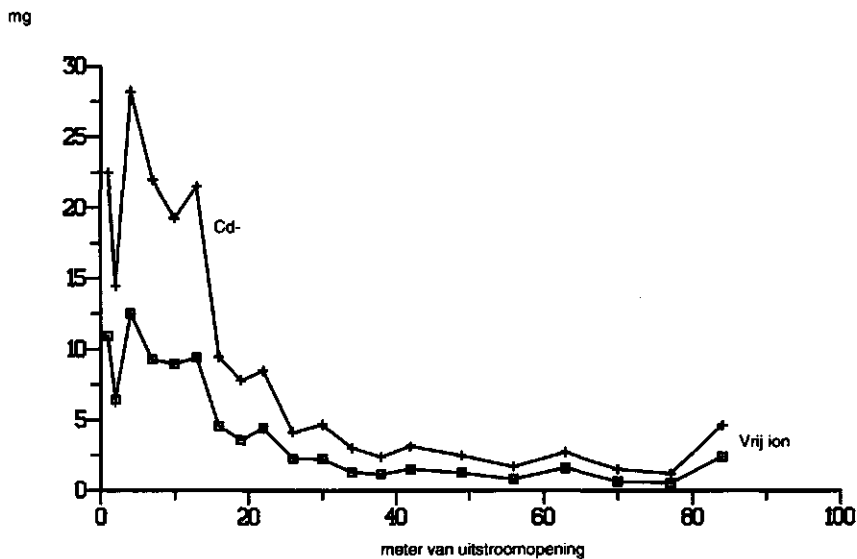


Figuur 10 Activiteit vrij Cu^{2+} in relatie tot de afstand tot de inlaat

De metingen van de concentratie Cd in oplossing (tabel A.11 in Aanhangsel 4) zijn onbetrouwbaar. De gemeten concentratie in het bodemvocht vertoont geen duidelijke relatie met de gehalten Cd in de vaste fase van de bodem. De gehalten in de vaste fase nemen duidelijk af met toenemende afstand tot de inlaat, terwijl de concentraties in het bodemvocht rond een van de afstand onafhankelijk niveau schommelen. Omdat Cd in de vaste fase voor het overgrote deel potentieel beschikbaar is wordt ook een gradiënt van de concentratie in het bodemvocht verwacht. Voor Cd is daarom alleen de activiteit van het vrije Cd-ion in de bodemoplossing berekend uit de gemeten gehalten in de vaste fase. Uit de concentratie kan het vrije-ion en de DOC-concentratie is de totaalconcentratie Cd berekend. De resultaten hiervan zijn weergegeven in figuur 12.



Figuur 11 Activiteit vrij Zn^{2+} in relatie tot de afstand tot de inlaat



Figuur 12 Activiteit vrij Zn en totaalconcentratie in relatie tot de afstand tot de inlaat

De concentratie van vrij Pb is berekend uit de gemeten totaalconcentratie Pb, DOC en Ca. Binnen de eerste 20 meter van de inlaat varieert de concentratie van het vrije Pb-ion nauwelijks, namelijk van 1-2 $\mu\text{g.l}^{-1}$. In de minder verontreinigde delen ligt de concentratie altijd onder $1\mu\text{g.l}^{-1}$.

3.4 Toxiciteit

In deze paragraaf worden voor de elementen bepaalde fracties samengevat en besproken in relatie tot ecotoxiciteit. Tabel 4 en 5 geven een overzicht van de in dit onderzoek bepaalde fracties. Er is onderscheid gemaakt in de sterk en minder sterk verontreinigde delen van het bemonsterde vloeiveld.

Tabel 4 Gehalten metalen in verschillende fracties in het sterk verontreinigde deel

Element	Totaalgehalte (mg.kg ⁻¹)	Potentieel beschikbaar (mg.kg ⁻¹)	Concentr. in oplossing (µg.l ⁻¹)	
			totaal	vrij ion
Cr(III)	2000-2600	320 - 630	100 - 300	nihil
Cr(VI)	-	0,2 - 0,5	20 - 175	20 - 175
As	13 - 30	13 - 30	15 - 40	15 - 40
Cd	1,4 - 2,9	1,1 - 2,9	15 - 28	6 - 12
Cu	40 - 100	30 - 100	40 - 140	0,1 - 1,1
Zn	270 - 530	270 - 530	490 - 2000	65 - 365
Pb	90 - 170	-	16 - 65	1 - 2

Tabel 5. Gehalten metalen in verschillende fracties in het matig verontreinigde deel

Element	Totaalgehalte (mg.kg ⁻¹)	Potentieel beschikbaar (mg.kg ⁻¹)	Concentr. in oplossing (µg.l ⁻¹)	
			totaal	vrij ion
Cr(III)	300 - 1200	25 - 300	25 - 100	nihil
Cr(VI)	-	0,2 - 0,5	5 - 48	5 - 48
As	6 - 12	6 - 12	8 - 60	8 - 60
Cd	1,4 - 2,9	0,4 - 0,9	2 - 5	1 - 2,5
Cu	8 - 30	4 - 13	10 - 25	0,02 - 0,06
Zn	270 - 530	270 - 530	140 - 320	20 - 65
Pb	90 - 170	-	<10 - 20	<1

Tabel 6 geeft kritische gehalten en concentraties voor metalen in de vaste- en vloeistoffase van de bodem. Voor het kritische gehalte in de vaste fase is de HC₅₀ gebruikt, deze is gelijk aan de interventiewaarde. De HC₅₀ geeft het niveau waarbij voor 50% van de organismen de NOEC (No Effect Concentration) overschreden wordt. Omdat er geen normen voor concentraties in het bodemvocht zijn is gebruik gemaakt van de HC₅₀ voor oppervlaktewater (Crommentuijn et al., 1997). De HC₅₀ voor oppervlaktewater is afgeleid voor zoetwaterorganismen in een kunstmatig medium (leidingwater, water aangevuld met zouten). Deze kunstmatige media bevatten geen DOC. Er kan daarom worden aangenomen dat de normen voor oppervlaktewater betrekking hebben op de concentratie van het vrije-ion in oplossing. Daarnaast zijn de concentraties in oplossing vergeleken met kritische concentraties afgeleid door Tyler (1992) voor Zweedse bosgronden. De concentraties afgeleid door Tyler zijn totaal concentraties in oplossing. Voor koper en lood kunnen de vrije-ionconcentraties ook nog vergeleken worden met normen voor vrije-ionconcentraties als afgeleid door Sauvé *et al.* (1998), die met door hen afgeleide pedotransferfuncties kritische gehalten voor de vaste fase, als bepaald met ecotoxiciteitstests, omgerekend hebben naar kritische concentraties van het vrije-ion in oplossing. Uit de door hen gebruikte data blijkt er een veel duidelijker verband van de gemeten ecotoxische effecten met de vrije-ionconcentratie in oplossing dan met het totaalgehalte in de vaste fase. In opdracht van Environment Canada zijn kritische

vrije-ionconcentraties voor metalen afgeleid (Environment Canada, 1998). Deze zogenaamde ENEV-waarden (expected no effect values) zijn concentraties waarbij voor de gevoeligste organismen juist effecten waarneembaar zijn.

Tabel 6 Kritische gehalten en concentraties van elementen in bodem- en bodemvocht.

Element	HC ₅₀ vast (mg.kg ⁻¹)	HC ₅₀ opper- vlaktewater (µg.l ⁻¹)	Tyler (µg.l ⁻¹)	Sauvé ¹⁾ (µg.l ⁻¹)	ENEV (µg.l ⁻¹)
Cr	380	200	-	-	-
As	55	794	-	-	70
Cd	12	16	20	-	8
Cu	190	20	25	10; 0,6; 325	40
Zn	720	79	250	-	280
Pb	530	158	150	2; 2; -	120

1) kritische concentraties gebaseerd op 50% reductie gemeten parameter voor respectievelijk plant, microbiologische activiteit en nematoden

Chroom

De totaalgehalten chroom in de sterk verontreinigde delen van de bodem van de vloeivelden ligt ver boven de HC₅₀ voor de vaste fase. Wanneer echter gekeken wordt naar het potentieel beschikbare deel van de verontreiniging liggen de niveaus op 1-1,5 maal de norm. De potentieel beschikbare gehalten in de minder sterk verontreinigde delen liggen alle onder de norm. De concentratie van het vrije chroom(III)-ion in oplossing is verwaarloosbaar door zeer sterke complexatie met DOC. Hierdoor ligt de actueel beschikbare fractie Cr(III) ver onder de HC₅₀ voor oppervlaktewater. De concentraties Cr(VI) in oplossing liggen met gemiddeld 50 µg.l⁻¹ (en een uitschieter van 175 µg.l⁻¹) onder de HC₅₀ van 200 µg.l⁻¹ voor het oppervlaktewater. De concentraties Cr(VI) liggen iets boven het niveau (10 µg.l⁻¹) waarbij voor de gevoeligste zoetwaterorganismen net toxische effecten waarneembaar zijn (fecunditeit *Daphnia magna*, zie rapport 512.1). Uit de vergelijking van de actuele beschikbaarheid van chroom met kritische waarden voor het oppervlaktewater kan geconcludeerd worden dat onder de huidige omstandigheden de ecotoxiciteit van verontreiniging met chroom gering is.

Arseen

Het totale gehalte arseen, dat gelijk is aan het potentieel beschikbare deel, ligt in de sterk verontreinigde delen van de vloeivelden onder de HC₅₀. Concentraties in het bodemvocht liggen ver onder de HC₅₀ voor oppervlaktewater en onder de ENEV waarde. Er worden daarom onder de huidige omstandigheden geen duidelijk toxische effecten verwacht als gevolg van de verhoogde gehalten As in de bodem.

Cadmium

Het totaalgehalte en het potentieel beschikbaar gehalte Cd in de vaste fase van de bodem liggen een factor 4-6 lager dan de HC₅₀ afgeleid voor de vaste fase. De totaalconcentratie Cd in het sterk verontreinigde deel ligt echter rond de door Tyler (1992) afgeleide norm voor bodemvochtconcentraties. De concentraties van het vrije Cd-ion liggen op een niveau van 50-75% van de HC₅₀ voor oppervlaktewater en rond de ENEV waarde voor de vrije-ionconcentratie in het bodemvocht. De actueel beschikbare fractie Cd in de bodem van de vloeivelden is dus relatief hoog. De gehalten Cd in de actueel beschikbare fractie liggen onder de huidige omstandigheden

op het niveau waarbij zeer waarschijnlijk waarneembare toxische effecten zullen optreden. In het minder verontreinigde deel ligt de concentratie een factor 5 tot 10 lager dan de kritische concentraties voor de actueel beschikbare fractie van het metaal.

Zink

De gehalten Zn (totaal en potentieel beschikbaar) in het sterk verontreinigde deel rondom de inlaat liggen op een niveau van 30-75% van de HC₅₀ voor de vaste fase. De totaalconcentraties Zn en de concentraties van het vrije Zn liggen beide echter duidelijk hoger (een factor 2 tot 8) dan de criteria voor bodemvocht (Tyler, 1992) en de HC₅₀ voor oppervlaktewater (factor 5 tot 20). De vrije-ionconcentratie in het sterk verontreinigde deel ligt rond de ENEV waarde. De actueel beschikbare fractie zink is dus zeer hoog ten opzichte van de potentieel beschikbare fractie. Een dergelijke discrepantie van gemeten gehalten en concentraties ten opzichte van normen voor de vaste en normen voor de vloeibare fase is ook geconstateerd door Janssen et al. (1996). Ondanks het feit dat de gehalten Zn onder de interventiewaarde (gelijk aan de HC₅₀) liggen kan de verontreiniging met zink ecologische schade tot gevolg hebben zoals bijvoorbeeld een verminderde biologische activiteit in de bodem. De actueel beschikbare fractie Zn in het matig verontreinigde deel ligt dicht tegen de kritische concentraties voor het bodemvocht volgens Tyler. De vrije-ionconcentratie ligt dicht tegen de HC₅₀ voor oppervlaktewater maar duidelijk onder de ENEV waarde.

Koper

De totaal en potentieel beschikbare gehalten Cu in het sterk verontreinigde deel liggen op 25-50% van de HC₅₀ voor de vaste fase. De concentraties totaal Cu in oplossing liggen boven de kritische concentratie voor het bodemvocht als afgeleid door Tyler. De concentratie van het vrije-ion in oplossing ligt rond het niveau dat volgens de benadering van Sauvé remmend werkt op microbiële processen. De concentratie van het vrije-ion ligt echter ver onder de kritische concentraties van Sauvé voor vegetatie en nematoden en onder de HC₅₀ voor oppervlaktewater en beneden de ENEV waarde (voor Cu gebaseerd op vegetatie). In het sterk verontreinigde deel is een effect op microbiële processen waarschijnlijk terwijl Cu op hogere flora en fauna geen duidelijk negatief effect zal hebben. In het minder sterk verontreinigde deel ligt het concentratieniveau van de actueel beschikbare fractie onder de kritische niveaus.

Lood

De totaalgehalten (de potentieel beschikbare fractie is niet gemeten) van lood liggen een factor 3-5 onder de norm. In oplossing ligt de totaal concentratie duidelijk onder de door Tyler afgeleide kritische concentratie. De vrije-ionconcentratie ligt onder de HC₅₀ voor oppervlaktewater en onder de ENEV waarde. De concentraties van het vrije-ion liggen echter op het niveau van de door Sauvé afgeleide kritische metaalconcentraties (vegetatie en microbiologische processen). De door Sauvé afgeleide waarden liggen echter stukken lager dan de HC₅₀ voor oppervlaktewater en de ENEV waarde. Het effect van de verhoogde gehalten Pb in de sterk verontreinigde delen is daarom niet goed vast te stellen. In de minder sterk verontreinigde delen ligt de actueel beschikbare fractie onder de gebruikte kritische niveaus.

3.5 Conclusies

De in de vloeivelden aanwezige verontreiniging met chroom is aanwezig als een slecht oplosbaar precipitaat van Cr met Al en PO_4 . De potentieel beschikbare fractie is vele malen kleiner dan het totaalgehalte chroom in de bodem. De actueel beschikbare fractie van chroom is bij de huidige pH van de bodem zeer klein als gevolg van sterke binding van Cr(III) aan opgelost organisch koolstof (DOC). De concentratie van het vrije Cr-ion, die als maat gebruikt is voor de actueel beschikbare fractie, ligt ver onder de HC_{50} voor oppervlaktewater.

De potentieel beschikbare fractie Cr(VI) in de bodem is klein. De actueel beschikbare fractie ligt op een niveau waarbij voor de meest gevoelige organismen net toxische effecten meetbaar zijn.

De actueel beschikbare fractie arseen ligt ver onder de HC_{50} voor oppervlaktewater.

Van de metalen Cd, Cu en Zn is het merendeel van het in de bodem aanwezige metaal potentieel beschikbaar. De actueel beschikbare gehalten Cd en Cu liggen in het sterkst verontreinigde deel rond kritische niveaus voor bodemvocht. In het grootste deel van het vloeiveld liggen de concentraties echter duidelijk onder deze kritische niveaus.

Voor Pb in het sterk verontreinigde deel spreken de resultaten van vergelijking van de (vrije-ion) concentraties met verschillende kritische concentraties elkaar tegen. In het matig verontreinigde deel ligt de concentratie van Pb duidelijk onder de kritische niveaus.

De actueel beschikbare fractie van Zn is hoog. In de sterk verontreinigde delen worden kritische niveaus (fors) overschreden. In het minder verontreinigde deel liggen de concentraties dicht tegen de kritische niveaus. Een toename van de actueel beschikbare fractie van Zn moet daarom voorkomen worden.

4 Mobilisatie van metalen als gevolg van verzuring

4.1 Inleiding

Bij de aanleg van een bos op de voormalige vloeivelden 'Zandleij' zal de bodem zonder verdere maatregelen verzuren. Deze verzuring is het gevolg van het niet meer bekalken van de bodem zoals bij agrarisch gebruik en door de hogere invang van zure depositie door bomen t.o.v. bijvoorbeeld gras. Als gevolg van deze verzuring zullen de concentraties van de vrije metaalionen (niet aan opgelost organisch koolstof (DOC) gebonden metaal ionen) in de bodemoplossing van stijgen. Hogere metaalconcentraties als gevolg van verzuring zijn in een aantal onderzoeken aangetoond voor de metalen Zn en Cd (De Vries & Römkens, 1994; Römkens, 1998). Voor de totaalconcentratie Cu vond Römkens (1998) geen duidelijk verband met de pH. Stijging van de metaalconcentraties bij verzuring zijn het gevolg van een toenemende competitie van H^+ met de metaalionen voor adsorptie aan organische stof in de bodem. Voor de metalen Cd en Zn die grotendeels als vrij metaal ion in de bodemoplossing voorkomen betekent een stijging van de vrije-ionconcentratie ook een stijging van de totale concentratie van deze metalen in oplossing. Voor Cu en Pb treedt echter ook een tegengesteld effect op. Deze metalen komen grotendeels gebonden met DOC in de bodemoplossing voor. Bij een verlaging van de pH daalt de fractie met DOC gecomplexeed metaal in oplossing. Hierdoor zal bij een verlaging van de pH de totale concentratie (som van vrije metaalionen + aan DOC gebonden ionen) minder (of niet) stijgen. De vrije-ionconcentratie, het actueel beschikbaar gehalte dat de toxiciteit bepaald, stijgt echter in alle gevallen.

