

2070016 (S 12.1)
2lex

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

Literatuur- en verkennend onderzoek

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

BIBLIOTHEEK "DE HAAFF"
Droevendaalsesteeg 3a
6708 PB Wageningen

Rapport 512.1

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1999

REFERAAT

Groenenberg, J.E., 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' Tilburg; Literatuur- en verkennend veldonderzoek*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 512.1. 46 blz. 1 fig.; 8 tab.; 68 ref.; 3 aanh.

Om het risico op verspreiding en het ecotoxicologische risico van de chroom- en arseenverontreiniging van de vloeivelden 'Zandleij' in Tilburg te bepalen is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de chemie en ecotoxicologie van beide elementen. De oxidatietoestand van chroom en arseen is van groot belang voor hun mobiliteit en toxiciteit. De oxidatietoestand hangt af van bodemeigenschappen zoals *pH* en organisch stofgehalte. In de delen met hoge concentraties Cr kunnen toxische effecten verwacht worden voor de bodemfauna. Dit is bevestigd met een verkennend experiment met regenwormen. Het effect op de vegetatie is waarschijnlijk gering. De kans op verspreiding is onder de huidige omstandigheden klein.

Trefwoorden: zware metalen, chroom, arseen, ecotoxicologie

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 veelevoudigd 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.

Projectnummer 5865/86125

[Rapport 512.1/IS/02-99]

Inhoud

| | |
|--|----|
| Woord vooraf | 7 |
| Samenvatting | 9 |
| 1 Inleiding | 11 |
| 2 Chemisch gedrag van chroom en arseen in de bodem | 13 |
| 2.1 Chroom | 13 |
| 2.2 Arseen | 17 |
| 3 Ecotoxicologie van chroom en arseen | 23 |
| 3.1 Chroom | 23 |
| 3.2 Arseen | 25 |
| 3.3 Conclusies | 26 |
| 4 Verkennend veld- en laboratoriumonderzoek Om een indruk te krijgen van de lokatie en enkele veldgegevens te verzamelen is een veldbezoek gebracht aan de vloeivelden. Tevens zijn monsters genomen voor chemische analyse en voor een verkennend toxiciteitsonderzoek. | 27 |
| 4.1 Bodem- en veldkenmerken | 27 |
| 4.2 Experimenteel onderzoek naar de toxiciteit voor regenwormen | 28 |
| 5 Huidige risico's en risico's bij veranderd landgebruik | 31 |
| 5.1 Chroom | 31 |
| 5.2 Arseen | 32 |
| 5.3 Conclusies en aanbevelingen voor nader onderzoek | 33 |
| Literatuur | 35 |
| <i>Aanhangsels</i> | |
| 1 Bodemchemische analyse toxiciteitsproef | 41 |
| 2a Monsterplekken | 43 |
| 2b Bepaling vochtgehalte, organische stof en extraheerbaar ijzer, aluminium en fosfaat | 44 |
| 3 Schatting van de P concentraties | 45 |

Woord vooraf

In opdracht van de milieudienst van de gemeente Tilburg hebben AB-DLO, IBN-DLO en SC-DLO in 1996 een verkennend onderzoek uitgevoerd naar de risico's van de verontreiniging van de vloeivelden 'Zandleij' te Tilburg. Het onderzoek zal uitgevoerd worden in een aantal fasen. Dit rapport beschrijft de eerste fase van het onderzoek. Het onderzoek maakt deel uit van het provinciaal bodem-saneringsprogramma van de provincie Noord-Brabant (code NB/545/071).

De bodem van de vloeivelden is verontreinigd met metalen en chloorkoolwaterstoffen. De belangrijkste verontreinigingen zijn chroom en arseen. Het uiteindelijke doel is het kunnen kwantificeren van deze risico's met betrekking tot het risico op verspreiding, het ecotoxicologische risico en het humane risico. Het gaat hierbij niet alleen om de risico's bij het huidig grondgebruik maar ook om de risico's bij het toekomstige gebruik. Voor het schatten van deze risico's is kennis van het chemisch gedrag en de ecotoxicologie van chroom en arseen onontbeerlijk. De eerste fase van het onderzoek heeft zich daarom gericht op literatuuronderzoek naar het chemische gedrag en de ecotoxicologie van chroom en arseen. Daarnaast is gekeken naar de mogelijkheden voor experimenteel ecotoxicologisch onderzoek. In de volgende fase(n) zullen middels experimenteel chemisch en ecotoxicologisch onderzoek de risico's gekwantificeerd worden en zal onderzocht worden welke omgevingsfactoren van invloed zijn op deze risico's.

Het literatuuronderzoek naar het chemisch gedrag van chroom en arseen is uitgevoerd door AB-DLO. Het literatuuronderzoek naar de ecotoxicologische effecten van chroom en arseen en het verkennende experimenteel ecotoxicologisch onderzoek zijn uitgevoerd door IBN-DLO. De coördinatie van het project, de integratie van de resultaten en de chemische analyses zijn uitgevoerd door SC-DLO.

Samenvatting

De in de gemeente Tilburg gelegen vloeivelden 'Zandleij' zijn sterk verontreinigd met chroom en arseen. Om tot een goede beoordeling van de risico's van deze verontreiniging te komen is kennis van het chemische en ecotoxicologische gedrag van deze elementen onontbeerlijk. In deze studie is literatuuronderzoek naar zowel het chemische als ecotoxicologische gedrag van beide elementen uitgevoerd. Daarnaast is een verkennend veldonderzoek naar enkele bodemeigenschappen en de toxiciteit uitgevoerd.

Uit het literatuuronderzoek blijkt dat beide elementen een complexe chemie hebben waarin oxidatie- en reductiereacties een belangrijke rol spelen. De verschillende oxidatietoestanden van zowel chroom als arseen gedragen zich totaal verschillend. De oxidatietoestanden van chroom die van belang zijn, zijn drie- (Cr(III)) en zeswaardig (Cr(VI)) chroom. In het algemeen komt chroom in de bodem voor als de minst toxische vorm, namelijk de Cr(III)-vorm. Deze vorm is slecht oplosbaar en concentraties in het bodemvocht zijn daarom laag. Afhankelijk van omgevingsfactoren en bodemeigenschappen, zoals de pH en het organischestofgehalte, kan een deel van het Cr(III) geoxideerd worden tot het veel toxischer Cr(VI). De belangrijkste vormen van arseen zijn het driewaardig As(III) en het vijfwaardig As(V). Onder geoxideerde omstandigheden komt arseen voor als As(V) in de vorm van arsenaat. De concentratie in oplossing wordt bepaald door de adsorptie van arsenaat aan Fe- en Al-(hydr)oxiden. Onder anaërobe omstandigheden vermindert de bindingscapaciteit voor arseen en zal de concentratie in oplossing stijgen. Bovendien wordt As(V) dan gereduceerd tot het toxischer As(III) (arseniet).