Van het gedrag van chroom en arseen bij verzuring is minder bekend. De verandering in de concentratie van het meest toxische zeswaardig chroom Cr(VI) bij verzuring is onbekend. De concentratie Cr(III) in oplossing zal stijgen door het in oplossing gaan van chroomprecipitaten ($CrPO_4$ en $Cr(OH)_3$). Aan de ene kant zal door de toename van de concentratie driewaardig chroom (Cr III) in oplossing de vorming van Cr(VI) gestimuleerd kunnen worden. Daarentegen stimuleert een lagere pH de reductie van Cr(VI) tot Cr(III). Bij arseen treden twee tegengestelde effecten op. Door de lagere pH zal het Fe- en Al-(hydroxide) oppervlak een grotere positieve lading krijgen waardoor het negatief geladen arsenaat-ion sterker geadsorbeerd zal worden. Tegelijkertijd zal door de dalende pH het arsenaat-ion sterker geprotoneerd worden waardoor binding aan Al- en Fe-(hydr)oxiden zal afnemen.

Om een goed beeld te krijgen van de stijging van de metaalconcentraties in oplossing is een experiment uitgevoerd waarin een aantal bodemmonsters van de vloeivelden 'Zandleij' in het laboratorium kunstmatig verzuurd zijn. De verzuring is zo uitgevoerd dat binnen 6 weken de bodem verzuurd kon worden tot een pH van ca. 3,5 door een mengsel met een relatief lage zuurconcentratie. Het gebruik van geconcentreerd zuur geeft namelijk een hoge zoutsterkte die sterk afwijkt van de veldsituatie.

4.2 Materiaal en methoden

Voor het experiment zijn twee bodemmonsters genomen in perceel 3, (zie Figuur A.1). Dit is een ander veld dan gebruikt is voor de ecotoxicologische en bodemchemische experimenten als beschreven in hoofdstuk 2, omdat dat veld niet toegankelijk was voor bemonstering. Een monster is gestoken in de buurt van een voormalige inlaatplek van rioolwater en het tweede monster is gestoken ver van de inlaat. Vanwege de sterk afnemende gehalten van metalen met toenemende afstand tot de inlaat is het eerste monster sterk verontreinigd en het tweede monster matig verontreinigd. Voor beide monsters is bemonsterd tot 20 cm diepte. Van de monsters zijn het drooggewicht, het organischestofgehalte en de totaalgehalten metalen (aqua regia extractie) bepaald. Verder is bodemvocht verzameld door middel van centrifugatie. In het bodemvocht zijn de concentraties gemeten van de metalen Cr, As, Cd, Cu, Zn en Pb, en de pH.

Het experiment is in duplo uitgevoerd. De twee monsters zijn elk verdeeld over twee bakken met een inhoud van 4,5-8 kg grond. De vier bakken zijn voorzien van aftapkraantjes. Onderin de bakken is een laag drainagemateriaal aangebracht die afgedekt is met een filtermat. Hier bovenop is het bodemmateriaal gebracht. De grond is vervolgens verzuurd tot pH's van achtereenvolgens circa 5,5; 5; 4,5; 4 en 3,5. Iedere morgen werd een hoeveelheid zuur (een mengsel van 1:1 H₂SO₄ en HNO₃ met een concentratie van 10 mmol_c.l⁻¹) zo gelijkmatig mogelijk aan het oppervlak toegediend. Het aftapkraantje was dan gesloten. Na enige uren werd het kraantje geopend om de grond te draineren. De volgende morgen werd voor het toedienen van een nieuwe hoeveelheid zuur de pH van de bodem gemeten. Indien de gewenste pH bijna bereikt was werd zuur toegevoegd met een concentratie van 2,5 mmol_c.l⁻¹. Deze concentratie is ongeveer gelijk aan de totale zoutsterkte van de bodemoplossing onder veldomstandigheden. Indien de gewenste pH ongeveer bereikt was werd een bodemmonster genomen van ongeveer 0,5 kg. Dit monster werd vervolgens enigszins afgedekt bewaard om uitdrogen te voorkomen maar zo dat toevoer van zuurstof mogelijk bleef.

Aan het eind van het experiment zijn alle monsters gecentrifugeerd voor het bepalen van de pH en metaalconcentraties in het bodemvocht. Voor chroom zijn zowel de totaalconcentraties (Cr(III) + Cr(VI)) als de concentratie Cr(VI) in oplossing bepaald. De bodem monsters zijn gedroogd en vervolgens geëxtraheerd met aqua regia voor het bepalen van de totaalgehalten van de metalen Cr, As, Cd, Cu, Zn, Pb en Ni. Op deze manier kon gecontroleerd worden op heterogeniteit tussen de deelmonsters.

4.3 Resultaten

Tabel 7 geeft de vocht- en organische stofgehalten van de monsters.

Tabel 7 Vocht- en organischestofgehalte

Monster	Vochtgehalte (gewicht %)	Organischestofgehalte (% gloeiverlies)
hoog1	48,7	21,8
hoog2	49,5	21,0
laag1	26,5	4,5
laag2	27,5	4,3

Tabel 8 geeft de gemeten metaalgehalten in de bodem van de oorspronkelijke (niet verzuurde monsters). De metaalgehalten zijn hoger (tot ongeveer 1,5 maal zo hoog) dan in het veld dat voor eerder onderzoek gebruikt is. Bij de interpretatie van de resultaten dient hier rekening mee gehouden te worden.

Tabel 8 Metaalgehalten (mg.kg⁻¹) van de bemonsterde grond.

Monstercode	Cr	Cd	Zn	Cu	Pb	Ni	As
Laag	182,6	0,36	79,0	13,9	25,7	27,5	6,42
Hoog	4564	3,35	756	139	214	113,8	42,7

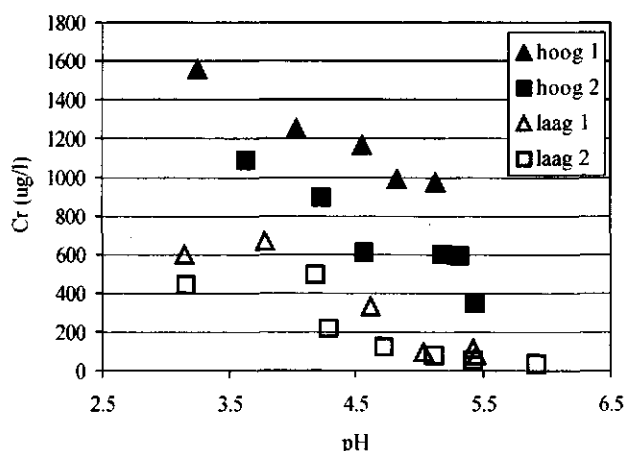
De metaalgehalten in de vaste fase van de bemonstering bij de verschillende pH's komen goed overeen. Dit duidt er op dat de heterogeniteit van het materiaal dat gebruikt is niet erg groot was.

4.3.1 Concentratie chroom in oplossing

Totaal chroom (som Cr(III) en Cr(VI))

In figuur 13 is de concentratie Cr-totaal in oplossing uitgezet weergegeven in relatie tot de pH. De chroomconcentraties bij de huidige pH liggen op hetzelfde niveau als de Cr-concentraties als gemeten in het veld (zie hoofdstuk 3). De concentratie chroom neemt voor alle monsters duidelijk toe met afnemende pH. Verder is er een duidelijk verschil in de concentraties in de monsters met een laag en hoog metaalgehalte in oplossing.

Wanneer de logaritme van de chroomconcentratie uitgezet wordt tegen de pH geeft dit een rechte lijn met richtingscoëfficiënten van respectievelijk $-0,21(\pm 0,05; R^2=0,60)$ en $-0,43(\pm 0,06; R^2=0,83)$ voor de monsters met respectievelijk het hoge en lage chroomgehalte. De richtingscoëfficiënt geeft de verandering van de concentratie met de pH. Voor de monsters met het hoge gehalte zal de concentratie in oplossing per pH-eenheid met een factor 1,6 stijgen, de concentratiestijging voor het monster met het lagere gehalte is een factor 2,8 per pH-eenheid. De totaalconcentratie chroom stijgt dus gematigd met afnemende pH. Deze gematigde stijging is het gevolg van afnemende complexatie van Cr met DOC met afnemende pH. Uit berekeningen met een chemisch evenwichtmodel blijkt dat bij de huidige pH maar een uiterst klein deel Cr (0,1%) voorkomt als vrij ion, bij daling van de pH naar 4,5 neemt dit percentage toe tot 1,5% en bij pH 3,5 is het aandeel van het vrije-ion aan de totaal concentratie toegenomen tot 33%. De concentratie van het vrije Cr-ion stijgt dus wel degelijk sterk met afnemende pH.



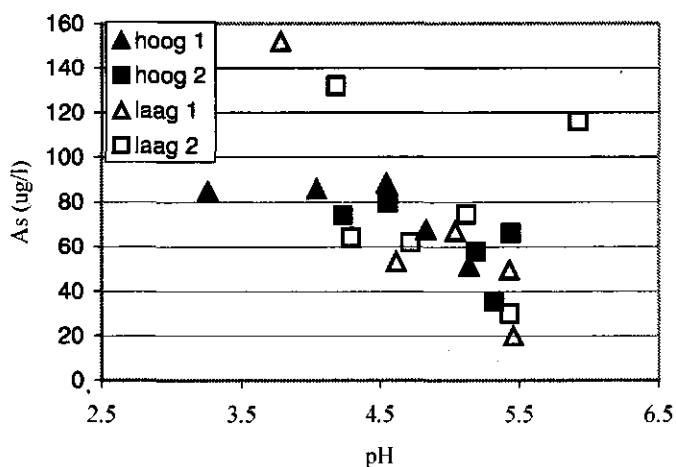
Figuur 13 Chroom (totaal) concentratie in oplossing in relatie tot de pH

Cr(VI)

Naast de totale Cr-concentratie is ook de concentratie van Cr(VI) gemeten volgens de methode van Bartlett en James. Zowel in het oorspronkelijke monster als in de verzuurde monsters kon geen Cr(VI) gemeten door storing van de meting door DOC. Uit de metingen kan daarom niet geconcludeerd worden of Cr(VI) bij toename van de Cr(III) concentratie als gevolg van verzuring toeneemt. Een toename van Cr(VI) is echter niet waarschijnlijk, omdat de reductie van Cr(VI) naar Cr(III) bij lagere pH juist toeneemt.

4.3.2 Arseen

In Figuur 14 is de concentratie van arseen in relatie tot de pH weergegeven. De gemeten waarden voor de As-concentratie vertonen een grote spreiding, vooral voor de monsters met de laagste gehalten As in de bodem. De grote spreiding blijkt uit de lage correlatiecoëfficiënten. Lineaire regressie op de logaritme van de concentratie en de pH geeft richtingscoëfficiënten van 0,13 ($\pm 0,05$; $R^2=0,49$) voor de monsters met hoge gehalten en 0,20 ($\pm 0,12$; $R^2=0,25$) voor de monsters met de lage gehalten. Uit de lage waarden van de richtingscoëfficiënten blijkt de geringe afhankelijkheid van de As-concentratie van de pH. Deze geringe afhankelijkheid kan verklaard worden uit de tegengesteld werkende processen bij verlaging van de pH.

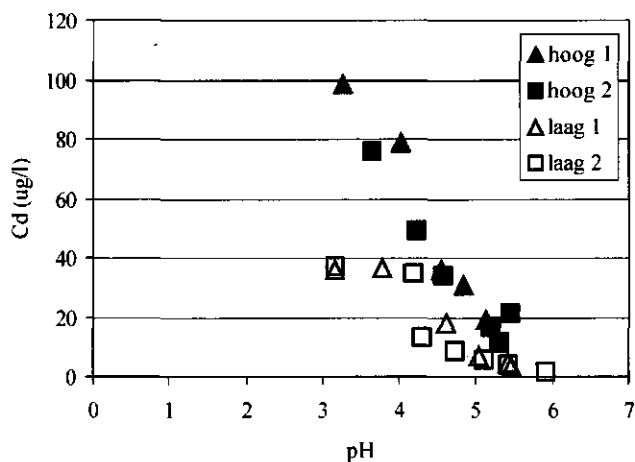


Figuur 14 As-concentratie in relatie tot de pH.

4.3.3 Overige metalen

Cadmium

In Figuur 15 is te zien dat de cadmium-concentratie stijgt met afnemende pH. Een stijging van de Cd-concentratie met afnemende pH is in overeenstemming met de literatuur waarin een afnemende adsorptiesterkte met dalende pH beschreven is.



Figuur 15 concentratie Cd in relatie tot de pH

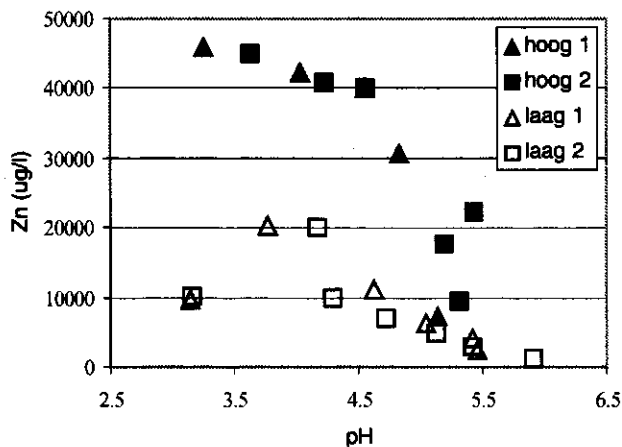
Pedotransferfuncties afgeleid door Brill (in Reinds *et al.*, 1995) en Elzinga *et al.* (1996) voorspellen een afnemende adsorptie van Cd bij dalende pH. De richtingscoëfficiënten die zijn bepaald voor het logaritme van de Cd concentratie tegen de pH van respectievelijk 0,47 ($\pm 0,05$; $R^2 = 0,89$) en 0,40 ($\pm 0,04$; $R^2 = 0,90$) voor de monsters met de hoge en de monsters met de lage Cd gehalten komen goed overeen met de door Römken's bepaalde richtingscoëfficiënt van 0,48 voor Cd in bodems

onder een pH van 5,5. De concentratiestijging is gemiddeld voor beide monsters een factor 2,7 per pH-eenheid.

Zink

De gemeten zink concentraties zijn voor beide monsters hoog in vergelijking met de concentraties gemeten in de veldmonsters welke gebruikt zijn voor het bodemchemisch en ecotoxicologisch onderzoek (veld 1). Van een klein aantal monsters waarvan na de analyses nog wat bodemvocht overgebleven was is met een gevoeligere ICP de concentratie Zn opnieuw bepaald. De opnieuw gemeten concentraties bleken een factor 2-3 lager te liggen. De gerapporteerde Zn-concentraties zijn dus niet erg betrouwbaar.

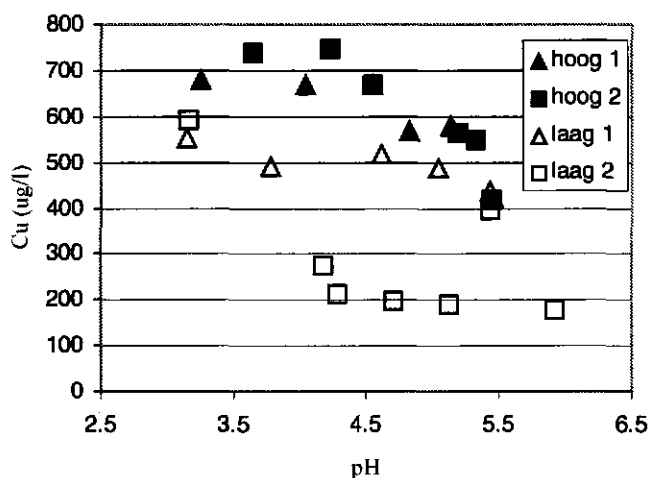
In figuur 16 is de concentratie Zn weergegeven in relatie tot de pH. De sterke stijging van de Zn concentratie met de pH is volgens de verwachting. Regressie van de logaritme van de concentraties tegen de pH geeft richtingscoëfficiënten van 0,30 ($\pm 0,09$; $R^2 = 0,56$) en 0,32 ($\pm 0,07$; $R^2=0,64$) voor respectievelijk het monster met het hoge en het monster met het lage gehalte. Deze richtingscoëfficiënten liggen iets onder het niveau van de door Römken's bepaalde richtingscoëfficiënt van 0,44. Uit de richtingscoëfficiënt volgt een stijging van Zn in oplossing met een factor 2 per pH-eenheid.



Figuur 16 Zn-concentratie in relatie tot de pH

Koper

De Cu-concentraties vertonen weinig variatie met de pH. Dit is in overeenstemming met de literatuur waarin de kopermobilisatie als gevolg van bebossing voornamelijk wordt toegeschreven aan een verhoging van de concentratie opgelost organisch koolstof (Römken's, 1998). De gemeten concentraties Cu zijn hoog vergeleken met de concentraties gemeten in veld 1. Opnieuw meten van de concentraties gaf gelijke tot 1,5 maal lagere waarden. Figuur 17 geeft de Cu-concentratie in relatie tot de pH. De lage waarden voor de richtingscoëfficiënten ($0,08 (\pm 0,02)$ $R^2 = 0,62$ voor het monster met de hoge gehalten en $0,10 (\pm 0,06)$ $R^2 = 0,20$) voor het monster met de lage gehalten) blijkt dat de Cu-concentratie nauwelijks stijgt met afnemende pH.



Figuur 17 Cu-concentratie in relatie tot de pH

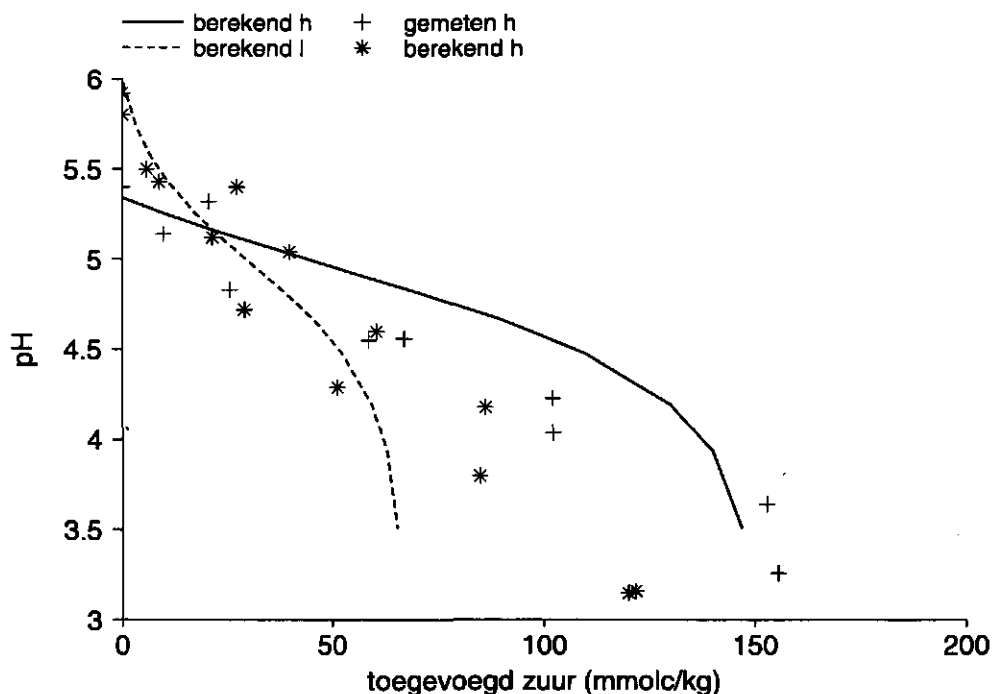
Lood

Voor Pb liggen de concentraties in het bodemvocht voor de meeste monsters onder de detectie limiet van de ICP-AES van $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. In monsters uit veld 1 met vergelijkbare gehalten Pb zijn concentraties van ongeveer $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ gemeten. Alleen in de meest verzuurde monsters was de Pb concentratie meetbaar met de ICP. De stijging van de Pb-concentratie met afnemende pH is dus zeer gering.

4.4 Gevoeligheid van de bodem van de vloeivelden 'Zandleij' voor verzuring

Uit de gemeten pH-verandering als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur kan de gevoeligheid voor verzuring van de bodem van de 'Zandleij' bepaald worden. In figuur 18 is de verandering van de pH tegen de hoeveelheid toegevoegd zuur uitgezet voor zowel de sterk als minder verontreinigde bodem. Uit de figuur is duidelijk dat de minder sterk vervuilde bodem gevoeliger is voor verzuring dan de sterker verontreinigde bodem. Dit verschil is het gevolg van het verschil in organischestofgehalte van beide monsters. Het sterk verontreinigde monster heeft een veel hoger organischestofgehalte en daarmee ook een grotere buffercapaciteit voor verzuring.

In de figuur is ook het met een eenvoudig model berekende pH verloop als functie van de toegevoegde hoeveelheid zuur uitgezet. Het gebruikte model is gebaseerd op de veronderstelling dat de hoeveelheid toegevoegd zuur volledig wordt gebufferd door een afname van de basenbezetting. De pH is vervolgens geschat op basis van een empirische relatie tussen de basenverzadiging van het adsorptiecomplex en de pH (Bloom & Grigal, 1985). Uit de figuur blijkt dat deze relatie redelijk goed opgaat behalve voor het monster met het lage organischestofgehalte wanneer de pH beneden de 4,5 komt. In het traject van pH 6-4,5 wordt de bodem volgens meerdere auteurs (o.a. De Vries, 1994) voornamelijk gebufferd door de bezetting van het adsorptiecomplex met basische kationen. Beneden de pH van 4,5 zullen voornamelijk andere



Figuur 18 pH van de bodem als functie van de toegevoegde hoeveelheid zuur

processen de zuurbuffering bepalen, het eenvoudige model onderschat hier de bufferende werking van de grond.

Naast de buffering door omwisseling met basische kationen treedt ook buffering op als gevolg van verwerking. Deze buffering is echter veel langzamer en wordt niet gemeten in een kortdurend experiment als nu is uitgevoerd. Een grove schatting voor zandgronden op basis van De Vries (1994) geeft een buffering door verwerking van ca. $50 \text{ mol}_c \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ voor de bovenste 20 cm van de bodem.

De totale zure depositie in Noord-Brabant ligt rond de $5000 \text{ mol}_c \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$. Buffering door verwerking levert dus een te verwaarlozen bijdrage in het tegengaan van de verzuring. Wanneer er van uitgegaan wordt dat 100% van de totale zure depositie verzurend werkt in de bovenste 20 cm (worst case) kan berekend worden met hoeveel zuur de bodem belast kan worden voordat de pH daarvan met 1 eenheid daalt. Wanneer uitgegaan wordt van een dichtheid van $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ heeft de bovenste 20 cm van de bodem een zuur bufferend vermogen van $100.000 \text{ mol}_c \cdot \text{ha}^{-1}$ voor de bodem arm in organische stof en een bufferend vermogen van $200.000 \text{ mol}_c \cdot \text{ha}^{-1}$ voor de delen met een hoog organischestofgehalte. Het zal dus ongeveer 40 jaar duren voordat de pH van de bodem van de sterk verontreinigde delen met een eenheid zal dalen.

4.5 Gevolgen van verzuring voor ecotoxiciteit.

4.5.1 Chroom

Over de verandering van de concentratie van Cr(VI), de meest toxische vorm van chroom, kunnen aan de hand van de metingen geen uitspraken worden gedaan. Een toename van de Cr(VI)-concentratie in oplossing is echter onwaarschijnlijk omdat de reductie van Cr(VI) toeneemt met afnemende pH (zie rapport 512.1). Vanwege het feit dat de in een eerder onderzoek gemeten Cr(VI)-concentraties geen sterk ecotoxicologische risico's met zich meebrachten is de bespreking van de toename van de toxiciteit gericht op een toename door stijging in de Cr(III)-concentratie.

De concentraties Cr(III) in de sterk verontreinigde delen van de 'Zandleij' liggen bij de huidige pH van de bodem in de range 100-300 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Omdat Cr(III) bij de huidige pH (5,5) in oplossing grotendeels (99,9%) gecomplexeed is met DOC is de concentratie van het vrije Cr^{3+} -ion, en dus van de actueel beschikbare fractie, nihil. Cr(III) is bij de huidige pH dus weinig toxisch. Bij een verlaging van de pH stijgt echter niet alleen de totale concentratie Cr(III) in oplossing maar neemt ook de fractie van het vrije Cr^{3+} -ion toe. Sterke verzuring zal daarom de toxiciteit van Cr(III) significant verhogen.

4.5.2 Arseen

Vanwege het feit dat verzuring van de bodem geen duidelijke verandering in de As-concentratie tot gevolg heeft en omdat de huidige concentraties in oplossing duidelijk onder de kritische niveaus voor de bodemoplossing liggen, wordt voor As geen duidelijke toename van de toxiciteit met dalende pH verwacht.

4.5.3 Overige metalen

Cadmium

De concentratie van cadmium ligt in de sterk verontreinigde delen in de range 10-20 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De concentraties liggen hiermee op het niveau van de HC_{50} waarde voor oppervlaktewater en boven de ENEV-waarde. De gehalten in de vaste fase van de bodem liggen op een niveau tussen de streef- en interventiewaarde. De interventiewaarde van Cd in de vaste fase is gebaseerd op de HC_{50} waarde voor de bodem. Op grond hiervan mag enig effect van de Cd verontreiniging op het ecosysteem verondersteld worden. Bij een verzuring van de bodem tot een pH van 4,5 nemen de concentraties Cd toe tot een niveau van 40-50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ een niveau ruim boven de ENEV-waarde en boven de HC_{50} voor oppervlaktewater. Verzuring zal de ecotoxiciteit van Cd daarom zeker verhogen.

Zink

De gehalten zink liggen voor de sterk verontreinigde delen (binnen 15 meter van de uitstroomopening) boven de streefwaarde. De gemeten concentraties in het bodemvocht liggen bij de huidige pH tussen de 500 en 2000 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dit is een factor 10 hoger dan de HC_{50} voor oppervlaktewater en duidelijk boven de ENEV-waarde

voor bodemvocht. Bij verzuring neemt de concentratie zink sterk toe. Op grond van door Brill afgeleide relaties neemt de concentratie Zn met een factor tien toe bij daling van een pH-eenheid. Verzuring van de bodem is gezien de toxiciteit van Zn ongewenst.

4.6 Maatregelen tegen verzuring

Bij bebossing van de voormalige vloeivelden zal zonder verdere maatregelen de bodem verzuren. Gezien de verwachte toename in toxiciteit is dit ongewenst. Een mogelijkheid om verzuring in bossen tegen te gaan is het bekalken van de grond. In Nederland wordt bekalking van bossen niet op grote schaal toegepast. Lange tijd is er verzet geweest tegen het bekalken van bosgronden vanwege vermeende negatieve effecten. Een vaak genoemd negatief effect van bekalking is de versnelde afbraak van organische stof. Uit het Landelijk Bemestingsonderzoek 1986-1991 is nauwelijks of geen afname van de organische stofvoorraad gebleken (IKC-Natuurbeheer, 1995). Het handhaven van de huidige organische stofvoorraad in de bodem van de vloeivelden 'Zandleij' wordt van belang geacht vanwege de gunstige effecten van organische stof namelijk een vermindering van mobiliteit van de metalen en het tegengaan van de vorming van het toxische Cr(VI).

Een ander mogelijk negatief effect van bekalking is een te sterke pH-verhoging van de bodem. Volgens Bartlett & James (1979) zal wanneer reactief geoxideerd mangaan de beperkende factor is in de oxidatie van Cr(III) tot Cr(VI), een pH boven de 6,5 stimulerend werken op de oxidatie van chroom. Een toename van oxidatie van chroom bij verhoging van de pH is niet onderzocht voor de bodem van de vloeivelden 'Zandleij'. Zolang het tegendeel niet aangetoond is, is het niet raadzaam de pH van de bodem met bekalking tot boven de pH 6,5 te verhogen.

Gezien de toenemende toxiciteit van Cr, Cd, Zn en Cu beneden de pH 5 en de mogelijke toename in de vorming van Cr(VI) boven een pH van 6,5 is het wenselijk de pH van de bodem op het huidige niveau van pH 5,5-6 te handhaven. Toediening van kalkmeststoffen zal de pH echter altijd verhogen. Alternatieve methoden voor het tegengaan van verzuring, zoals bijvoorbeeld door toediening van olivijn, zijn tot op heden onvoldoende onderzocht. Zonder verder onderzoek lijkt daarom toediening van een beperkte hoeveelheid kalk de meest voor de hand liggende optie.

Bij de toediening van kalk moet er naar gestreefd worden de pH met maximaal een halve eenheid te verhogen. Wanneer ervan uitgegaan wordt dat de verandering van de pH met de basenverzadiging van het adsorptiecomplex bij verhoging gelijk is aan die bij een verlaging kan de maximaal toe te dienen hoeveelheid kalk berekend worden. Voor de organische stof rijke delen van de vloeivelden volgt dan een maximale toediening van kalk dat equivalent is met een zuurbufferend vermogen van $100 \text{ kmol}_c \cdot \text{ha}^{-1}$. Dit komt overeen met de in de bekalking gehanteerde eenheid van 2,8 ton zuur bufferende werking (zbu). Deze hoeveelheid kalk zal de pH gedurende ongeveer 20 jaar op het gewenste niveau handhaven.

De toe te dienen hoeveelheid kalkmeststof kan (van den Burg en Schaap, 1995) berekend worden door de benodigde kalkgift (in zbw.ha⁻¹) te corrigeren voor de zuur bindende waarde van de toe te dienen kalkmeststof.

Wanneer bijvoorbeeld als kalkmeststof gebruik gemaakt wordt van dolomiet met een zbw van 44% moet $1/0,44 * 2,8 = 6,4$ ton dolomiet per hectare toegediend worden. Dit is iets meer dan de 5 ton dat als maximum beschouwd wordt dat in een jaar kan worden ingewerkt.

Gezien de werkingsduur van de toegevoegde hoeveelheid kalkmeststof van 20 jaar zal hier in het beheer rekening mee gehouden moeten worden. Dit kan door te kiezen voor een omlooptijd van de beplanting van 20 jaar of door zo te beplanten dat tussentijdse kalkgiften mogelijk zijn.

5 Accumulatie van zware metalen in biomassa en de strooisellaag

5.1 Inleiding

Een mogelijk gevolg van bebossing van de verontreinigde delen is accumulatie van arseen, chroom en zware metalen in biomassa en in de zich ontwikkelende strooisellaag. Door opname van metalen door planten, toevoer van de metalen naar bladeren en vervolgens bladval kunnen metalen zich accumuleren in de strooisellaag die zich op de bodem zal ontwikkelen bij de aanleg van bos. Een eventuele ophoping van metalen in de strooisellaag zal afhangen van de mate waarin het metaal door de wortels opgenomen wordt en de allocatie van de metalen in de bladeren.

De literatuur over opname van metalen is vrij schaars en de aanwezige literatuur heeft voornamelijk betrekking op bossen met (relatief) lage metaalgehalten in de bodem. Een aanwijzing van arseen accumulatie in de bovengrond wordt gegeven door Gerth & Leberer (1998) in een eikenopstand op vloeivelden in Duitsland. Het gaat hier echter om ophoping van arseen in de organische stofrijke minerale bovengrond en zou voornamelijk het gevolg zijn van ophoping in wortels.

Om een inschatting te kunnen maken van ophoping van metalen in biomassa en strooisellaag bij aanplant van bos op de voormalige vloeivelden 'Zandleij' is een beperkt onderzoek uitgevoerd naar gehalten van metalen in biomassa en strooisel van twee reeds beboste percelen in dit gebied.

5.2 Methode

In twee percelen waarvan de een beplant is met eiken (perceel 4 zie figuur A.1) en de andere met populieren (perceel 5) zijn voor ieder perceel twee monsters genomen van de strooisellaag en de daaronder aanwezige minerale grond. Van het strooisel is ongeveer 1 m² materiaal verzameld. De onderliggende minerale grond is tot 20 cm bemonsterd. Er is binnen beide percelen gezocht naar een locatie met hoge en een met lage metaalgehalten in de bodem. Omdat in de beboste percelen de inlaten van de vloeivelden niet meer zichtbaar waren en de bodem sterk verwerkt was is gezocht naar locaties met zichtbaar hoge en lage organischestofgehalten. Dit omdat uit eerder onderzoek een duidelijke relatie bleek tussen het organischestofgehalte en de mate van verontreiniging. De opzet van de proef was om een eerste indruk te krijgen van accumulatie van metalen in de strooisellaag en niet om een representatief beeld te krijgen van de accumulatie in het gehele perceel. Bodemmateriaal en strooisel zijn gedestruerd met aqua regia en in de extracten zijn de gehalten van de verschillende metalen bepaald.