Uit literatuurgegevens over de ecotoxicologie van chroom en arseen blijkt een sterke afhankelijkheid van de toxiciteit van de chemische vorm van beide elementen. Van chroom is Cr(VI) de meest toxische vorm vanwege de betere oplosbaarheid en omdat Cr(VI) veel beter in staat is celmembranen te passeren. Van arseen is de As(III)-vorm het meest toxisch, waarschijnlijk vanwege de betere wateroplosbaarheid. Aan de hand van de beschikbare gegevens wordt een gering toxisch effect voor de vegetatie verwacht. Voor organismen kunnen nadelige effecten verwacht worden. Uit een verkennend toxiciteits-onderzoek met bodemonsters uit een vloeiveld blijkt een toxisch effect binnen dertig meter van de inlaat van de vloeivelden. Voor beide elementen is bekend dat andere metalen de toxiciteit kunnen versterken (combinatietoxiciteit).

Uit het veldonderzoek blijkt dat de bodem gevoelig is voor verzuring. Het is daarom en gezien de plannen tot het aanleggen van een bos relevant de effecten van de pH op de chemische vorm en toxiciteit van chroom en arseen te onderzoeken. Uit metingen is gebleken dat de bodem van de vloeivelden sterk verzadigd is met fosfaat. Dit vormt een potentieel risico bij vernatting.

De verspreidingsrisico's voor beide elementen zijn onder de huidige omstandigheden zeer gering. Bij vernatting neemt het risico voor verspreiding van arseen sterk toe. De ecotoxicologische risico's zijn sterk afhankelijk van omgevingsomstandigheden en bodemeigenschappen die de chemische vorm van chroom en arseen bepalen. Een gecombineerd chemisch en ecotoxicologisch onderzoek kan hier inzicht in geven. Met de kennis uit een dergelijk onderzoek kan naar beheersvarianten gezocht worden welke de kans op nadelige effecten het sterkst beperken.

1 Inleiding

De in de gemeente Tilburg gelegen vloeivelden 'Zandleij' zijn sterk verontreinigd met chroom en arseen en in mindere mate met cadmium, lood, zink, koper en fosfaat. De concentraties van chroom en arseen in het grondwater zijn niet verhoogd t.o.v. andere lokaties in de gemeente Tilburg. De verontreinigingssituatie van het gebied wordt het sterkst bepaald door chroom en arseen. In een groot deel van het oppervlak wordt de interventiewaarde overschreden. Daarom is het onderzoek naar de risico's van de verontreiniging voornamelijk gericht op deze twee elementen. Het gebied is momenteel voor het grootste deel in gebruik als grasland. Een mogelijke nieuwe bestemming voor het gebied is bos.

Tot nu toe is in verschillende onderzoeken de verontreiniging in kaart gebracht en een schatting gemaakt van de saneringskosten. Daarnaast is er door het adviesbureau BKH een risico-analyse uitgevoerd waarin geconcludeerd wordt dat de situatie volgens de systematiek van VROM voor urgentiebepaling er sprake is van een urgent geval van bodemverontreiniging vanwege de ecotoxicologische risico's. Tot nu toe is er nog onvoldoende bekend omtrent de risico's van chroom en arseen. Dit geldt zowel voor het huidige gebruik als wel voor een eventueel toekomstig gebruik als bos.

In dit onderzoek wordt bij de inschatting van de risico's sterk rekening gehouden met de mate waarin chroom en arseen beschikbaar zijn voor transport in de waterfase van de bodem (verspreidingsrisico) en voor opname door dieren en planten (ecotoxicologische risico's). Om een goed oordeel te kunnen vellen is inzicht in het chemisch gedrag van chroom en arseen van groot belang. Afhankelijk van omgevingsfactoren als zuurgraad, aëratie en dergelijke kunnen chroom en arseen in verschillende chemische vorm voorkomen met een totaal verschillend gedrag. Daarom is eerst een literatuurstudie uitgevoerd naar het chemisch gedrag van chroom en arseen.

Deze literatuurstudie is gerapporteerd in hoofdstuk 2. Omdat er een leemte was op het gebied van de kennis over de ecotoxicologische risico's van chroom en arseen is ook hiernaar een literatuurstudie uitgevoerd, deze is beschreven in hoofdstuk 3. Hoofdstuk 4 beschrijft een verkennend experiment naar de verontreiniging, enkele bodemkenmerken en de toxiciteit voor regenwormen. In hoofdstuk 5 is de kennis geïntegreerd en worden de risico's voor verspreiding, en de ecotoxicologische risico's ingeschat voor de huidige situatie en wordt nagegaan hoe veranderingen in gebruik deze risico's kunnen veranderen. In dit hoofdstuk worden ook aanbevelingen voor verder onderzoek gedaan.

2 Chemisch gedrag van chroom en arseen in de bodem

2.1 Chroom

Voorkomen van chroom

Chroom is in voorkomen het zevende element op aarde. In de aardkorst is het echter pas het 21^e element in voorkomen. De gemiddelde concentratie in de aardkorst is 100 mg/kg. In bodems is de concentratie lager: gemiddeld 40 mg/kg (McGrath & Smith, 1990). Er zijn veel mogelijkheden voor industrieel gebruik van chroom. Voorbeelden zijn pigmenten, katalysatoren, hout- en textiel -conserveermiddelen, corrosieremmers, leerlooi middelen. Als gevolg van het uitgebreide industriële gebruik van chroom zijn er grote hoeveelheden van dit metaal in verschillende chemische vorm geloosd in het milieu. Het chroom in de vloeivelden te Tilburg is afkomstig van de leerlooierijen uit die gemeente. Van chroom hebben alleen de chroom(III)-zouten een looiende werking (Nieuwkoop, 1993). In het verleden werd het chroom als chroom(VI) door de looierijen ingekocht en door de looierijen gereduceerd tot chroom(III), in bepaalde looi processen werden baden met chroom(VI) toegepast. Later werd chroom alleen in de chroom(III)-vorm ingekocht en gebruikt. Het chroom zal daarom waarschijnlijk voornamelijk als chroom(III) geloosd zijn.

Het gedrag van chroom in de bodem

Het gedrag van chroom is sterk afhankelijk van de oxidatietoestand van het metaal (zie oxidatietoestand chroom). Het zeswaardig Cr(VI) komt alleen voor als anion (negatief geladen ion), terwijl het met een lagere oxidatiestaat voorkomende driewaardig Cr(III) zoals de meeste andere metaalionen als kation (positief geladen) voorkomt. Het gedrag van Cr(III) is goed vergelijkbaar met het eveneens driewaardig aluminium en ijzer ion (Bartlett & Kimble, 1976a).

Cr(VI) is thermodynamisch de stabiele vorm in evenwicht met atmosferisch zuurstof. Echter, Cr(VI) heeft een hoge positieve reductiepotentiaal en reageert sterk met organische stof in de bodem, waardoor Cr(VI) in neutrale en zure gronden in aanwezigheid van organische stof snel wordt omgezet in Cr(III) (Bartlett & Kimble, 1976; Grove & Ellis, 1980). Reductie is sneller in zure dan in alkalische gronden. Oxidatie van Cr(III) tot Cr(VI) vindt plaats in gronden met een hoog mangaanoxide-gehalte en pH waarden boven 5 (Bartlett & James, 1979; Eary & Rai, 1987; Johnson & Xyla, 1991; Manceau & Charlet, 1992). In de overgrote meerderheid van gronden is Cr vastgelegd als Cr(III) in (hydr)oxiden (Grove & Ellis, 1980; McGrath & Smith, 1990) (zie oplosbaarheid chroom). Naast stabiele (hydr)oxiden vormt Cr(III) ook zeer sterke banden met humusverbindingen zodat de oplosbaarheid in gronden met hoge organischestofgehaltes zeer laag is. De speciatie van chroom in de bodemoplossing wordt besproken onder het kopje speciatie chroom. In situaties waar Cr(VI) in bodems voorkomt (gronden met een laag humusgehalte, hoge pH en hoog MnO₂-gehalte) is het adsorptiegedrag van Cr(VI) vergelijkbaar met het adsorptiegedrag van orthofosfaat (Bartlett & Kimble, 1976b) (zie adsorptie van chroom).

Oxidatietoestand van chroom

De evenwichtsrelatie tussen de verschillende oxidatietoestanden van chroom, namelijk Cr(III) en Cr(VI), is (Sposito & Mattigod, 1980):



Hieruit valt af te leiden dat bij pH-waarden groter dan 3 Cr(VI) de stabiele vorm is bij evenwicht met atmosferisch zuurstof. In bodems lijkt echter door de (relatief) snelle reductie van chromaat (Cr(VI)) door humusverbindingen, en de relatief langzame oxidatie van Cr(III), er geen evenwicht te bestaan tussen Cr(III) en Cr(VI) en is Cr(III) de algemeen voorkomende vorm en niet Cr(VI). Door de verschillen in kinetiek worden de concentraties Cr(VI) en Cr(III) niet bepaald door de evenwichtsvergelijking (vergelijking 3) maar door de snelheid van zowel reductie als oxidatie van Cr. Deze snelheden zijn weer afhankelijk van enkele omgevingsfactoren.

De redoxovergang van Cr(III) naar Cr(VI) vindt in de bodem plaats als functie van de mangaanoxideconcentratie in de vaste stof. Bartlett & James (1979) treffen in elke bemonsterde verse veldgrond (niet gedroogd) Cr(VI) in meetbare hoeveelheden aan. Ze wijzen ook op het belang van de mangaanoxiden in de bodem bij de oxidatie van Cr(III) naar Cr(VI), Johnson & Xyla (1991) geven voor de reactie aan het mangaanietoppervlak:

$$d[\text{Cr(VI)}]/dt = k * ([\text{Cr(III)}]_0 - [\text{Cr(VI)}]) * \{-\text{MnOOH}\} \quad (2)$$

waarbij $k = 0,0108 \pm 0,0003 \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, en $[\text{Cr(III)}]_0$ is de initiële Cr(III) -concentratie in mol/l, $[\text{Cr(VI)}]$ de actuele concentratie in mol/l, en $\{-\text{MnOOH}\}$ de concentratie mangaaniet in m^2/l .

Eary & Rai (1987) vinden een vergelijkbaar verband voor de reactie aan het MnO_2 -oppervlak. Uit hun werk kan een halfwaardetijd voor Cr(III) worden afgeleid voor een 'gewone' geoxideerde grond van ongeveer 100 dagen. De invloed van de pH op de oxidatiesnelheid is niet eenduidig. Zo wordt de oxidatie bij lagere pH's (beneden pH +5) versneld door de betere beschikbaarheid van Cr(III) voor oxidatie in het geval Cr(III) de beperkende factor is (Bartlett & James (1979). Ook de remmende werking van Cr-, Fe- en Al-hydroxides op het mangaanoxideoppervlak bij hogere pH's wordt als remmend op de oxidatiesnelheid genoemd (Fendorf, 1995). Wanneer het reactief geoxideerde mangaan de beperkende factor is zouden juist pH's boven de 6,5 stimulerend werken op de oxidatie van chroom (Bartlett & James, 1979)

In de bodem kan Cr(VI) gereduceerd worden door organische stof (zowel dood als levend), ferro-ijzer (Fe(II)) en sulfides. In een niet-waterverzadigde bovengrond is organische stof de enig mogelijke reductor. In het waterverzadigde deel van de bodem kan Cr(VI) gereduceerd worden door Fe(II). In tegenstelling tot de oxidatie van Cr(III) is over de kinetiek van de reductie van Cr(VI) weinig bekend. In het algemeen wordt er vanuit gegaan dat bij voldoende aanwezigheid van organische stof, deze reductie relatief snel verloopt. De reductie vindt plaats in oplossing. Indien

Cr(VI) is geadsorbeerd aan organische stof via een Fe- of Al- brug, is ze beschermd tegen reductie (James & Bartlett, 1983b).

Oplosbaarheid van chroom

Tabel 1 geeft de oplosbaarheidsproducten van de chroom(III) precipitaten die in de literatuur het meest vermeld worden. Het oplosbaarheidsproduct behorende bij het in oplossing gaan volgens vergelijking 3



wordt gegeven door:



Tabel 1 Oplosbaarheidsproducten van chroom(III)-precipitaten

| Precipitaat | Formule | LogK _{sp} | Referentie |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| amorf chroomhydroxide | Cr(OH) ₃ | -29,7 - -30,3 | Sillen & Martell (1964) |
| kristallijn chroomhydroxide | Cr(OH) ₃ | -32,8 - -36,1 | Bril (1996) |
| amorf chroomfosfaat (violet) | CrPO ₄ | -17,7 - -21,6 | Sillen & Martell (1964), Bril (1996) |
| kristallijn chroomfosfaat (groen) | CrPO ₄ ·2H ₂ O | -22,6 | Sillen & Martell (1964) |
| chromarsenaat | CrAsO ₄ | -20,11 | Sillen & Martell (1964) |

Er kon geen oplosbaarheidsproduct gevonden worden van belangrijke mineralen als FeCr₂O₄ (chromspinel). Er is geen informatie over de oplosbaarheid van een 'solid solution' van Cr(OH)₃ met Fe(OH)₃. Arsenaten (As(VI)) zijn in een natuurlijk milieu goed oplosbaar en arseenprecipitaten zullen dan ook niet voorkomen.

Speciatie van chroom in oplossing

Cr(VI) komt voor als anion in de vorm van chromaat of als dichromaat. Vergelijking 5 geeft de evenwichtsligging voor het evenwicht tussen HCrO₄⁻ (chromaat) en Cr₂O₇²⁻ (dichromaat).



$$\log K = 1.523$$

De concentratie dichromaat (Cr₂O₇²⁻) is veel lager dan die van chromaat voor Cr(VI) concentraties kleiner dan 1.6 g Cr per liter. Bij 1 mg HCrO₄⁻ (Cr) per liter is de concentratie Cr₂O₇²⁻ slechts 1.3 µg Cr per liter en is te verwaarlozen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat Cr(VI) in natuurlijke systemen alleen in de chromaatvorm voorkomt.