In een tweede bemonstering zijn monsters genomen van takken en blad in beide percelen. De monsters zijn echter niet op dezelfde locatie genomen als de monsters van het strooisel. Wederom is gezocht naar zowel een locatie met een hoge (eik I en populier I) als met een lage (eik III en populier II) verontreinigingsgraad. Binnen het

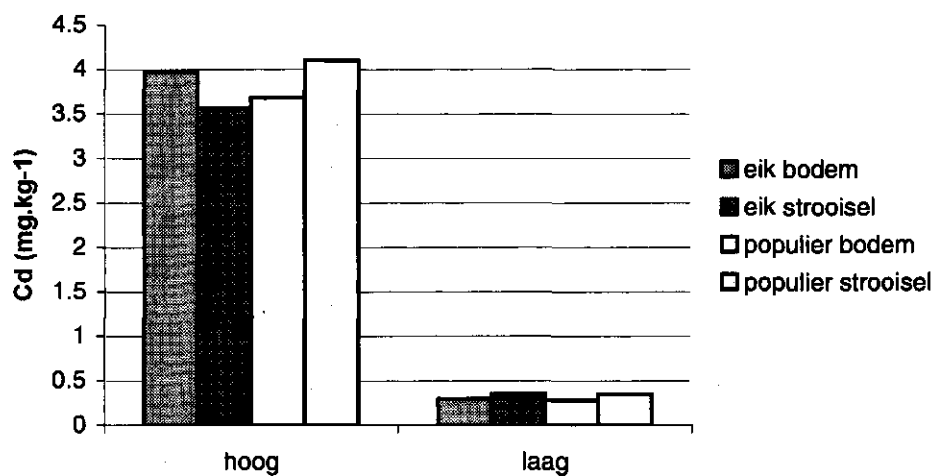
eikenperceel is tevens een monster genomen dat qua verontreiniging tussen de andere monsters ligt (eik II).

5.3 Resultaten en discussie

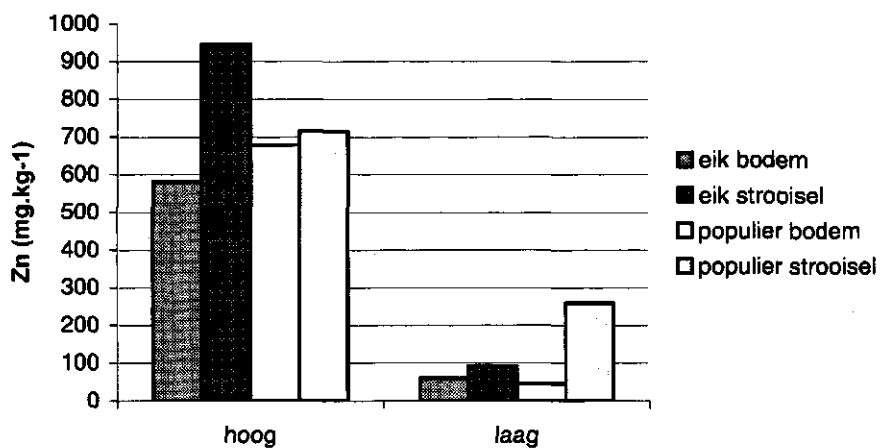
De opstand met eiken is nog vrij jong en de ondergroei, met name brandnetels, is dominant aanwezig. Het bemonsterde strooisel in deze opstand zal daarom voor een groot deel van afgestorven brandnetels afkomstig zijn. In de verder ontwikkelde populieren opstand zal de bijdrage van bladval door populieren van groter belang zijn.

De figuren 19-24 geven de gemeten metaalgehalten in bodem en strooiselmateriaal voor de eiken- en populierenopstand. Locatie 1 is de locatie met de hoge metaalgehalten, locatie 2 die met de lage gehalten. De gemeten gehalten in de bodem liggen voor de locaties met de sterkste verontreiniging voor Cd, Zn, Cu en Cr boven het niveau van de gemiddelde gehalten als gemeten in de sterk verontreinigde delen van de vloeivelden. Met name de concentratie Cr is duidelijk hoger. De locaties zijn wat betreft de gehalten niet representatief. De resultaten kunnen daarom slechts gebruikt worden om trends vast te stellen.

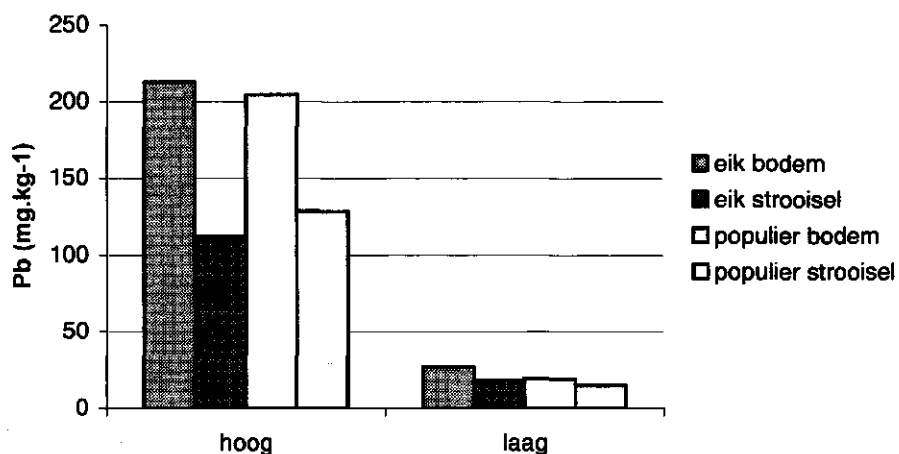
Uit de verschillen in de gehalten in het strooisel tussen de locaties met de hoge en lage gehalten in de bodem blijkt een duidelijk positief verband tussen het gehalte in de bodem en in het strooisel. Alle metalen worden in grotere mate opgenomen bij toenemende gehalten in de bodem. De opname lijkt voor alle metalen, met uitzondering van Cu en As, vrij specifiek. Bij Cu en As is de opname bij lage concentraties relatief hoger dan die bij hoge concentraties in de bodem. Voor alle metalen behalve Zn ligt het gehalte van de metalen in de strooisellaag op of onder het niveau van de minerale bodem. Voor chroom liggen de gehalten in de strooisellaag ver onder de gehalten in de bodem. Dit ondersteunt de conclusie dat de actuele beschikbaarheid van chroom klein is. Voor zink liggen de gehalten in de strooisellaag boven die in de bodem; dit bevestigt de eerder vastgestelde hoge actuele beschikbaarheid van Zn. Concentratie van de metalen in de strooisellaag, met uitzondering van zink, heeft derhalve in de tijd sinds aanplant niet plaatsgevonden. Bij koper zijn de gehalten in het strooisel voor de locaties met hoge concentraties in de bodem lager dan de gehalten in de bodem, terwijl de strooisellaag op de locaties met de lage gehalten juist verrijkt zijn met zware metalen.



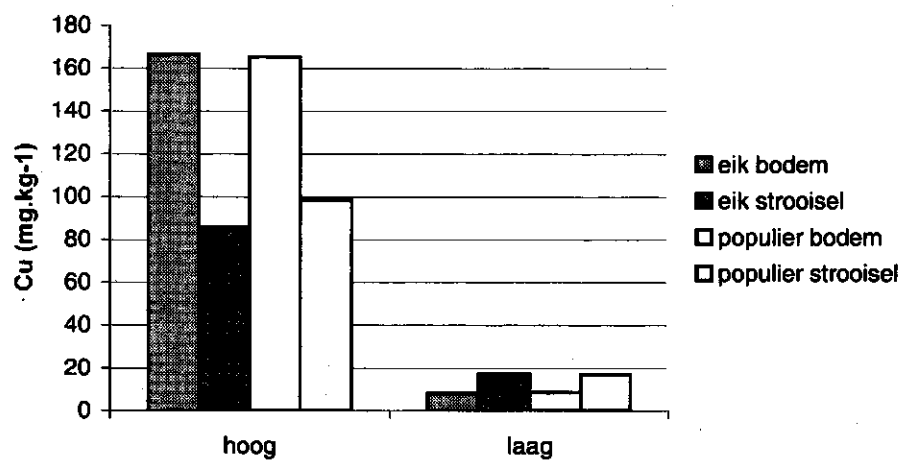
Figuur 19 Gehalten Cd in bodem en strooisel.



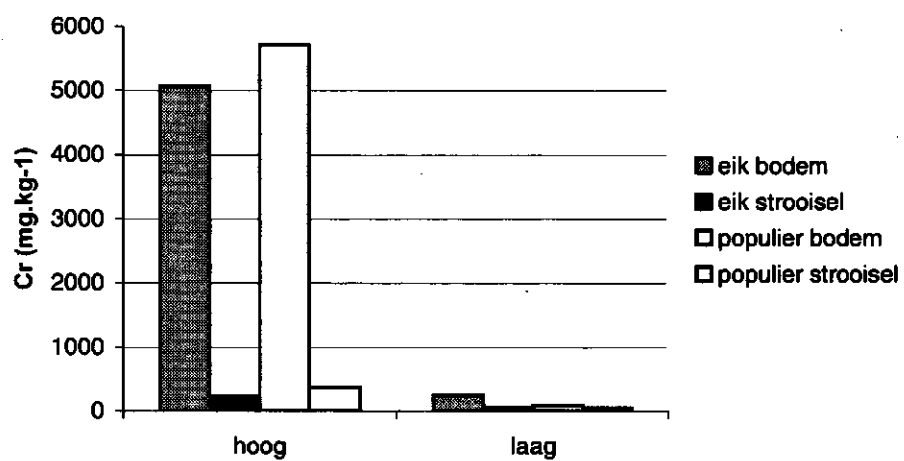
Figuur 20 Gehalten Zn in bodem en strooisel



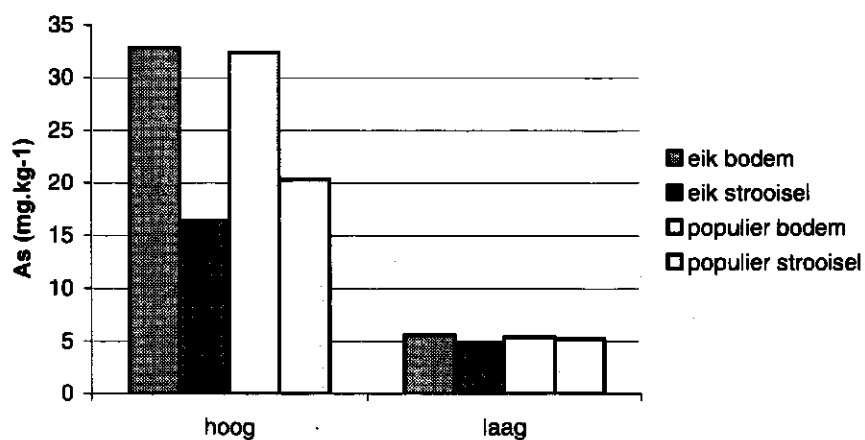
Figuur 21 Gehalten Pb in bodem en strooisel



Figuur 22 Gehalten Cu in bodem en strooisel



Figuur 23 Gehalten Cr in bodem en strooisel



Figuur 24 Gehalten As in bodem en strooisel

De resultaten van de bodem-, blad- en houtanalyses zijn samengevat in tabel 9. Uit de gehalten van de bodemmonsters blijkt dat de monsters voor het zwaar verontreinigde deel minder sterk verontreinigd zijn dan gemiddeld in de sterk verontreinigde delen. De gemeten gehalten in het hout op de locaties van "sterk" verontreinigde delen kunnen daarom een onderschatting zijn van de gehalten die kunnen ontstaan op sterker verontreinigde delen zoals die in het veld bestaan. Uit de gegevens blijkt er echter nauwelijks verband te bestaan tussen de gehalten in de takken en de gehalten in de grond.

Tabel 9 Gemeten gehalten in vegetatie en bodem in twee beboste percelen.

Monster	Organische stof (%)	Cadmium	Lood	Nikkel	Koper mg.kg ⁻¹	Zink	Chroom	Arseen
eik I blad	95.05	< 0.3	< 6.0	22	15.6	122	4.23	< 3.0
eik II blad	95.04	< 0.3	< 6.0	13.3	13.3	120	2.82	< 3.0
eik III blad	93.68	< 0.3	< 6.0	9.5	20.9	121	5.57	< 3.0
eik I tak	98.69	< 0.3	< 6.0	2.35	12.2	21.6	3.28	< 3.0
eik II tak	98.36	< 0.3	< 6.0	< 2.0	10.1	12.6	3.52	< 3.0
eik III tak	98.84	< 0.3	< 6.0	< 2.0	10.6	14.2	2.26	< 3.0
pop. I tak	99.36	1.57	< 6.0	2.72	6.91	49.8	< 2.0	< 3.0
pop. II tak	99.38	0.99	< 6.0	< 2.0	7.18	28.1	6.26	< 3.0
eik I grond	6.97	0.87	70.7	39.5	34.9	166	732	17.0
eik II grond	4.81	0.54	31	25.1	19.9	85.7	432	8.7
eik III grond	2.76	< 0.3	9.64	5.8	6.9	32.7	54.5	11.7
pop. I grond	8.68	1.08	51.7	21.1	30.1	131	494	23.7
pop. II grond	4.81	0.34	18.8	13.3	12.9	54.8	108	25.0

Vergelijking van de gemeten gehalten met gehalten in loofbossen voor relatief onverontreinigde locaties (gerapporteerd door de Vries en Bakker (1998)) laat zien dat de gehalten metalen in takken niet sterk verhoogd zijn. De gehalten voor de meeste metalen liggen binnen de range als opgegeven voor niet verontreinigde locaties. De gehalten chroom in de vegetatie van de vloeivelden Zandleij liggen wel hoger dan in de niet verontreinigde sites. Gezien de hoge gehalten Cr in de bodem is de verhoging van Cr in de vegetatie echter gering.

Tabel 10 Vergelijking gehalten metalen in takken Zandleij met niet verontreinigde locaties

element	gehalten niet verontreinigde sites mg.kg ⁻¹	eik Zandleij mg.kg ⁻¹	populier Zandleij mg.kg ⁻¹
Cr	0,2 - 1	2,3 - 3,5	<2 - 6
Cd	0,1 - 0,5	< 0,3	1 - 1,6
Cu	1 - 10	10 - 12	7
Zn	5 - 40	14 - 22	30 - 50
Ni	0,2 - 2	<2 - 2,3	<2 - 2,7

5.4 Conclusies

De vorming van een strooisellaag leidt met uitzondering van zink niet tot een strooisellaag die ten opzichte van de minerale bodem verrijkt is met metalen. Voor chroom, het metaal met de sterkst verhoogde gehalten in de bodem, liggen de gehalten in de strooisellaag zelfs ver onder de gehalten in de bodem. Voor arseen liggen de concentraties in de strooisellaag onder die van de bodem voor de locaties met hoge gehalten en zijn ze ongeveer gelijk voor de locaties met de lage gehalten.

De vorming van de strooisellaag vergroot niet de ecotoxicologische risico's van de aanwezige verontreiniging met chroom. Ondanks het feit dat er geen accumulatie van metalen in het strooisel plaatsvindt, zijn de gemeten gehalten in de sterk verontreinigde delen hoog. Dit verdient de aandacht in verband met mogelijke negatieve effecten op bodemfauna die strooisel als voedingsbron heeft. Een mogelijk negatief gevolg van de hoge gehalten in het strooisel is een verminderde afbraak van het strooisel als gevolg van een verminderde biologische activiteit. Het is daarom van belang andere factoren die de afbraak beïnvloeden optimaal te houden.

Gezien de specifieke opname van de metalen is het van belang de beschikbaarheid van de metalen voor opname door wortels zo laag mogelijk te houden. Uit onderzoek waarin de bodem kunstmatig verzuurd is blijkt de beschikbaarheid van met name zink, cadmium en chroom duidelijk toe te nemen met afnemende pH. Om accumulatie van met name Zn en Cd in de strooisellaag te voorkomen is het daarom belangrijk de pH van de bodem op het huidige niveau te handhaven.