Chroomzuur is een dibasisch zuur met twee dissocieerbare protonen:





Hieruit volgt, dat de dominante vorm van Cr(VI) in oplossing bij pH-waarden kleiner dan 6,5 HCrO_4^- is.

Cr(III) komt voor als kation. Het Cr^{3+} -kation kan complexen vormen met anorganische liganden. Voor de reactie:



geldt bij chemisch evenwicht de associatieconstante:

$$K_{\text{ass}} = [\text{CrL}_n^{(3-n^*a)}] * [\text{Cr}^{3+}]^{-1} * [\text{L}]^n \quad (8)$$

In tabel 2 staan de waarden die in de literatuur gegeven worden voor de belangrijkste Cr^{3+} -complexen.

Tabel 2 Associatieconstanten van Cr(III)-complexen

| Ligande L | Aantal n | Log K_{ass} | Referentie |
|-----------|----------|----------------------|--------------------------|
| OH- | 1 | 10,0 | Baes & Mesmer, 1976 |
| OH- | 2 | 18,3 | Baes & Mesmer, 1976 |
| OH- | 3 | 24,0 | Baes & Mesmer, 1976 |
| OH- | 4 | 28,6 | Baes & Mesmer, 1976 |
| SO42- | 1 | 4,61 | Turner et al., 1981 |
| SO42- | 2 | 3,7 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| CO32- | 1 | 13,5 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| CO32- | 2 | 24,3 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| HCO3- | 1 | 4,5 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| Cl- | 1 | 0,62 | Turner et al., 1981 |
| F- | 1 | 5,21 | Turner et al., 1981 |
| F- | 2 | 9,31 | Turner et al., 1981 |
| PO43- | 1 | 12,7 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| PO43- | 2 | 22,8 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| HPO42- | 1 | 9,5 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| H2PO4- | 1 | 5,2 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| EDTA4- | 1 | 26,8 | Sposito & Mattigod, 1980 |
| HEDTA3- | 1 | 19,0 | Sposito & Mattigod, 1980 |

Naast complexen met anorganische liganden vormt Cr(III) ook complexen met organische liganden. Chroom(III) vormt, net als Al^{3+} en Fe^{3+} zeer stabiele verbindingen met humaten en fulvozuren. Kwalitatief is dit in de literatuur voldoende onderkend. Er is echter zeer weinig informatie over stabiliteit. James & Bartlett (1983b) hebben de stabiliteit van een Cr(III)-fulvaat gemeten. Uit hun metingen is echter niet een eenduidig model af te leiden voor de interactie chroom(III) - fulvaat. Veel artikelen benadrukken het belang van organische interactie van Cr^{3+} , ook als bescherming tegen oxidatie (o.a. James & Bartlett, 1983a en Johnson & Xyla, 1991). Kwantitatief is hier echter geen model van te maken met de beschikbare gegevens.

Adsorptie van chroom

Cr(III) vertoont een sterke adsorptie aan organische stof. Het adsorptiegedrag van Cr(III) lijkt sterk op dat van Al^{3+} (Bartlett & Kimble, 1976a). Verder is weinig bekend over de adsorptie van Cr(III).

Chroom(VI)-adsorptie is vaker bestudeerd dan Cr(III)-adsorptie. Resultaten geven aan dat Fe en Al (oxalaat-extraheerbaar) de belangrijkste adsorbens is (James & Bartlett, 1983c). Er is sterke competitie met fosfaat en sulfaat om de beschikbare adsorptieplaatsen. Vanwege de sterke competitie met fosfaat kan uitwisselbaar Cr(VI) bepaald worden door te schudden met een 0,01 mol/l KH_2PO_4/K_2HPO_4 oplossing (pH = 7,2) (James & Bartlett, 1983c).

2.2 Arseen

Anorganische arseenverbindingen in het milieu

Arseen is een metalloïde met een amfooteer karakter. Het element behoort tot groep 5b van het periodiek systeem. Afhankelijk van de Eh (redoxpotentiaal) en de pH van het systeem kan het element in vier oxidatietoestanden voorkomen, nl. als As^3- (arsine), As^0 (elementair arseen), As^{3+} (arsenieten) en As^{5+} (arsenaten). Ook organische arseenverbindingen kunnen in het milieu terechtkomen, hetzij langs antropogene weg, hetzij door natuurlijke processen (methylering).

Arseen komt in vrijwel alle gesteentes voor. Belangrijke minerale vormen zijn arsenopyriet ($FeAsS$), realgaar (AsS) en As_2S_3 . Arseen komt voor als nevenbestanddeel in lood, koper, zink en ijzermineralen en kleimineralen. Van de laatste is glauconiet belangrijk.

De gemiddelde concentratie van arseen in de grond is 11,3 mg/kg (Ure & Berrow, 1982). Lokaal kunnen sterke verschillende optreden die samenhangen met:

- de ondergrond,
- de herkomst van de bodem (bij sedimentafzettingen),
- de hydrologie,
- het bodemgebruik,
- nabijheid van atmosferische bronnen van arseen.

In natuurgebieden liggen over het algemeen de gehalten lager dan in landbouwgebieden, waar vaak langdurig arseenhoudende pesticiden zijn gebruikt. Tabel 3 geeft de gemiddelde As-gehalten en de spreiding in de laag 0-20 cm van Nederlandse landbouwgronden weer (Van Driel & Smilde, 1981). Op rivierkleigronden worden relatief hoge As-gehalten gevonden, met name betreft dit de Rijn waarin in vergelijking tot de Maas vooral in de vijftiger tot begin zeventiger jaren op de uiterwaarden arseenrijk slib werd afgezet.

Tabel 3 Arseengehalten in Nederlandse landbouwgronden uitgedrukt in mg/kg in de laag 0-20 cm (Van Driel & Smilde, 1981)

| | Gemiddelde | Spreiding |
|--------------------------|------------|------------|
| Zeeklei | 12,6 | 3,1 – 29,5 |
| Rivierklei (Rijninvloed) | 67,1 | 7,3 – 205 |
| Rivierklei (Maasinvloed) | 30,5 | 4,1 – 90,7 |
| Löss | 8,3 | 6,1 – 11,7 |
| Dalgrond | 4,9 | 0,2 – 10,9 |
| Veengrond | 12,2 | 1,7 – 21,4 |
| Zandgrond | 7,8 | 1,7 – 24,5 |

Natuurterreinen hebben een arseen gehalte in de laag van 0-10 cm die varieert van 1,4 tot 33 mg/kg

In de bodem van de vloeivelden zijn verhoogde concentraties As gemeten. Dit As is afkomstig van afvalwater van leerlooierijen die arseensulfide gebruikt hebben voor het ontharen van huiden (Nieuwkoop, 1993).

Gedrag van arseen in de bodem

Arseen heeft in bodem en in aquatische systemen een complexe chemie met oxidatie-reductie, ligande-uitwisseling, precipitatie en adsorptie-desorptiereacties. De belangrijkste anorganische verbindingen in natuurlijke systemen staan vermeld in tabel 4. Arseen komt in de bovengrond over het algemeen als arsenaat voor (zie oxidatietoestand arseen) dat in sterke mate gebonden is aan ijzer. Onder geoxideerde omstandigheden is de oplosbaarheid van arseen erg hoog (zie oplosbaarheid arseen), de concentratie in oplossing wordt daarom niet bepaald door arseenmineralen maar door adsorptie van arseen aan de bodem. Bij gronden neemt de adsorptiecapaciteit voor arsenaat over het algemeen af in de volgorde: ijzerrijke gronden > kleigronden > kalkhoudende veengronden > zure bosgronden (Braunerden) > podzolgronden > zandgronden. Een kwantitatieve beschrijving van de adsorptie van arseen wordt verderop gegeven onder het kopje Adsorptie van arseen.

Het gedrag van arseen in de bodem hangt in sterke mate samen met dat van ijzer. Dit komt door de sterke adsorptie van arseen aan ijzer en doordat beide elementen onder gereduceerde omstandigheden in andere vormen overgaan. Onder gereduceerde omstandigheden wordt ijzer(III)hydroxide afgebroken en wordt Fe(II) gevormd. Dit veroorzaakt een teruggang in adsorptieplaatsen waardoor desorptie van arsenaat optreedt. Daarenboven gaat arsenaat over naar arseniet. Beide processen hebben tot gevolg dat zowel verhoogde ijzer- als arseen-gehalten in gereduceerd grondwater voorkomen. In kwelgebieden waar het arseen- en ijzerhoudend grondwater aan het oppervlakte treedt zal door de verhoogde zuurstofconcentratie het ijzer neerslaan. In eerste instantie zal hieraan het arseniet adsorberen dat vervolgens wordt omgezet tot arsenaat. Tengevolge van deze processen treden in een aantal gebieden in Zuid- en Oost-Nederland in gronden met verhoogde ijzergehalten ook verhoogde arseengehalten op. In deze gronden wordt een goede correlatie gevonden tussen het ijzer- en het arseengehalte van de grond.

Tabel 4 De belangrijkste anorganische arseenverbindingen in natuurlijke systemen

| Verbinding | Toestand | Valentie (kJ.mol ⁻¹) | ΔG_f^1 | Referentie |
|--|----------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|
| H ₃ AsO ₄ | opgelost | +5 | -766,1 | Wagman et al., 1968 |
| H ₂ AsO ₄ ⁻ | opgelost | +5 | -753,3 | Wagman et al., 1968 |
| HAsO ₄ ²⁻ | opgelost | +5 | -713,4 | Wagman et al., 1968 |
| AsO ₄ ³⁻ | opgelost | +5 | -648,5 | Wagman et al., 1968 |
| AsO ⁺ | opgelost | +3 | -163,8 | Wagman et al., 1968 |
| H ₃ AsO ₃ | opgelost | +3 | -646,0 | Sergeyeva & Khodakorsig, 1969 |
| H ₂ AsO ₃ ⁻ | opgelost | +3 | -593,3 | Sergeyeva & Khodakorsig, 1969 |
| HAsO ₃ ²⁻ | opgelost | +3 | -524,3 | Sergeyeva & Khodakorsig, 1969 |
| HAsS ₂ | opgelost | covalent | -48,58 | Sillen & Martell, 1964 |
| AsS ₂ ⁻ | opgelost | covalent | -27,45 | Sillen & Martell, 1964 |
| AsH ₃ | opgelost | -3 | 99,58 | Sergeyeva & Khodakorsig, 1969 |
| As | vast | 0 | 0,0 | Robie, 1968 |
| AsS | vast | covalent | -70,33 | Robie, 1968 |
| As ₂ S ₃ | vast | covalent | -168,4 | Robie, 1968 |
| AsH ₃ | gas | -3 | 69,0 | Sergeyeva & Khodakorsig, 1969 |

1) de relatie tussen ΔG_f en K (evenwichtsconstante of oplosbaarheidsproduct) wordt gegeven door de relatie: $\Delta G_f = RT \ln K$.

Het gedrag van arsenaat in de grond vertoont grote overeenkomsten met het gedrag van fosfaat. Dit is niet verwonderlijk omdat zowel H₃AsO₄ als H₃PO₄ driebasische zuren zijn met ongeveer dezelfde dissociatieconstanten. Fosfaat werkt antagonistisch op de toxiciteit van arseen. Als gevolg hiervan zal de plant meer fosfaat en minder arseen opnemen (Ruhland, 1958). De pH van de grond kan indirect de As beschikbaarheid beïnvloeden door interactie met de anionen-adsorptiecapaciteit, de fosfaathuishouding en de redoxpotentiaal (Benson, 1953; Frost & Griffin, 1977). Zo is op alkalische gronden een lagere redoxpotentiaal nodig voor de reductie van arsenaten dan op zure gronden. De pH heeft enige invloed op de adsorptie van arsenaat (Frost & Griffin, 1977; Pierce & Moore, 1982). De lading van de gronddeeltjes bepaalt mede de maat van adsorptie. Dit kan worden weergegeven met de zgn. pH_{pzc}-waarde: de pH-waarde waarbij de oppervlaktelading van positief naar negatief omslaat. Positief geladen mineralen zullen veel meer anionen (en dus ook arsenaat) adsorberen dan negatief geladen mineralen. IJzerhydroxide is positief geladen tot een pH van ongeveer 8 (afhankelijk van de ionsterkte). De positieve lading van ijzerhydroxiden over het voor de grond belangrijke pH-traject maakt deze verbindingen dan ook een optimaal medium voor het vastleggen van negatief geladen ionen als arsenaat. Bij nog hogere pH's speelt ook carbonaat (calciet) een rol bij de vastlegging, waarschijnlijk door coprecipitatie van calciumarsenaat.

Oxidatietoestand van arseen

In geoxideerd milieu zijn de arsenaat-complexen de thermodynamisch stabiele vormen; in zuurstofloos oppervlaktewater en grondwater de arseniet (AsO₃) complexen. In milieus met hoge sulfideconcentraties (gereduceerde marine sedimenten) zijn de arseensulfidecomplexen de belangrijkste opgeloste verbindingen.

De chemische oxidatie van arseniet naar arsenaat verloopt traag (in de orde van weken tot maanden, Johnson, 1972). Deze oxidatie wordt echter belangrijk versneld door de katalytische werking van met name mangaanoxiden (Oscarson et al., 1981, Peterson & Carpenter, 1983). Hierdoor zal in bodems waar de hoeveelheid

mangaanoxiden relatief hoog is de oxidatiesnelheid sterk toenemen, zodat arseen hier voornamelijk als arseen(5+) voorkomt. Tenslotte kan in methanogeen milieu, en bij zeer lage pH, arseenhydride (arsine) stabiel worden. Een globaal overzicht van de verschillende arseenvormen als functie van de pH en de redox is weergegeven in tabel 4.