6 Mobilisatie van arseen bij vernatting

6.1 Inleiding

Een deel van de voormalige vloeivelden zal mogelijk gebruikt worden als retentievoorziening voor effluent van de rioolwaterzuiveringsinstallatie. De bodem zal dan gedurende enige tijd onder water komen te staan. Er kunnen dan anaërobe omstandigheden in de bodem ontstaan met als gevolg dat de concentraties arseen in de bodem zullen stijgen.

Arseen komt in de bodem onder geoxideerde omstandigheden voor als arsenaat. De concentratie arsenaat in oplossing (de actueel beschikbare fractie) wordt bepaald door adsorptie van arsenaat aan Fe- en Al-(hydr)oxiden. Wanneer de bodem onder water wordt gezet zal eerst het aanwezige zuurstof verbruikt worden, vervolgens wordt het aanwezige nitraat gebruikt. Wanneer het aanwezige nitraat grotendeels verdwenen is begint de reductie van Fe-(hydr)oxiden. Hierdoor neemt het beschikbare oppervlak voor de binding van arsenaat af. Als gevolg hiervan zal de concentratie As in oplossing stijgen. Verder zal arseen onder anaërobe omstandigheden omgezet worden in het toxischer arseniet.

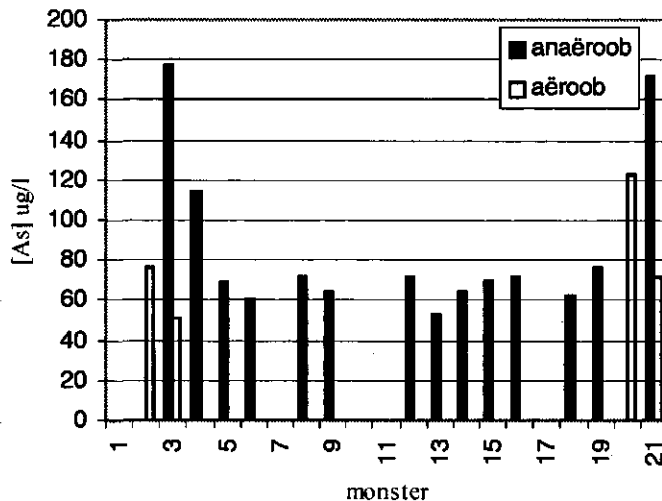
In een experiment is nagegaan hoeveel de concentratie As in 1 week zal stijgen onder anaërobe omstandigheden.

6.2 Materiaal en methode

Voor het schudexperiment zijn de twintig monsters gebruikt die ook voor de bio-assays en bodemchemische analyses gebruikt zijn. Van elk monster zijn twee series schudflesjes gevuld, een serie is onder anaërobe omstandigheden geschud, de tweede serie is als controle onder aërobe omstandigheden geschud. Voor de eerste serie zijn polyethyleenflesjes van 50 ml gevuld met 25 gram grond en 40 ml $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ KCl. Voor de tweede serie zijn flesjes van 100 ml gevuld met dezelfde hoeveelheid grond en KCl-oplossing. De schudverhouding voor de beide series monsters was dus gelijk. Bij de eerste serie zijn de flesjes zo ver mogelijk opgevuld en is iets ruimte gelaten zodat enige vloeistofbeweging mogelijk was. Bij de tweede serie is een groter volume lucht in de flesjes gelaten. Beide series zijn gedurende zeven dagen in het donker geschud bij 60 slagen per minuut. De flesjes van de aërobe serie zijn elke dag even open gelaten om de lucht te verversen. Na een week schudden zijn de monsters 5 minuten gecentrifugeerd bij 2000 toeren per minuut om de vloeistof van de vaste fase te scheiden. Vervolgens is het supernatant gefiltreerd over een $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -membraanfilter. Na filtratie zijn de monsters aangezuurd. In de aangezuurde monsters zijn de concentraties As, Cr, Fe en PO_4 bepaald.

6.3 Resultaten en discussie

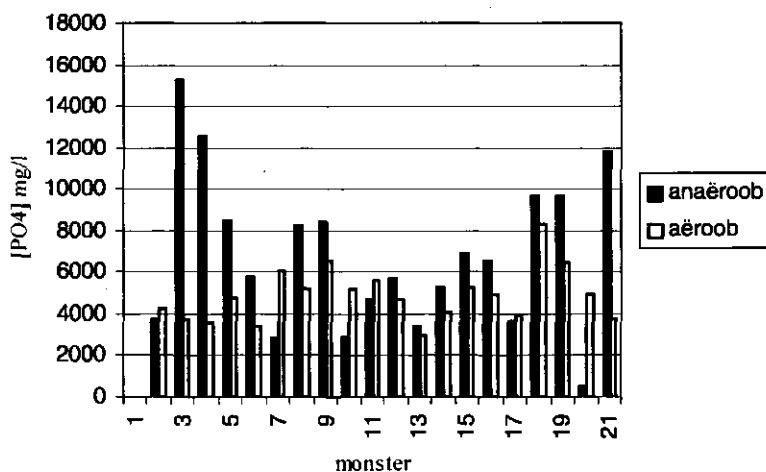
In Figuur 25 zijn de concentraties van arseen in de schudoplossing onder aërobe en anaërobe omstandigheden voor alle monsters naast elkaar uitgezet. Wanneer de concentratie As niet detecteerbaar was op de ICP ($<50 \text{ mg.l}^{-1}$) is geen waarneming weergegeven. In de figuur is duidelijk te zien dat de concentraties arseen onder anaërobe omstandigheden toenemen. De gemiddelde concentratie in het bodemvocht voor deze monsters was gemiddeld ongeveer 20 mg.l^{-1} . De concentraties As in de anaërobe schudoplossingen ligt rond de 80 mg.l^{-1} .



Figuur 25 arseenconcentraties in schudoplossing

De stijging van de concentratie arseen is het gevolg van de reductie van ijzer(hydr)oxiden. Arseen in de vorm van arsenaat is geadsorbeerd aan deze oxiden: bij de reductie van de ijzer(hydr)oxiden gaan adsorptieplaatsen verloren en komt het gedesorbeerde arsenaat in de bodemoplossing. Dat reductie van ijzer(hydr)oxiden optreedt onder anaërobe omstandigheden volgt uit het feit dat de concentraties ijzer in de schudoplossing voor de anaërobe monsters (zie Aanhangel 4 tabel A.21) duidelijk gestegen zijn t.o.v. de concentraties in de aërobie monsters. De stijging van de concentratie ijzer is echter geringer dan in de experimenten uitgevoerd door Schoumans & Köhlerberg (1997). In die experimenten nam de concentratie Fe een factor 50 toe bij reductie, terwijl in deze experimenten de concentratie Fe maar met een factor 2-6 toenam. Er is geen verklaring voor de minder sterke reductie van Fe in dit experiment ten opzichte van het experiment van Schoumans en Köhlerberg. Een mogelijke remming van (microbiologische) reductieprocessen als gevolg van de aanwezige gehalten metalen is niet zo waarschijnlijk, omdat er geen verschil is tussen sterk en matig verontreinigde monsters.

Fosfaat dat ook geadsorbeerd is aan ijzer(hydr)oxiden komt ook vrij onder anaërobe omstandigheden. In figuur 10 is te zien dat de concentraties fosfaat van de schudoplossing van de anaërobe monsters duidelijk verhoogd zijn ten opzichte van de monsters die onder aërobe omstandigheden geschud zijn.



Figuur 26 fosfaatconcentratie schudoplossing

De concentratie chroom neemt bij reductie iets af (zie tabel A.21 aanhangsel 4). Deze afname van de hoeveelheid chroom in oplossing wordt veroorzaakt door de stijging van de concentratie fosfaat. Wanneer de concentratie chroom in oplossing geregeld wordt door het oplosbaarheidproduct van CrPO_4 zal bij een stijging van de fosfaatconcentratie de concentratie chroom moeten dalen. Het chroom dat uit de oplossing gaat precipiteert met fosfaat tot CrPO_4 .

6.4 Conclusies

Wanneer de bodem van de vloeivelden onder water wordt gezet zal de concentratie As na enige tijd stijgen. Het is daarom niet wenselijk dat de bodem van de vloeivelden gedurende lange tijd onder water komt te staan. Een korte periode met water op de bodem geeft echter geen problemen. Na het onder water zetten van de bodem duurt het enige tijd voor het in de bodem aanwezige zuurstof en nitraat verbruikt is. Pas daarna zal de reductie van ijzer beginnen.

7 Conclusies en aanbevelingen

Biologische beschikbaarheid en ecotoxische effecten

1. Zowel uit de resultaten van de bio-assays als het ecotoxicologisch veldonderzoek volgt geen negatief effect van de aanwezige verontreiniging op de fecunditeit en groei van regenwormen, en evenmin op de groei van de vegetatie. De tegengestelde resultaten uit een eerder verkennend onderzoek waarbij wel een negatief effect op de coconproductie van regenwormen werd vastgesteld kunnen niet verklaard worden. Bij herhaling van het experiment op dezelfde locatie waren geen negatieve effecten waarneembaar. Een mogelijke oorzaak van het verschil is de verschillende vochttoestand van de bodem bij bemonstering.
2. Een belangrijk deel van het chroom is in vaste fase van de bodem van de vloeivelden 'Zandleij' is inert en daarom niet (potentieel) beschikbaar voor organismen. Het gehalte Cr(VI) in de vaste fase is erg klein.
3. De actueel beschikbare fractie Cr(III), de concentratie van het vrije Cr³⁺-ion in oplossing, is zeer laag als gevolg van de sterke binding van Cr³⁺ met opgelost organisch koolstof (DOC). De actueel beschikbare fractie van Cr(VI), de concentratie Cr(VI) in oplossing, ligt op een niveau waarbij net enig toxisch effect voor de gevoeligste organismen verwacht wordt.
4. Vanwege de slechte beschikbaarheid van Cr en het feit dat geen duidelijk ecotoxische effecten waargenomen werden kan worden vastgesteld dat de verontreiniging met Cr onder de huidige omstandigheden geen duidelijk negatieve effecten voor het ecosysteem heeft. Dit ondanks de hoge gehalten Cr in de bodem.
5. Arseen is grotendeels potentieel beschikbaar. Door adsorptie (binding) van arsenaat aan ijzer- en aluminiumhydroxiden is de concentratie As in oplossing en daarmee de actuele beschikbaarheid relatief laag. De gemeten concentraties As in het bodemvocht liggen onder de voor As gepubliceerde kritische waarden voor bodemvocht. Er zijn daarom onder de huidige omstandigheden geen duidelijk negatieve effecten van de verontreiniging met arseen te verwachten.
6. De metalen Cd, Cu en met name Zn blijken, relatief ten opzichte van het totaalgehalte, goed beschikbaar. In het sterk verontreinigde deel liggen de actueel beschikbare gehalten (vrije-ionconcentraties in oplossing) van Cd en Cu op een kritisch niveau dat van Zn ligt daar duidelijk boven. In sterk verontreinigde delen van de vloeivelden heeft de verontreiniging met Zn mogelijk een negatief effect. Dit kan nog versterkt worden door de verhoogde gehalten Cd en Cu. Ook in de minder sterk verontreinigde delen is zink mogelijk een probleem.
7. Op basis van de actuele beschikbaarheid van de metalen en de resultaten van het ecotoxicologisch onderzoek worden geen onaanvaardbaar negatieve effecten op het ecosysteem verwacht. In kleine zeer sterk verontreinigde delen, dichtbij de voormalige inlaatplaatsen van het rioolwater, kunnen op basis van actueel beschikbare gehalten van Cd, Cu en met name Zn negatieve effecten op het ecosysteem verwacht worden. Deze zijn met de bio-assays en veldproeven niet aangetoond.

Effecten verzuring

8. Verzuring van de bodem verhoogt de concentraties, en daarmee de actuele beschikbaarheid, van Cd en Zn in de bodemoplossing. De concentraties Cr en Cu in de bodemoplossing stijgen veel minder sterk. Door afnemende binding van Cr en Cu aan DOC bij afnemende pH neemt echter het actueel beschikbare gehalte van deze metalen bij verzuring wel toe. Verzuring leidt dus zeker tot een verslechtering van de situatie.
9. De bodem van de 'Zandleij' is gevoelig voor verzuring. Om verzuring tegen te gaan kan de bodem bekalkt worden. Bij voorkeur moet de bodem op het huidige pH-niveau gehouden worden. Een te sterke verhoging van de pH lijkt mogelijk tot oxidatie van Cr(III) naar het toxischer Cr(VI). Bekalking zal echter de pH altijd (tijdelijk) verhogen. Om een te sterke pH-schok tegen te gaan moet gebruik gemaakt worden van relatief slecht oplosbare kalkmeststoffen.

Accumulatie van metalen in biomassa en in de strooisellaag

10. Er vindt geen verrijking van metalen plaats in de strooisellaag ten opzichte van de gehalten in de minerale laag van de bodem. De gehalten chroom in de strooisellaag zijn zelfs laag vergeleken met de gehalten in de minerale laag. Ondanks dat er geen verrijking plaatsvindt in de strooisellaag zijn de gehalten hoog. Dit is mogelijk een probleem voor bodemfauna met strooisel als voedselbron. Verder remmen de hoge gehalten metalen mogelijk de afbraak van het strooisel.

Effecten van vernatting

11. Bij het langdurig onder water zetten van de voormalige vloeivelden zullen anaërobe omstandigheden optreden waardoor ijzerhydroxides gereduceerd worden. De concentratie As in oplossing zal hierdoor stijgen. Daarom moet voorkomen worden dat de vloeivelden voor langdurige perioden onder water komen te staan. Het onder water zetten van de vloeivelden voor een periode van drie dagen bij gebruik als retentievoorziening levert geen problemen op.

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat de huidige verontreiniging in het grootste deel van de vloeivelden onder de huidige omstandigheden geen duidelijk toxische effecten tot gevolg heeft. In kleine sterk verontreinigde delen zullen mogelijk wel toxische effecten optreden. Bebossing van de vloeivelden zal zonder maatregelen leiden tot verzuring van de grond. Hierdoor zal de beschikbaarheid van Cr en zware metalen toenemen. Door middel van maatregelen zal verzuring van de bodem tegengegaan kunnen worden.

Aanbevelingen

1. Gezien de tegenstrijdige resultaten van de bio-assays bij het verkennend onderzoek verdient het aanbeveling het effect van afwisselend natte en droge omstandigheden in de bodem op de toxiciteit te onderzoeken.
2. Ondanks de relatief hoge actueel beschikbare gehalten van Cd, Cu en met name Zn zijn met ecotoetsen geen negatieve effecten vastgesteld. Bij vervolgonderzoek, bijvoorbeeld bij monitoring, verdient het de aanbeveling ook andere toetsen, bijvoorbeeld microbiologische toetsen, uit te voeren.

3. Het in de bodemoplossing aanwezige Cr is slecht beschikbaar door binding aan DOC. Deze binding voorkomt tevens oxidatie van Cr(III) naar Cr(VI). Om een daling van de concentratie DOC te voorkomen moeten de huidige hoge organischestofgehalten in de bodem gehandhaafd blijven. Tevens moet verzuring van de bodem tegengegaan worden om een afnemende binding van Cr aan DOC te voorkomen.
4. De actuele beschikbaarheid van As is laag door de binding van As aan aluminium- en ijzerhydroxiden. Een afname van het gehalte ijzerhydroxiden in de bodem door reductie moet daarom vermeden worden. Dit betekent dat de vloeivelden niet langdurig onder water mogen staan.
5. De hoge beschikbaarheid van Zn en in mindere mate die van Cd en Cu verdient de aandacht. Een toename van de beschikbaarheid als gevolg van verzuring moet vermeden worden. Het verdient aanbeveling de mogelijkheden te onderzoeken hoe de beschikbaarheid van deze metalen in zeer sterk verontreinigde delen verminderd kan worden bijvoorbeeld door het toedienen van additieven die metalen kunnen binden.
6. Om verzuring van de bodem tegen te gaan wordt geadviseerd de bodem te bekalken. Een te hoge pH kan echter negatieve gevolgen hebben. Het verdient daarom aanbeveling onderzoek te doen naar mineralen die langzaam maar gedurende lange tijd verzuring tegen gaan.
7. De hoge gehalten metalen in het strooisel kunnen een negatieve invloed hebben op de afbraak van het strooisel. Daarom wordt aanbevolen andere omstandigheden welke de afbraak van strooisel beïnvloeden optimaal te houden.
8. De effecten van bebossing op de beschikbaarheid en toxiciteit van metalen zijn niet met zekerheid te voorspellen. Om de ontwikkeling hierin na bebossing vast te stellen dient een monitoringprogramma opgezet te worden.

Literatuur

Alloway, B.J., A.P. Jackson & H. Morgan, 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Science of the Total Environment*, 91: 223-226.

Bartlett, R.J & B.R. James, 1979. Behavior of chromium in soils: III Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8: 31-35.

Bartlett, R.J en B.R. James, 1996. Chromium. In: D.L. Sparks et al. (editors) *Methods of soil analysis: part 3 Chemical methods*. Madison, Wisconsin, USA. Soil Science Society of America, Inc. p. 683-702.

Bell, P.F. R.L. Chaney & J.S. Angle, 1991. Free metal activity and total metal concentrations of micronutrient availability to barley *Hordeum vulgare* (L.) cv 'Klages'. *Plant and Soil*, 130: 51-62.

BKH, 1995. Risico-analyse vloeivelden "De Zandley". Delft. BKH adviesbureau. Rapport BA732002/9272M

Bloom, P.R, and D.F. Grigal, 1995. Modeling soil response to acid deposition in non sulfate adsorbing soils. *Journal of Environmental Quality*, 4: 489-494.

Crommentuijn, T., M.D. Polder and E.J. van de Plasche, 1997. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven, Nederland, RIVM Report 601501001. 260 p.

Elzinga, E.J., B. van den Berg, J.J.M. van Grinsven & F.A. Swartjes, 1996. Freundlich isothermen voor cadmium, koper en zink als functie van de bodemeigenschappen, op basis van een literatuuronderzoek. Bilthoven, Nederland, RIVM, Rapport 711501001.

Environment Canada, 1998. Effects characterization for the assessment of heavy metal emissions from copper and zinc smelters and refineries. Hull, Quebec, Environment Canada Report.

Gerth, J. & A. Leberer, 1998. Distribution of Cr and As in soils of an old tannery site and implications for future land use. Proceedings of the Sixth International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 17-21 May 1998, Edinburgh, UK. London, Thomas Telford Publishing. p. 873-874.

Groenenberg, J.E., J. Bril, W.C. Ma, J. Harmsen en A. vd. Toorn, 1999. Risico-analyse van met chroom, arseen en zware metalen verontreinigde vloeivelden 'Zandleij Tilburg, Literatuur- en verkennend onderzoek. Wageningen, DLO-Staring Centrum Rapport 512.1, 46 p.

IKC-Natuurbeheer, 1995. Richtlijnen voor Mineralentoediening en Bekalking als Effectgerichte Maatregelen in Bossen. Wageningen, IKC-Natuurbeheer Rapportnr. 16, 64 p.

Janssen, R.P.T., F.A. Swartjes, M.A.G.T. van den Hoop & W.J.G.M. Peijnenburg, 1996. Evaluatie van het evenwichtspartitieconcept voor zware metalen in bodems en sedimenten. Bilthoven., Nederland. RIVM Rapport 719101027

Lexmond, Th. M. & P. del Castillo, 1998. De 'beschikbaarheid' van zware metalen voor planten. Functiegerichte bodemkwaliteitsbeoordeling. Bodem, 1: 14-16.

Menkissoglu, O. & S.E. Lindow, 1991. Relationships of free ionic copper and toxicity to bacteria in solutions of organic compounds. Phytopathology, 81: 1258-1263.

Minnich, M.M., M.B. McBride & R.L. Chaney, 1987. Copper activity in soil solution: II Relation to copper accumulation in young snapbeans. Soil Science Society of America Journal, 51: 573-578.

Peijnenburg, W.J.G.M. & N.M. de Rooij, 1998. Beoordeling bodemkwaliteit kan beter. Biobeschikbaarheid metalen vanuit een fysisch-chemisch perspectief. Bodem, 1: 12-13, 25.

Reinds, G.J., J. Bril, W. de Vries, J.E. Groenenberg & A. Breeuwsma, 1995. Critical and present loads for cadmium, copper and lead for European forest soils. Wageningen, DLO-Staring Centrum Report 96. 91 p.

Römken, P.F.A.M., 1998. Effects of land use changes on organic matter dynamics and trace metal solubility in soils. Proefschrift, Rijks Universiteit Groningen.

Rutgers, M., J. Faber, J. Postma & H. Eijsackers, 1998. Locatiespecifieke ecologische risico's: Een basisbenadering voor de functiegerichte beoordeling van bodemverontreiniging. Rapporten programma geïntegreerd bodemonderzoek, deel 16. Wageningen Programmabureau geïntegreerd bodemonderzoek.

Sauvé, A., A. Dumestre, M. McBride & W. Hendershot, 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb^{2+} and Cu^{2+} . Environmental Toxicology and Chemistry, 17: 1481-1489.

Schoumans, O.F. & L. Köhlenberg, 1997. Invloed van veroudering van ijzerhydroxide en anaërobe omstandigheden op de fosfaatconcentratie in fosfaatverzadigde lagen. Wageningen, DLO-Staring Centrum Rapport 508. Wageningen. 42 p.

Tyler, G., 1992. Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests. Solna, Sweden, Swedish Environmental Protection Agency, Report 4078, 38 pp.

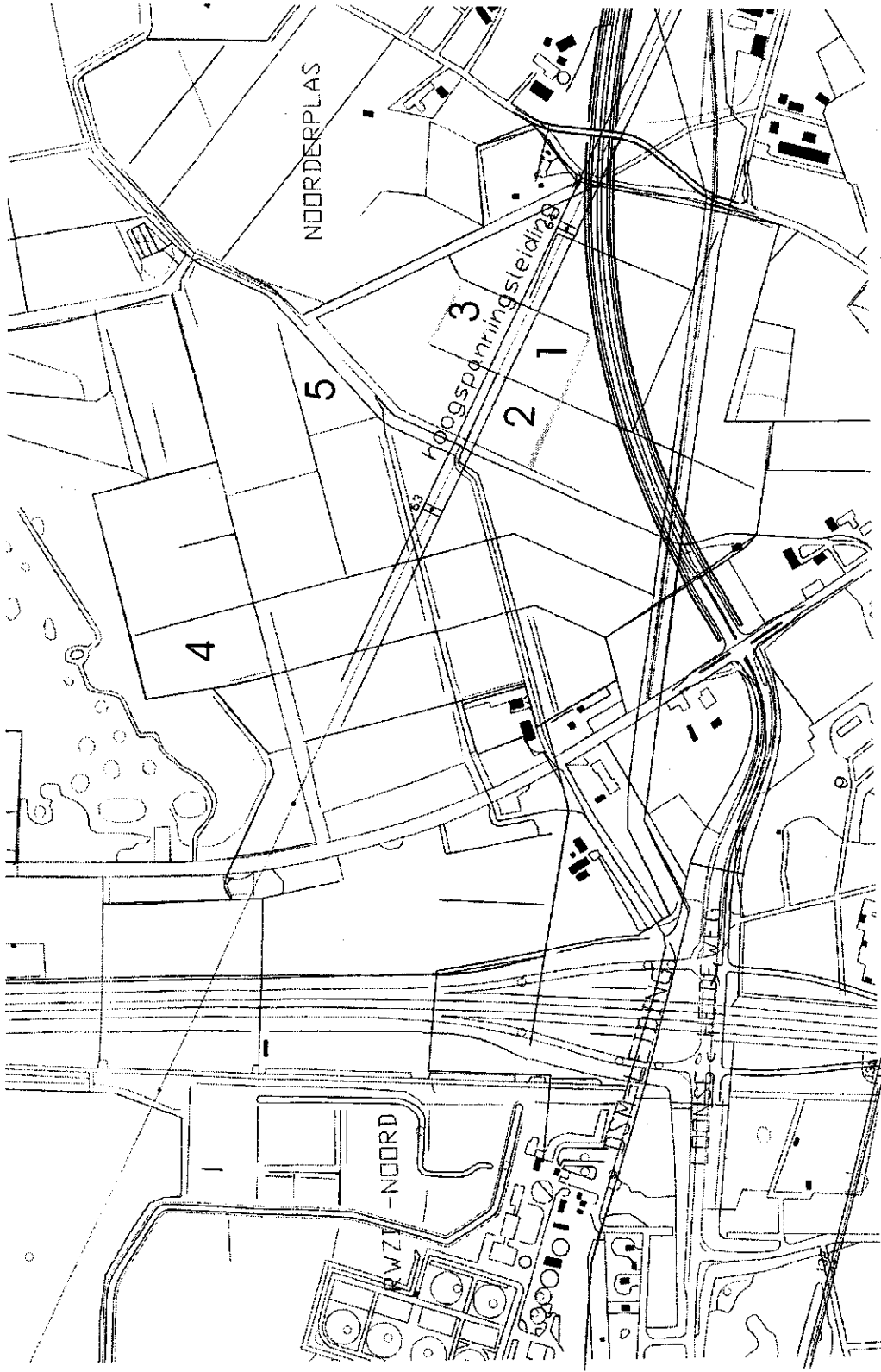
Vries, W. de, 1994. Soil acidification on a regional scale: Critical loads and long-term impacts of acidic deposition. Proefschrift, Landbouw Universiteit Wageningen, 487 pp.

Vries, W. de & P. Römkens, 1994. Mobilisatie van cadmium door landgebruiksverandering. Veld- en modelonderzoek naar de effecten van bebossing van landbouwgronden. *Bodem*, 2: 76-79.

Aanhangsel 1 Monsterlocaties

Tabel A.1 monsterlocaties ten behoeve van uitgebreide set chemische analyses en bio-assays

Monsternummer	Afstand tot inlaatpunt
1	1
20	2
2	4
3	7
4	10
5	13
6	16
7	19
8	22
9	26
10	30
11	34
12	38
13	42
14	49
15	56
16	63
17	70
18	77
19	84



Figuur A.1 Locaties bemonstering

Vloevelden 'Zandleij': veldschema perceel 1 vakken 10 x 10 meter

(van x naar x = 10 meter)

o = rasterpaal

bodemmonsters van 50 x 50 x 20cm

o	A	B	C	D	E	F	G	H	o	
	A1 x	B1 x	C1 x	D1 x	E1 x	F1 x	G1 x	H1 x		
	A2 x	B2 x	C2 x	D2 x	E2 x	F2 x	G2 x	H2 x		
	A3 x	B3 x	C3 x	D3 x	E3 x	F3 x	G3 x	H3 x	5 m	
	A4 x	B4 x	C4 x	D4 x	E4 x	F4 x	G4 x	H4 x		
	A5 x	B5 x	C5 x	D5 x	E5 x	F5 x	G5 x	H5 x		
	A6 x	B6 x	C6 x	D6 x	E6 x	F6 x	G6 x	H6 x		
	A7 x	B7 x	C7 x	D7 x	E7 x	F7 x	G7 x	H7 x		
	A8 x	B8 x	C8 x	D8 x	E8 x	F8 x	G8 x	H8 x		
	3.5 m				o					
*o										
*	rasterpaal in rechte lijn gezet t.o.v. de andere rasterpalen				totale lengte 83,5 meter					
					totale breedte 85 meter					
	aan de kant van de uitstroom begonnen met meten									

Figuur A.2 Schema van de uitgebreide bemonstering perceel 1

Aanhangsel 2 Resultaten bio-assays

Tabel A.2 Reproductieproef met regenwormen: 1^e periode van 4 weken incubatie.

code ¹⁾	afstand tot inlaat (m)	Begingew. mg	Overleving N	Eindgew. mg	Aantal cocons
KOBG		10527	5	9788	39
19	82	9535	5	8854	34
18	77	9394	5	8536	37
17	70	8674	5	8947	44
16	63	8332	5	8458	39
15	56	10019	5	8537	39
14	49	8543	5	9089	47
13	42	10652	5	11322	42
12	38	8631	5	8853	**
11	34	11035	5	11015	56
10	30	10165	5	9990	54
9	26	8868	5	7874	48
8	22	7258	5	7248	37
7	19	7750	5	8908	23
6	16	8543	5	8183	34
5	13	9406	5	8856	43
4	10	8928	5	8146	43
3	7	9419	5	8529	45
2	4	9077	5	9593	39
20	2	9265	5	9199	45
1	1	9957	5	10091	42

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage 1

Tabel A.3 Reproductieproef met regenwormen 2^e periode van 4 weken incubatie

code ¹⁾	afstand tot inlaat (m)	Begingew. (mg)	Overleving aantal	Eindgew. (mg)	Aantal cocons
KOBG		9788	5	9078	39
19	82	8854	4	8079	34
18	77	8536	4	7367	53
17	70	8947	5	8358	51
16	63	8458	5	9145	54+
15	56	8537	4	7903	33
14	49	9089	5	9685	51
13	42	11322	5	10889	52
12	38	8853	5	9124	54
11	34	11015	5	9654	54
10	30	9990	5	9352	57
9	26	7874	4	5723	36
8	22	7248	5	7444	42
7	19	8908	5	8828	38
6	16	8183	5	8446	45
5	13	8856	5	7953	40
4	10	8146	4 + 1T	6413	31
3	7	8529	5	8749	49
2	4	9593	5	10666	51
20	2	9199	5	9989	57
1	1	10091	5	10067	45

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage 1

Tabel A.4 Data bioassay reproductie regenvormen in grond van perceel 2.

monster ¹⁾ code	Begingew. (mg)	Overleving aantal	Eindgew. (mg)	Aantal cocons
KOBG - 1a	7705	5	8654	30
KOBG - 1b	6783	5	7466	39
KOBG - 1c	9067	5	10156	31
KOBG - 1d	9111	5	8592	33
50 m 2a	7668	5	9725	27
50 m 2b	9240	5	11160	36
50 m 2c	7586	5	8889	51
50 m 2d	8801	5	10373	34
10 m 3a	8512	5	8822	40
10 m 3b	8157	5	8601	26
10 m 3c	8119	5	8547	32
10 m 3d	7804	5	9135	38
1 m 4a	7657	5	8566	32
1 m 4b	8830	5	9544	26
1 m 4c	10006	5	10012	33
1 m 4d	6164	5	7191	38

¹⁾ code geeft afstand tot inlaat in m

Tabel A.5 Lichaamsgewicht per batch van juvenielen bij inzet en na 9 en 18 wk. incubatie. KOBG is de referentiegrond.

monster code ¹⁾ :	0 weken gem.gew. (mg)	9 weken gem.gew. (mg)	18 weken gem.gew. (mg)
19	13,8	527,3	1096,2
18	13,2	449,2	1078,5
17	15,7	555,7	1303,7
16	15,8	472,2	1316,0
15	13,8	376,5	951,5
14	13,5	475,0	1314,2
13	14,5	435,3	1110,3
12	16,5	424,0	1281,7
11	13,0	532,5	1260,8
10	12,3	377,0	1149,8
9	11,2	539,0	1385,5
8	12,3	402,7	1094,8
7	15,0	448,3	1200,0
6	13,2	465,0	1283,3
5	14,5	475,0	1157,5
4	13,2	370,0	1154,3
3	13,8	392,0	903,2
2	13,8	475,8	1468,8
20	15,8	670,6	1694,0
Til.-I	15,2	618,0	1523,7
Til.-KOBG	15,2	421,8	1324,0

1) Zie tabel A.1 bijlage I

Tabel A.6 Droge-stofopbrengst (g) Engels raaigras

Monstercode ¹⁾	1e snede	2e snede
82	3,5	2,9
77	3,3	1,8
70	3,0	1,8
63	2,4	1,5
56	2,7	1,9
49	3,8	1,7
42	2,8	1,3
38	2,7	2,0
34	3,9	2,0
30	4,1	2,0
26	6,9	1,5
22	2,2	1,5
19	4,2	2,5
16	3,8	2,1
13	3,5	1,8
10	4,0	2,4
7	5,9	2,9
4	6,5	3,1
2	6,8	3,4
1	7,7	4,6

1) Zie tabel A.1 bijlage I

Aanhangsel 3 Resultaten veldproeven

Tabel A.7 Resultaten van de veldbemonstering van perceel 1 op aanwezige populaties van regenwormen. Periode Juni 1997. Voor code van de monsterpunten, zie veldschema. ad. = adult, s.ad. = subadult, juv. = juveniel stadium.