Oplosbaarheid van arseen

Oxiden zoals As_2O_3 en As_2O_5 hebben te hoge oplosbaarheden om als precipitaat gevormd te worden. Ook arsenaat(AsO_4)-precipitaten hebben een dusdanig hoge oplosbaarheid (bijv. FeAsO_4 , $\Delta G_f = -769 \text{ kJ/mol}$), dat ze onderverzadigd blijven. Mogelijk treedt echter wel coprecipitatie met fosfaatmineralen op. De arseensulfiden zijn stabiel bij een lage redoxpotentiaal en hoge sulfideconcentratie. AsS wordt vooral gevormd bij lagere pH-waarden, terwijl As_2S_3 vooral stabiel is bij intermediaire en hoge pH-waarden (Ferguson & Gavis, 1972). In terrestrische bodems waar het sulfide meestal afwezig is, zal arseen niet als sulfide voorkomen.

Adsorptie van arseen

In de bodem wordt de verdeling van arseen over de vaste en vloeibare fase bepaald door adsorptieprocessen.

Adsorptie wordt voor micro-elementen (waaronder arseen) vaak beschreven met een lineaire isotherm:

$$S = K_d * C \quad (9)$$

waarbij

S = concentratie in de vaste stof (mg.kg^{-1})

K_d = lineaire adsorptiecoëfficiënt ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

C = concentratie in oplossing (mg.m^{-3})

De vergelijking is een vereenvoudiging van de zogenaamde Langmuir-isotherm (Bolt & Bruggenwert, 1978). De waarde van de lineaire adsorptiecoëfficiënt K_d is afhankelijk van de eigenschappen van het adsorbens, de pH in oplossing, de speciatie van de geadsorbeerde stof in de oplossing en van mogelijke competitie met andere stoffen.

Arsenaat is chemisch vergelijkbaar met fosfaat (PO_4). Het adsorptiegedrag van arsenaat is dan ook sterk vergelijkbaar met het adsorptiegedrag van fosfaat: sterke adsorptie aan met name ijzer(III)hydroxide (Pierce & Moore, 1982) en aluminiumhydroxide, en adsorptie aan de vrije aluminiumgroepen van kleimineralen (Jacobs et al., 1970, Livesey & Huang, 1981, Xu et al., 1988, Goldberg & Glaubig, 1988). Jacobs et al. merken op dat met een oxalaatextractie van een bodem, waarbij de amorfe ijzer- en aluminiumhydroxides zijn opgelost, alle geadsorbeerde arseen ook verwijderd wordt.

De adsorptie van arsenaat is sterk afhankelijk van de pH en vertoont een maximum tussen pH +5 en pH +7. Bij hoge concentraties ($3 \text{ g/m}^3 \text{ P}$) aan fosfaat treedt competitie om de beschikbare adsorptieplaatsen op, met als gevolg een significante

afname van de adsorptie van arseen. Nitraat, chloride en sulfaat vertonen geen competitie effecten (Livesey & Huang, 1981). Goldberg & Glaubig (1988) vinden boven pH +9 weer een stijging van de binding aan de vaste stof, welke duidelijk wordt beïnvloed door de aanwezigheid van calcië. Indien de calcië wordt verwijderd, daalt de adsorptie ook boven pH +9; bij aanwezigheid van calcië stijgt de adsorptie boven deze pH. In tabel 5 worden de lineaire adsorptiecoëfficiënten voor totaal-arsenaat voor de verbindingen ijzer(3)hydroxide, kaoliniet (Al₂Si₂O₅(OH)₄, een kleimineraal), montmorilloniet (een ander kleimineraal) en aluminiumhydroxide gegeven.

Tabel 5 Lineaire adsorptiecoëfficiënten van arsenaat

| Verbinding | pH | K _d (m ³ /kg) | Referentie |
|-----------------------------|-------|--|-----------------------|
| Fe(OH) ₃ (amorf) | 5 | 2780 | Pierce & Moore, 1982 |
| | 6 | 2750 | |
| | 7 | 520 | |
| | 8 | 315 | |
| | 9 | 157 | |
| Kaoliniet | 6 | 10 | Xu et al., 1988 |
| | 7 | 0,7 | |
| | 8 | 0,05 | |
| Kaoliniet | 5,5 | 0,02 | Frost & Griffin, 1977 |
| Montmorilloniet | 5,5 | 0,025 | Frost & Griffin, 1977 |
| Al(OH) ₃ | 6 | 350 | berekend uit gegevens |
| | 7 | 30 | Xu et al., 1988 |
| | 8 | 2,5 | |
| Enkele bodems | 6-7,5 | 0,05 - 0,1 | Livesey & Huang, 1981 |

Arseniet vertoont sterke adsorptie aan ijzer(III)hydroxide (Pierce & Moore, 1980). Daarnaast wordt in de literatuur adsorptie aan kaoliniet en montmorilloniet (Frost & Griffin, 1977) vermeld. In tabel 6 worden de beschikbare gegevens met betrekking tot de lineaire adsorptiecoëfficiënten vermeld.

Tabel 6 Lineaire adsorptiecoëfficiënten van arseniet

| Verbinding | pH | K _d (m ³ /kg) | Referentie | |
|-------------------------------------|----|--|---|------|
| Fe(OH) ₃ (amorf) 1980 | 5 | 705 | Pierce & Moore, | |
| | 6 | | | 1050 |
| | 7 | | | 1190 |
| | 8 | 990 | | |
| | 9 | | | 563 |
| Kaoliniet | 5 | 0,002 | Frost & Griffin, 1977 | |
| Montmorilloniet | 5 | 0,003 | Frost & Griffin, 1977 | |
| Organisch koolstof | | 8,3 | Berekend uit gegevens Kerdijk et al., 1984 | |

Voor 5 verschillende bodems (A en B horizons), in totaal 10 verschillende monsters, zijn door Elkhatib and Berrow (1982) Freundlich-adsorptiecurven voor arseniet gepubliceerd. Adsorptie volgens een Freundlich-isotherm wordt beschreven volgens:

$$Q_{As} = K_F * C_{As}^{nF} \quad (10)$$

Met Q_{As} = de geadsorbeerde hoeveelheid As (mg/kg), K_F = de Freundlich-adsorptieconstante ($\text{mg}^{n_F-1} \cdot \text{l}^{n_F}/\text{kg}$), C_{As} = de concentratie As in het bodemvocht (mg/l), n_F = de Freundlichcoëfficiënt (-).

De verschillende Freundlich-isothermen kunnen worden samengevat met een lineaire regressie-analyse van de Freundlich-adsorptieconstante met enkele bodemeigenschappen. Hierbij is een constante waarde van n_F aangenomen. Uit de regressie-analyse volgt de volgende vergelijking:

$$\log K_F = -2,17 + 0,222 * \text{pH} + 1,78 * \log (\text{Fe-ox}) - 0,344 * \log (\% \text{OC}) \quad (11)$$

met $n_F = 0,333$, ($R^2 = 0,96$, $N=10$), Fe-ox = mmol oxalaat extraheerbaar Fe/kg grond, pH = pH bodemvocht, %OC = het percentage organischkoolstof van de grond.