			aantal			gewicht (mg)		
			ad.	s.ad.	juv.	ad.	s.ad.	juv.
L. rub.	<i>Lumbricus rubellus</i>							
L. ter.	<i>Lumbricus terrestris</i>							
L. cast.	<i>Lumbricus castaneus</i>							
L. sp.	<i>Lumbricus sp.</i>							
A. cal. tub.	<i>Aporrectodea caliginosa tuberculata</i>							
A. cal. cal.	<i>Aporrectodea caliginosa caliginosa</i>							
A. cal.	<i>Aporrectodea caliginosa tuberculata/caliginosa</i>							
A. longa	<i>Aporrectodea longa</i>							
A. sp.	<i>Aporrectodea caliginosa tuberculata/caliginosa</i>							
<hr/>								
			aantal			gewicht (mg)		
			ad.	s.ad.	juv.	ad.	s.ad.	juv.
monsterpunt	D1	L. ter.	1	2				
		L. rub.	1	1				
	D2	L. rub.	2					
		L. sp.			1			
	D3	L. rub.	5	1		2606	362	
		L. cast.	1			236		
		L. sp.						1128
	D4	L. rub.	6					
	D5	L. rub.	1			663		
		L. sp.			1			310
	D6	L. rub.	1	1		627	518	
		L. sp.			1			194
	D7	L. rub.	1			549		
		L. ter.	1			3242		
		L. sp.			1			103
	D8	L. rub.	5	1		3547	335	
		L. sp.			1			177
<hr/>								
monsterpunt	E1	L. rub.	3	1		4023	264	
	E2	L. rub.	1			599		
		L. sp.			11			2080
	E3	L. rub.	2			2244		
		L. sp.			6			1977
	E4	L. rub.	5			4261		
		L. sp.			10			2693
	E5	L. rub.	6			5141		
		L. sp.			1			261
		A. longa	1			1188		
	E6	L. rub.	8			5707		

		aantal			gewicht (mg)		
		ad.	s.ad.	juv.	ad.	s.ad.	juv.
					266		
							1368
	E7	5	3	5	3588	1132	
							198
	E8	1	3			1320	
							295
monsterpunt	F 1	11	2		13059	883	
							585
	F 2	1			1339		
	F 3	6	1		4232	385	
							1504
	F 4	9	1		7549	389	
		1			391		
							1342
							66
	F 5	3	3		2199	1541	
							937
							1548
	F 6	5	2		2858	769	
		1			341		
							630
	F 7	5			4304		
		1			376		
							1541
							341
	F 8	3			2067		
							549
monsterpunt	G1	4	1		3640	445	
							265
	G2	2	1		2214	473	
							1238
	G3	2			1761		
							558
			1			759	
	G4	8			7639		
		1			3035		
							1890
	G5	2			1624		
							3502
	G6	3			2138		
							1205
	G7	3	1		2537	335	
							1903
		1			736		
	G8	1	1		1269	573	
							824

		aantal			gewicht (mg)		
		ad.	s.ad.	juv.	ad.	s.ad.	juv.
				4			1040
				1			140
monsterpunt	H1	L. rub.	8	1		8419	456
		L. sp.			2		467
		A. cal. tub.		1			434
	H2	L. rub.	1	4			2147
		L. sp.			5		1942
	H3	L. rub.	2			2290	
		L. sp.			2		490
	H4	L. rub.		3			1397
		L. sp.			1		250
	H5	L. rub.	1			564	
		L. sp.			6		1539
	H6	L. rub.		2			881
		L. sp.			5		1123
		A. sp.			1		76
	H7	L. rub.	2			1170	
		L. sp.			1		150
H8	L. rub.	1			622		
	L. sp.			1		300	
monsterpunt	A1	L. rub.	5			3236	
		L. sp.			2		216
	A2	L. rub.	3			2890	
		L. sp.			6		1781
	A3	L. rub.	8	3		6261	1500
		L. cast.	1			390	
		L. sp.			5		1761
		A. cal.tub.	2			1794	
	A4	L. rub.	7	2		5031	1063
		L. ter.		1			1874
		L. sp.			4		1140
		A. longa	1			1161	
	A5	L. rub.	3			2252	
		L. sp.			2		712
		A. longa	1			1004	
	A6	L. rub.	7	1		4156	527
	L. sp.			1		528	
	A. longa	1			1358		
A7	L. rub.	5	1		2339	461	
	L. sp.			3		863	
	A. sp.			1		201	
A8	L. rub.	10	2		7252	1372	
	L. sp.			2		766	
monsterpunt	B1	L. rub.	8			9055	
		L. sp.			5		1465
		A. sp.			2		504

		aantal			gewicht (mg)		
		ad.	s.ad.	juv.	ad.	s.ad.	juv.
B2	L. rub.	6			4427		
	L. sp.			3			1006
	A. sp.			2			733
B3	L. rub.	7			4549		
	L. cast.	5			1853		
	L. sp.			12			3735
B4	L. sp.			13			4052

Tabel A.8 Peak standing crop (g drooggewicht) per monstervak van perceel 1. Voor de code van de monsterpunten, zie veldschema (Fig A.1 Aanhangsel 1).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	234	227	279	258	254	295	392	336
2	171	158	266	260	291	320	232	358
3	211	224	238	215	256	327	248	300
4	257	206	167	197	284	254	192	234
5	190	155	229	139	229	228	288	231
6	208	202	233	278	199	326	315	221
7	211	162	177	243	214	221	239	251
8	241	217	269	210	259	205	355	239

Tabel A.9 Voorkomen van dominant aanwezige grassoorten per monstervak in perceel 1.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	4,1
2	1,2	nd	1	1	1	1	1(4)	1
3	3	1(4)	1,4	1	1	1	1(4)	1
4	4(2)	4,1,2	1,4	1,4	1(4)	1	4,1	1(4)
5	4(5)	4	4(1)	1,4	1	1	1	1,4
6	4(1,2,3)	4,1	1(4)	3,4	1	1(3)	1	1,4
7	4(1,3)	4	4(1)	3,4(1)	1,3	1	1	1
8	1	3	3	1(3)	3	1	3	1,2,3

1=*Lolium perenne*

Engels raaigras

2=*Phleum pratense*

Timotheegras

3=*Bromus hordaceus*

Zachte dravik

4=*Poa pratensis*

Veldbeemdgras

5=*Elutrichus repens*

Kweek

() minder dan 10%.

Aanhangsel 4 Resultaten van chemische analyses

Tabel A.10 bodemeigenschappen

monster code ¹⁾	Droge stof %	Org. stof %	pH	Ec ms.m ⁻¹
1	71,5	13,7	6,22	109,0
2	71,8	13,0	5,53	88,0
3	77,0	9,4	5,44	79,5
4	75,6	11,0	6,05	53,6
5	80,2	9,8	5,90	63,4
6	79,0	9,0	5,90	57,9
7	85,5	7,8	5,92	60,2
8	85,2	6,1	5,94	70,0
9	84,3	6,6	5,95	62,9
10	83,3	6,3	5,71	86,4
11	83,4	4,2	6,09	50,0
12	86,7	5,1	5,93	51,6
13	85,4	5,0	6,05	50,4
14	87,3	4,3	6,11	49,4
15	85,9	4,1	6,02	58,5
16	86,9	4,1	5,97	45,4
17	89,0	2,8	5,80	82,9
18	87,5	4,4	6,00	46,3
19	86,8	5,5	5,04	73,5
20	75,0	14,4	5,67	80,2

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage I

Tabel A.11 Totaalconcentraties metalen in bodemvocht (extractie 1) As-Ni ($\mu\text{g.l}^{-1}$) en Ca-Mg (mg.l^{-1})

monster code ¹⁾	As $\mu\text{g/l}$	Cr $\mu\text{g/l}$	Cd $\mu\text{g/l}$	Cu $\mu\text{g/l}$	Pb $\mu\text{g/l}$	Zn $\mu\text{g/l}$	Ni $\mu\text{g/l}$	Ca mg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l
1	21	159	1,33	178	65	1628	177	72,1	7,8	40,0	11,5
2	29	334	1,93	367	46	2416	227	66,2	7,6	23,2	8,6
3	20	271	2,01	124	48	1119	146	62,2	4,6	18,5	8,5
4	15	511	2,19	188	31	835	163	23,1	5,7	16,6	3,5
5	13	134	2,02	111	17	2147	213	60,0	13,6	12,0	12,7
6	18	172	1,05	180	16	989	217	31,9	6,1	19,0	7,4
7	37	143	1,52	87,0	19	977	145	57,6	16,3	22,4	11,2
8	37	113	1,52	156	31	1587	214	81,6	13,6	55,4	15,6
9	8	109	1,39	86,7	18	730	139	64,3	7,3	23,2	11,7
10	16	70,8	1,48	111	20	1310	195	121,8	16,3	90,9	31,7
11	23	104	1,30	110	12	471	203	15,2	13,9	36,4	2,3
12	15	71,3	1,32	92,1	32	329	100	33,5	8,6	25,1	6,3
13	18	91,4	0,96	38,1	< 10	211	102	27,1	11,7	33,0	4,1
14	27	80,0	1,17	198	< 10	380	117	46,5	26,4	29,7	7,4
15	61	114	1,56	53,1	26	173	54,7	25,0	15,9	91,4	4,2
16	15	69,9	0,86	112	< 10	223	67,8	34,3	11,8	15,5	6,3
17	25	50,4	2,46	181	24	1317	104	69,4	26,4	272,7	17,1
18	26	41,0	0,95	73,4	< 10	135	25,9	32,3	11,2	38,3	10,0
19	42	36,5	1,16	215	19	974	19,5	63,3	11,6	60,3	18,4
20	19	184	1,45	201	41	1719	194	70,1	7,3	40,9	10,2

Tabel A.12 Totaal geëxtraheerd metaal (aqua regia, extractie 1) (mg.kg⁻¹d.s)

monster code ¹⁾	As	Cr	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
1	23,7	2130	2,50	96,6	146	502	61,9
2	30,0	2851	2,86	101	169	529	61,6
3	22,2	2199	1,91	66,4	127	398	56,3
4	21,8	2574	2,20	75,9	122	468	59,8
5	23,5	2442	2,17	69,9	114	379	57,8
6	19,5	2286	1,73	49,5	97,3	355	53,3
7	17,3	1966	1,44	38,5	87,7	273	44,4
8	13,3	1061	1,01	27,5	57,4	195	35,3
9	13,0	1179	0,87	19,9	53,7	184	41,4
10	12,0	941	0,82	19,4	46,0	274	40,3
11	8,73	354	0,61	14,5	29,0	177	32,8
12	8,69	487	0,59	15,3	32,6	166	31,8
13	7,84	402	0,53	13,8	31,8	168	30,2
14	7,41	346	0,48	10,6	29,0	156	26,6
15	7,05	325	0,46	10,0	27,2	68,7	24,4
16	7,03	324	0,46	10,1	30,4	70,1	22,1
17	5,98	229	0,39	8,82	27,2	65,8	12,4
18	5,74	259	0,38	10,5	30,4	67,0	12,9
19	23,5	314	1,24	15,1	41,0	58,7	6,13
20	30,9	2966	3,01	115	180	610	69,4

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage 1

Tabel A.13: Resultaten bodemanalyses. en oxalaat extractie (extractie 7)

monster code ¹⁾	%DW	%LOI	CEC [mol. kg ⁻¹]	Extr.5	Extr.5	Extr.5	Oxalaat	Oxalaat	Oxalaat
				pH	DOC [mg C.l ⁻¹]	Ec [μS.cm ⁻¹]	Al	Fe	P
1	72,98	13,05	0,21	5,2	52,62	805	71,8	67,7	101,9
20	72,17	16,05	0,24	5,66	56,6	595	75,4	70,9	92,8
2	75,08	12,2	0,19	5,26	75,46	814	77,9	61,3	93,5
3	77,5	9,08	0,15	5,32	88,65	682	69,5	45,9	69,3
4	77,56	9,85	0,15	5,46	42,97	479	83,6	56,4	83,3
5	84,64	7,57	0,13	5,44	70,13	784	71,8	47,5	66,7
6	81,89	9,19	0,14	5,6	32,64	467	69,6	49	71
7	85,24	7,54	0,12	5,65	37,17	499	68,5	43,3	63,5
8	83,23	6,76	0,11	5,61	26,86	603	71,5	40,6	61,5
9	84,22	5,69	0,10	5,73	18,17	422	74,1	31,1	52,5
10	84,86	6,15	0,10	5,66	36,39	624	76,4	24,8	47,8
11	85,94	4,22	0,08	5,81	25,69	390	78	16	34,3
12	86,05	4,35	0,08	5,79	24,07	396	70,7	17,5	34,8
13	87	4,94	0,09	5,76	28,47	437	64,7	18,8	36,1
14	85,75	4,73	0,08	5,74	20,98	474	59,7	18,1	31,6
15	87,09	4,03	0,07	5,68	23,98	467	67,2	18,8	32,2
16	88,34	3,63	0,07	5,7	15,04	374	53	19,8	28,3
17	89,57	2,75	0,05	5,72	23,76	557	46,6	19,8	28,9
18	88,19	4,1	0,07	5,71	32,28	448	38,4	18,4	24
19	85,35	5,14	0,06	5,56	27,71	639	30,6	25,7	19,9

Tabel A.14 Resultaten extractie I. Schudoplossing: 2mol.l⁻¹ HNO₃

monster code	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Zn	Cd	Cr
1	2381	4948	109,1	3164,4	243,9	79,8	3793,5	459,8	2,47	1723,8
20	2611	5109	122,9	3158,8	265,7	80,5	4047,3	536,3	2,91	2201,7
2	2458	4102	105,1	3058,9	207,4	67,9	3467,9	435,5	2,8	1883,3
3	2395	3301	67,9	2782,7	180,4	65,7	2726,8	321,9	1,68	1601,3
4	2499	3366	74,1	2830,3	184,9	64,5	2881,7	358,4	1,93	1839,9
5	2271	2783	58,8	2564,6	174,1	60,4	2452,8	274,1	1,65	1496,9
6	2104	2884	47	2601,5	179,8	69,4	2555,2	274,7	1,47	1651
7	2035	2459	36,5	2426,5	158,7	59,4	2207,1	216,6	1,17	1289,3
8	2188	2361	36,2	2483,7	164,6	77,7	2212,9	200,2	1,08	1225,5
9	2248	2126	17,5	1733,3	140,8	88	1729,4	125,7	0,71	761,1
10	2324	2226	16,9	1599,7	187,4	101,1	1672,4	127,2	0,59	757,7
11	2034	1663	13,2	792	90,5	90,1	1054,8	73,9	0,35	219,9
12	1932	1689	16,2	981,7	107,9	80,1	1153,1	77,3	0,46	484,6
13	1697	1913	13,4	924,2	108,1	88,5	1120,1	75,2	0,44	323
14	1551	1488	9,6	932	91,5	89,9	995,7	65,8	0,35	298,5
15	1806	1286	9,2	977,4	84,6	81,7	977,3	55,6	0,23	183,7
16	1365	1074	7,9	872	70,1	77,3	844,8	51,8	0,34	197
17	1213	751	4,9	1001,8	52,4	44,8	859,1	41,6	0,22	163
18	1044	1072	7,3	894,7	115,5	65,8	734,2	42,2	0,15	128,1
19	1058	644	10,2	1788,1	96,7	36,7	753	39,9	0,35	118,3

Tabel A.15 Resultaten extractie 2. Schudoplossing: 0.43 mol.⁻¹ HNO₃ (mg.kg⁻¹)

monster- code ¹⁾	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Zn	Cd	Cr
1	2292	4459,5	79,7	707,9	204,2	70,7	2949,2	455,4	2,33	520,7
20	2472,9	4944,7	99,4	714,3	233,2	74,7	3075,9	544,3	2,91	629,1
2	2455,2	3924,1	83	687,6	179	70,5	2788,5	468,2	2,4	510,1
3	2371,9	3134,1	54,3	655,5	154,9	58,5	2313,2	329,4	1,55	414,2
4	2466,5	3226,7	56,4	656,9	159,2	49,2	2305,2	365,3	2,32	488,7
5	2218,3	2563,3	46,4	600,4	148	40,8	1923,8	270,5	1,54	347,4
6	2112,9	2816,2	37,3	619,3	164,9	46,1	2097,1	277,5	1,47	439,6
7	1994,8	2253,8	26,8	591,4	144,5	43,9	1722,9	207,1	1,06	326,1
8	2165,8	2068,7	26,5	600,3	143,1	52,7	1694	183,5	1,08	293,2
9	2233,5	2040,4	12,6	579,1	128,6	62,6	1504,1	123,1	0,71	238,7
10	2280,1	2000,1	11,9	556,8	155,8	69,4	1347,1	116,3	0,59	203,9
11	2036,2	1617,3	10,1	458,3	90,1	66,1	966,2	72,1	0,47	72,6
12	1818,1	1418,6	10,8	470,4	89,3	57,4	856,6	67,2	0,35	88,3
13	1759	1940,7	9,8	488	102,5	68,9	984	76,5	0,46	100,9
14	1470,2	1396,2	6,6	476,1	86,5	56,7	802,5	58,7	0,35	70,3
15	1764,9	1227,1	7	508,5	80,4	58,8	903,2	51,8	0,23	64,3
16	1365,4	1245,8	7,3	496	77,2	54,9	758,9	54,7	0,34	77,4
17	1142,9	778,9	4,2	508	56,8	30	758,5	39,9	0,16	55,9
18	1003	1061,6	5,6	497,1	115,3	47	658,2	40,8	0,15	40,3
19	992,1	704,5	8,8	585	96,2	30,8	669,7	37,7	0,35	24,7