Voor totaal-arseen (geen onderscheid gemaakt tussen As(V) en As(III)) geven Bril & Postma (1993) voor een aantal kalkhoudende gronden uit het noordelijk zeeleigebied de volgende vergelijking voor de Freundlich-adsorptieconstante en coëfficiënt:

$$\log K_F = -3,76 + \log (\text{Fe-ox} + \text{Al-ox}) \quad (12)$$

$$n_F = 1,2 - 0,115 * \text{pH} \quad (13)$$

Deze vergelijkingen gelden voor pH-waarden groter dan 7.

Voor arsenaat is de competitie met fosfaat een belangrijke invloed op de adsorptie. Uit ongepubliceerde gegevens van Bril kan de volgende vergelijking voor de verdelingscoëfficiënt voor arsenaat worden afgeleid:

$$\log (K_d) = -3,2 - 0,8 * \log (\text{C-Pan}) + \log (\text{Fe-ox} + \text{Al-ox}) \quad (14)$$

$$(R^2 = 0,80, N=24)$$

waarbij $K_d = \text{m}^3/\text{kg}$ grond, C-Pan = concentratie anorganisch fosfor (fosfaat) in mol/m^3 in de bodemoplossing en Fe-ox en Al-ox beide in mmol/kg grond

Conclusies

Onder geoxideerde omstandigheden wordt de concentratie van arseen bepaald door de adsorptie van arsenaat aan ijzer- en aluminium(hydr)oxiden. Fosfaat concurreert met arsenaat om de beschikbare adsorptieplaatsen. Er is een vergelijking afgeleid (14) die met deze factoren rekening houdt. Onder gereduceerde omstandigheden zullen ijzer(hydr)oxides reduceren waardoor de adsorptiecapaciteit voor arseen afneemt zodat de concentratie arseen in oplossing zal stijgen. Daarnaast zal arsenaat omgezet worden in arseniet.

3 Ecotoxicologie van chroom en arseen

3.1 Chroom

De oxidatietoestand van chroom is bepalend voor de toxiciteit ervan. In Cr(VI)-vorm, hoofdzakelijk als (di)chromaten, is chroom goed wateroplosbaar en kan gemakkelijk biologische membranen penetreren en toxische en mutagene effecten in weefsels teweegbrengen door hun sterk oxidatieve werking. Daarentegen zijn Cr(III)-verbindingen nauwelijks in staat om door biologische membranen heen te dringen, worden slecht geabsorbeerd door de darmwand en zijn niet genotoxisch. In vivo is Cr(VI) daarom toxischer voor terrestrische en aquatische organismen dan Cr(III).

In de bodem komt Cr(VI) nauwelijks of niet voor in aanwezigheid van anorganische elektron-donoren zoals Fe^{2+} en S^{2-} die Cr(VI) reduceren tot Cr(III). Bodemmicro-organismen en bodemfauna spelen een rol bij het reductieproces in de bodem. Regenwormen, bijvoorbeeld, bezitten het vermogen om Cr(VI) te reduceren tot Cr(III), waarbij mogelijk symbionten actief zijn (Arillo & Melodia, 1991). Plasmide-gebonden resistentie voor Cr(VI) komt voor in bacteriën in water, bodem en sediment. Het resistentiemechanisme berust grotendeels op de bioreductie van Cr(VI) naar Cr(III).

In de bodem van de vloeivelden mag, gezien de huidige neutrale pH, verwacht worden dat chroom voorkomt als Cr(III) in de vorm van precipitaten van oxiden en hydroxiden of gebonden in de bodem-organische stof (zie hoofdstuk 2). Hoewel de trivalente vorm als de stabiele evenwichtsvorm van chroom in bodem en water wordt beschouwd is het mogelijk dat oplosbare Cr(III)-complexen, zoals met citraat, oxidatie ondergaan als ze in contact komen met mangaandioxide waarbij Cr(VI) wordt teruggevormd. Hierover is weinig bekend.

Chroom is niet essentieel en weinig toxisch voor planten. Het is slecht opneembaar voor plantenwortels, zodat de risico's van toxiciteit en doorgifte in voedselketens gering zijn vergeleken met metalen als cadmium en lood. Het risico van ophoping in de strooisellaag van de bodem door recirculatie via opname door bomen en bladval, is voor chroom gering. Het risico kan echter op langere termijn veranderen naarmate de huidige neutrale pH van de bodem verandert. Bij gebiedsinrichting met natuurfunctie als doel kan toename in bodemverzuring optreden. Deze mogelijkheid is vooral reëel aangezien de bodem van de vloeivelden bestaat uit een slecht gebufferde kalkarme zandgrond.

Als sporenelement is Cr een essentiële component in de voeding van dieren waar het een rol speelt in het glucose- en mogelijk ook het vet-metabolisme. Evenals voor planten is chroom weinig beschikbaar voor opname door dieren vergeleken met bijvoorbeeld cadmium. Dit wordt geïllustreerd door de concentratieverhoudingen in een voedselketen, zoals weergegeven voor de keten bodem-regenworm-mol in tabel 7.

Tabel 7 Concentratieverhoudingen van enkele elementen in regenwormen, mollen en bodem

| Element | Wormen/grond | Mollenlever/wormen | Mollennieren/wormen |
|---------|--------------|--------------------|---------------------|
| As | 0,4 | <0,6 | <0,6 |
| Cd | 30 | 5 | 13 |
| Cr | 0,5 | 0,1 | 0,1 |

In met zuiveringsslib belaste bodem blijkt in het algemeen dat het gehalte van chroom in regenwormen geen verband houdt met het gehalte in de bodem. Dit wijst op het voorkomen van chroom in een biologisch niet-beschikbare vorm. Aquatische wormen *Tubifex* sp. hebben een overeenkomstig beperkte capaciteit om chroom uit sediment te accumuleren. De toxiciteit van Cr(III) is gering. In proeven met grond waaraan chroom-houdend afvalslib van leerlooierijen was toegevoegd zijn pas bij hoge gehalten van 1000 mg/kg negatieve effecten op regenwormen waargenomen. In proeven met regenwormen in organisch grondsubstraat waaraan Cr(III) als zout was toegevoegd was sprake van 50% reductie van de reproductie bij gehalten in de grond van 155 tot 250 mg/kg (Abbasi & Soni, 1983; van Gestel, 1993). Opgenomen chroom kan door regenwormen volledig worden uitgescheiden.