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage I

Tabel A.16 Resultaten extractie 3. Schudoplossing: 0.1 mol.l⁻¹ HNO₃ (mg.kg⁻¹)

monster- code ¹⁾	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Zn	Cd	Cr
1	1711,1	4488,8	53,3	628,7	187,4	56,5	1766,1	443,6	2,06	104,4
20	1834,6	5148,3	69,2	650,6	212,2	60,9	1774,5	531,1	2,63	110,2
2	1639,8	3861,5	56,1	622,1	160,9	55,9	1569,9	450	2,26	95,8
3	1754,2	2867,1	36	599,8	131,5	48,7	1454,5	316,2	1,55	81,3
4	1708	2945,3	41	568,4	143,7	34,5	1371,9	351,8	1,68	84,1
5	1564,1	2360,3	33,8	527	134,8	27,6	1146,4	256,7	1,42	64,6
6	1511	2557,7	24,9	520,6	146,8	23,7	1205,7	265,3	1,22	78,3
7	1504,3	2151,9	19,8	479,6	128,9	25,5	1055,8	202,8	1,06	62,8
8	1618,3	2114,3	18,2	451,9	141	32,4	1076,9	184,6	0,96	62,1
9	1798,5	1954,4	8,6	307,1	122,8	36,1	1054,7	124,3	0,59	56,2
10	1914,3	1922,9	8,3	255,3	156,7	42,9	1016,4	116,4	0,82	52,4
11	1748	1542,2	6,5	125,3	82	40,5	828,4	70	0,47	22,5
12	1526,6	1395,8	6,8	111,9	83,4	37	716,3	62,5	0,35	22,8
13	1457,1	1733,8	5,9	130,3	95,3	38,9	766	71,1	0,34	27,1
14	1189,9	1259,6	4,2	141,9	75,5	33,5	661,1	57,4	0,23	21,3
15	1489,7	1172,5	5,1	186,8	72,3	33,9	724,8	52,2	0,23	22,7
16	1192,3	1218,4	4,6	176,3	68,8	36,2	639,9	50,2	0,34	20,1
17	931,9	775,9	3	293	48,5	17,9	646,5	39,4	0,15	22,6
18	832,5	1021	3,7	206	105,2	29,6	542,9	38,9	0,14	14,1
19	747,4	640,1	5,4	436	81,8	23,2	438,6	35,9	0,47	6,8

¹⁾ Zie tabel A.1 bijlage I

Tabel A.17 Resultaten extractie 4. Schudoplossing: 0,1 mol.l-1 Hydroxylamine.HCl in 0,01 mol.l⁻¹ HNO₃ (mg.kg⁻¹)

monster- code	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Zn	Cd	Cr
1	505,3	3723,6	7,2	417,5	172,4	68,6	849,6	330,5	1,71	15,8
20	458,7	4491,4	8,3	386,6	198,4	67	825,9	423,8	2,42	16,2
2	446,6	3262,1	7,7	353,9	151,2	56,1	758,8	360	2	14,7
3	493,5	2683,9	5,5	355	128	57,6	720,8	260,3	1,29	13,8
4	509,4	2603,6	6,3	334,4	126,2	52,5	665,5	285,7	1,61	12,9
5	420,8	2186,2	7,1	294,7	131,1	51,4	575,3	214,3	1,18	9,3
6	430,6	2340,4	3,7	249,2	140,4	60,8	621,7	215,7	0,92	10,9
7	453,9	1842,6	2,5	213,2	115,8	48,5	513,8	153,8	0,59	8,4
8	469,9	1826,8	2,8	193,7	128,2	63,8	504,1	139,6	0,6	8,3
9	562,9	1842,8	0,8	143,7	118,3	86,3	529,7	100,5	0,3	7,9
10	552,6	1938,3	0,9	138,5	158,4	95	501,1	100,1	<,10	8,4
11	618,8	1374,1	0,7	96,5	71,6	88,8	433,3	60,8	<,10	5,1
12	582,4	1444,5	0,8	98,3	87,2	74,7	414	59	<,10	5,1
13	511,1	1705,6	0,3	94,9	94,7	90,5	405,6	64,8	<,10	5,6
14	463,4	1269,8	0,1	103	71,8	76,1	383,3	50,3	<,10	5,4
15	549,1	1173	0,7	95,2	71,4	67,7	377,2	45,7	<,10	4,1
16	420,6	1121	0,1	105,9	63,7	70,7	317,3	42,3	<,10	4,3
17	350,6	727,7	0,6	123,5	47,3	38	330,9	34,2	<,10	4,2
18	290,3	1088,9	0,3	95,3	111,2	54,3	303,5	36,1	<,10	2,9
19	302,8	607	1,1	148,5	76,8	26	201,4	29,8	<,10	1

Tabel A.18 Resultaten extractie 5: 50 g grond + 30 ml 0,001 mol.l-1 CaCl₂ 'namaak' bodemvocht (mg.l⁻¹)

monster code ¹⁾	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Zn
1	0,09	83,12	0,089	0,07	11,35	0,08	5,65	0,86
20	0,08	83,15	0,13	0,07	13,39	0,01	6,4	0,92
2	0,22	96,34	0,105	0,11	13,31	0,44	8,21	2,09
3	0,27	96,76	0,143	0,13	14,35	0,67	10,01	1,92
4	0,1	50,88	0,072	0,06	8,31	0,07	6,94	0,76
5	0,44	94,69	0,105	0,12	16,81	0,24	4,63	1,53
6	0,1	46,06	0,046	0,04	9,27	0,03	7,31	0,49
7	0,16	49,7	0,04	0,05	10,13	0,05	5,68	0,57
8	0,14	57,46	0,033	0,03	12,68	0,06	5,96	0,57
9	0,12	43,04	0,012	0,02	9,77	0,04	5,46	0,23
10	0,14	63,64	0,025	0,03	16,44	0,04	6,3	0,32
11	0,15	28,41	0,019	0,03	5,4	0,02	5,08	0,14
12	0,14	39,01	0,01	0,02	8,7	0,04	3,07	0,2
13	0,15	46,04	0,017	0,02	8,9	0,04	4,31	0,19
14	0,16	39,18	0,015	0,02	7,69	0,05	4,93	0,2
15	0,24	30,19	0,018	0,03	6,52	0,06	5,65	0,19
16	0,2	41,7	0,017	0,02	8,53	0,06	3,2	0,18
17	0,18	24,75	0,018	0,03	5,65	0,03	8,78	0,19
18	0,17	38,58	0,025	0,04	12,85	0,09	5,6	0,16
19	0,31	58,17	0,023	0,04	18,13	0,58	5,85	0,71

Tabel A.19 Resultaten chroom speciatie (incl. resultaat extractie 6)

monster- code ¹⁾	Aqua	2 mol. ⁻¹	0,43 mol. ⁻¹	0,1 mol.l ⁻¹	HNO ₃	NH ₂ OH-	extr.6	extr.5	extr.5
	Regia	HNO ₃	HNO ₃	(mg.kg ⁻¹)			Cr(VI)	Cr(VI)	Cr(III)
							(µg.l ⁻¹)		
1	2130	1723,8	520,7	104,4	15,8	0,301	33,4	125,6	
20	2966	2201,7	629,1	110,2	16,2	0,283	14,1	169,9	
2	2851	1883,3	510,1	95,8	14,7	0,523	51	283	
3	2199	1601,3	414,2	81,3	13,8	0,524	59,8	211,2	
4	2574	1839,9	488,7	84,1	12,9	0,281	175,8	335,2	
5	2442	1496,9	347,4	64,6	9,3	0,353	21,1	112,9	
6	2286	1651	439,6	78,3	10,9	0,192	19,3	152,7	
7	1966	1289,3	326,1	62,8	8,4	0,201	14,1	128,9	
8	1061	1225,5	293,2	62,1	8,3	0,189	10,6	102,4	
9	1179	761,1	238,7	56,2	7,9	0,213	7,1	101,9	
10	941	757,7	203,9	52,4	8,4	0,255	15,9	54,9	
11	354	219,9	72,6	22,5	5,1	0,269	47,5	56,5	
12	487	484,6	88,3	22,8	5,1	0,268	19,3	52	
13	402	323	100,9	27,1	5,6	0,179	22,9	68,5	
14	346	298,5	70,3	21,3	5,4	0,209	14,1	65,9	
15	325	183,7	64,3	22,7	4,1	0,223	21,1	92,9	
16	324	197	77,4	20,1	4,3	0,16	5,3	64,6	
17	229	163	55,9	22,6	4,2	0,224	14,1	36,3	
18	259	128,1	40,3	14,1	2,9	0,396	14,1	26,9	
19	314	118,3	24,7	6,8	1,1	0,463	8,8	27,7	

Tabel A.20 Totaalgehalte metalen (in mg.kg⁻¹ d.s) uitgebreide bemonstering (aqua regia)

monster code ¹⁾	Org. stof %	pH	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
D1	7,80	5,95	25,8	1,30	1722	50,7	120,2	228,0	53,1
D2	4,49	5,87	12,3	0,77	1046	22,6	49,4	115,7	37,1
D3	4,34	5,95	7,95	0,49	529	14,5	38,1	85,5	29,9
D4	2,98	6,07	5,96	0,31	276	9,14	26,5	82,0	20,0
D5	4,19	5,64	8,01	0,41	347	11,8	30,4	69,6	25,3
D6	3,80	5,94	6,14	0,33	236	12,0	23,4	58,6	18,9
D7	3,15	5,91	6,00	0,31	198	10,1	19,8	51,8	19,9
D8	4,24	6,13	5,09	0,27	140	9,54	19,0	47,4	14,3
E1	8,06	5,75	26,8	1,47	1649	64,6	126	239	46,4
E2	3,56	5,88	8,93	0,64	557	21,5	41,4	86,8	25,3
E3	4,64	5,55	9,46	0,55	611	15,6	42,7	88,4	21,2
E4	3,57	5,92	9,01	0,47	429	13,2	40,6	72,4	26,8
E5	2,54	5,78	7,06	0,35	224	11,2	26,3	56,2	15,5
E6	3,19	6,06	5,50	0,28	215	9,73	24,7	51,0	15,7
E7	3,90	6,03	6,84	0,36	197	14,5	27,8	64,1	20,5
E8	3,42	5,93	5,48	0,29	136	11,1	21,5	44,0	16,1
F1	9,64	5,53	21,8	1,24	1679	46,9	103	215	62,9
F2	3,67	5,69	8,03	0,54	556	15,8	34,0	79,1	25,9
F3	3,57	5,84	9,54	0,54	501	14,3	35,3	75,3	24,5
F4	3,18	6,07	7,19	0,36	289	10,3	29,1	57,3	16,8
F5	3,95	5,77	6,65	0,36	304	10,5	25,5	59,8	16,6
F6	3,57	6,05	4,93	0,31	197	13,6	25,5	53,3	20,1
F7	4,06	5,91	5,86	0,33	163	14,7	26,8	52,2	20,6
F8	3,47	5,93	4,76	0,29	119	12,5	22,6	43,2	16,1
G1	10,57	5,62	26,6	2,02	2503	83,1	125	324	74,7
G2	4,62	5,78	9,26	0,72	688	31,4	36,6	109	34,3
G3	3,25	6,08	9,98	0,49	410	19,1	28,4	70,2	22,5
G4	3,16	6,02	7,03	0,37	336	11,9	28,2	56,2	19,6
G5	3,73	5,74	5,99	0,39	254	13,8	28,7	61,7	23,2
G6	3,39	5,97	6,31	0,36	148	14,0	26,6	51,6	23,5
G7	3,64	5,90	5,50	0,34	138	15,1	26,9	48,9	21,9
G8	3,51	5,86	5,48	0,36	153	14,5	28,5	56,2	22,3
H1	25,44	4,89	43,6	4,00	5043	168	203	603	118
H2	7,52	5,43	18,1	1,19	1527	47,4	74,4	135	36,2
H3	6,03	6,11	12,5	0,86	1007	30,6	51,2	123	36,1
H4	4,17	6,17	7,63	0,48	302	18,6	32,1	63,2	27,1
H5	4,13	5,55	5,36	0,35	231	16,4	28,2	56,7	23,8
H6	3,75	6,31	5,34	0,33	142	13,8	25,0	49,6	22,0
H7	3,81	6,05	5,35	0,34	175	14,9	28,4	55,1	22,1
H8	4,25	6,10	5,72	0,33	208	13,8	30,8	68,3	22,3

monster code ¹⁾	Org. stof %	pH	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
A1	8,19	5,56	23,1	1,35	1610	53,2	93,3	209	48,6
A2	4,13	6,07	10,6	0,61	520	17,0	37,3	98,0	33,8
A3	3,49	6,13	11,5	0,55	450	13,1	32,7	79,2	31,6
A4	3,88	5,82	7,67	0,42	229	11,4	23,5	65,8	30,6
A5	3,84	6,11	5,62	0,37	164	10,8	21,2	47,6	20,5
A6	3,15	6,29	4,61	0,29	133	8,22	18,4	37,3	12,2
A7	3,60	6,18	5,70	0,31	209	8,65	24,9	41,1	12,3
A8	2,92	6,15	6,09	0,34	302	8,78	28,7	41,2	11,2
B1	9,56	6,18	33,2	1,73	2016	73,6	126	313	58,0
B2	5,43	6,07	17,3	0,90	1060	33,5	56,4	127	36,1
B3	3,79	6,29	8,85	0,51	444	15,8	28,1	64,6	23,7
B4	4,12	6,24	7,67	0,40	229	11,4	21,4	57,4	21,8
B5	3,45	6,56	3,48	0,31	116	9,72	14,2	43,4	21,4
B6	3,84	6,10	5,62	0,32	194	8,86	19,4	41,0	17,0
B7	3,28	5,84	6,32	0,33	227	8,47	23,1	44,9	16,7
B8	3,75	5,80	5,89	0,28	229	8,08	25,4	45,0	12,0
C1	6,96	6,12	23,9	0,96	1214	31,3	97,0	133,9	37,4
C2	4,00	6,24	8,66	0,42	1132	11,5	31,3	72,7	18,0
C3	4,11	6,64	8,39	0,41	543	9,77	29,0	67,0	25,3
C4	3,70	6,67	4,38	0,29	219	9,67	20,7	48,3	19,4
C5	3,70	6,16	8,24	0,39	305	8,21	25,5	56,7	20,8
C6	3,33	6,17	5,99	0,31	228	6,56	22,1	47,1	18,0
C7	3,75	6,10	5,36	0,28	203	7,73	19,7	41,5	10,8
C8	3,06	6,03	5,21	0,28	189	6,39	21,3	39,2	10,8

Tabel A.21 Resultaten schudexperiment. (mg.l⁻¹)

monsternr.	As		Cr		Fe		P	
	anaëroob	aëroob	anaëroob	aëroob	anaëroob	aëroob	anaëroob	aëroob
1	< 50	76.7	47.23	202.6	1514	900.7	3730	4206
2	177.4	51.35	92.28	299.6	5547	1006	15310	3762
3	114.6	< 50	266.4	353.8	3353	734.8	12550	3536
4	68.82	< 50	131.3	246	2688	758.1	8509	4716
5	60.63	< 50	130.7	251.7	1957	515.3	5769	3434
6	< 50	< 50	45.15	214.2	649.2	407.2	2766	6067
7	71.5	< 50	170	292.3	2094	625.3	8235	5166
8	63.72	< 50	539.4	244.7	3210	501.4	8403	6507
9	< 50	< 50	81.6	213.1	619	526.7	2895	5163
10	< 50	< 50	116.4	218.2	1000	549.1	4695	5565
11	71.41	< 50	96.91	105.3	877.7	467.5	5686	4629
12	52.57	< 50	96.28	103.9	897.5	307	3378	2969
13	63.95	< 50	111.9	120.5	1073	319.9	5306	4041
14	69.46	< 50	101.6	111.1	960.7	256.4	6888	5227
15	71.92	< 50	143.2	133.1	1104	418.5	6567	4896
16	< 50	< 50	70.05	97.54	976	306.1	3615	3944
17	62.35	< 50	128.6	117.4	790.3	339.6	9658	8324
18	76.79	< 50	107.3	88.85	2046	313.6	9701	6416
19	< 50	122.8	9.155	123.4	380.9	676.8	481.4	4964
20	171.5	71.41	130.2	238.7	5348	942	11780	3756