Zoogdieren hebben weinig last van Cr(III). *Cavia*'s die gedurende 21 weken voedsel met 50 mg/kg kregen vertoonden geen nadelige effecten (Preston et al., 1976). Cr(VI) verbindingen zijn veel toxischer. De darmopname is laag, voor Cr(VI) 2-10% van de dosis tegenover 0,5-3% voor anorganische verbindingen. De LD50 voor Cr(III) in muizen is 260 mg/kg lichaamsgewicht, doch slechts 5 mg/kg lichaamsgewicht voor Cr(VI) (Steven et al., 1976). Eenden kunnen als kuikenstadium gevoelig zijn voor Cr(III). Jonge eenden die gedurende 10 weken gevoerd werden met 10 mg CrK(SO₄)₂.12H₂O per kg voer vertoonden een verminderde groei en kans op overleving. Een dergelijk potentieel nadelig effect op watervogels dient nader te worden onderzocht als risicofactor in de omzetting van de vloeivelden in nat bos.

Tabel 8 Toxiciteit van chroom voor de gevoeligste soorten in taxonomische groepen van potentiële voedselorganismen voor de wilde fauna

| Taxonomische groep | Gevoeligste | LOAEL soort | Parameter | Referentie |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------------|
| Zoetwater invertebraten | <i>Daphnia magna</i> | 10 µg Cr(VI) l-l | fecunditeit | Eisler, 1986 |
| Vissen | <i>Salmo gairdneri</i> | 44 µg Cr(III) l-l | fecunditeit | Eisler, 1986 |
| Zoetwater planten | <i>Lemna paucicostata</i> | 16 µg Cr(VI) l-l | groei | EIFAC, 1983 |
| | | 500 µg Cr(VI) l-l | groei | EIFAC, 1983; Eisler, 1986 |
| Terrestrische planten | <i>Hordeum vulgare</i> | 1000 mg Cr(III) kg ⁻¹ | groei | Outridge & Noller, 1991 |
| Terrestrische Invertebraten | <i>Eisenia andrei</i> | 100 mg Cr(III) kg ⁻¹ | fecunditeit | Steven et al., 1976 |

De fecunditeit van watervlooien *Daphnia magna* wordt gereduceerd bij een gehalte van 44 µg/l voor Cr(III) en van 10 µg/l voor Cr(VI). *Daphnia*'s die algen te eten kregen die waren blootgesteld geweest aan 10 mg Cr(VI)/l vertoonden een drastische reductie in fecunditeit en groei bij 10 mg/l (Gorbi and Corradi, 1993). Bij zoetwatervissen kunnen gehalten van Cr(VI) in water van 20 µg/l leiden tot een verminderde groei. Voor een risicoschatting is het nodig om te weten wat er aan gehalten van en Cr(VI) in water verwacht mag worden bij het onder water zetten van de vloeivelden zonder sanering. De pH is daarbij van belang. Een samenvatting van

de subletale toxiciteitsgegevens voor de meest gevoelige soort die in vijf taxonomische groepen is gerapporteerd, is weergegeven in tabel 8.

3.2 Arseen

In het algemeen zijn anorganische arseenverbindingen toxischer dan organische en zijn As(III)-vormen toxischer dan As(V)-vormen. Onder aërobe condities komt arseen in de bodem voornamelijk voor als As(V), vooral in de vorm van H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, HAsO_2 en AsO_4^{-3} . As(III) wordt in aërobe bodem tot As(V) geoxideerd onder invloed van de katalytische werking van in de bodem aanwezige mangaanoxiden. Onder anaërobe omstandigheden overheersen de corresponderende trivalente vormen, en arseensulfiden (AsS^{2-}) in het geval de bodem zwavel bevat. Anorganisch arseen is mobieler dan organisch arseen en daardoor problematischer voor vervuiling van oppervlaktewater en grondwater. Bodemmicroorganismen kunnen arseen omzetten tot vluchtige arsine (As^{-3})verbindingen. De halfwaardetijd van arseen in de bodem wordt geschat op 6,5 jaar voor arseentrioxide tot 16 jaar voor loodarsenaat.

In de bodem wordt arseen sterk geadsorbeerd aan ijzer(III)hydroxide en aluminiumhydroxide en aan vrije aluminiumgroepen van kleimineralen. De adsorptie is sterk pH-afhankelijk en maximaal tussen pH 5 en 7. Het adsorptiegedrag van arseen in de bodem concurreert met dat van fosfaat. In fosfaatrijke grond ($3 \text{ g/m}^3 \text{ P}$) is de adsorptie van arseen geringer doordat het aan humuszuren gebonden arseen door fosfaat wordt verdrongen. Arsenaten worden in de bodem met een lage pH en laag fosfaatgehalte sterk gebonden aan humusmateriaal. De adsorptiecapaciteit van grond voor arsenaat neemt af in de volgorde: kleigrond > kalkhoudende veengrond > zure bruine bosgrond > podzolgrond > zandgrond.

Er bestaat geen aantoonbare relatie tussen het arseengehalte in planten en het gehalte in de bodem. Arsenaat wordt drie tot vier keer beter opgenomen dan arseniet. De opname van arsenaat door planten wordt sterk geremd in aanwezigheid van fosfaat. Nadelige effecten op vegetatie treden op bij gehalten in de bodem van 3 tot 30 mg/l wateroplosbaar As ofwel 25 tot 85 mg/kg grond.

Het is onduidelijk of arseen wel of geen essentieel element is voor dieren, hoewel lage concentraties ($<0,05 \text{ mg/kg As}$) in het voedsel een gunstig effect schijnt te hebben. De toxiciteit van arseen hangt af van de chemische vorm en oxidatie toestand. In het algemeen is As(III) toxischer dan As(V). De toxiciteit van arseenverbindingen neemt af in de volgorde: arsinen > anorganische arsenieten > organische trivalente verbindingen (arseenoxiden) > anorganische arsenaten > organische pentavalente verbindingen > arsoniumverbindingen > elementair arseen. De toxiciteit houdt mede verband met de wateroplosbaarheid. Het onoplosbare elementair arseen is weinig toxisch, terwijl het goed oplosbare arseentrioxide sterk toxisch is. De orale LD50 voor dieren ligt tussen 10 en 300 mg/kg As lichaamsgewicht voor anorganisch arseen. Voor goed wateroplosbare verbindingen ligt de LD50 lager. Arseen toegevoegd in de vorm van kaliumarsenaat aan een organisch bodemsubstraat in concentraties van 75 mg/kg droge stof (ds) gaf

verminderde groei en reproductie in de blootgestelde populatie te zien (Fischer & Koszorus, 1992). De wormen vertoonden een significante opname van As tot 900 mg/kg ds lichaamsgewicht, overeenkomend met een accumulatiefactor van groter dan 10, mede door een gering eliminatievermogen. Dit zou kunnen betekenen dat aan As blootgestelde regenwormen een risico voor predatoren zouden kunnen vormen. Echter de biologische beschikbaarheid van arseen onder veldomstandigheden is sterk afwijkend van laboratoriumomstandigheden waar sprake is van toevoeging van arseenzouten. In verontreinigde gebieden met As-gehalten tot 33 mg/kg ds varieerde de accumulatiefactor tussen 0,02 en 0,5, met een maximaal gemeten gehalte in wormen van 10 mg/kg ds (Beyer & Cromartie, 1987).

In proeven met ratten zijn subacute effecten gevonden bij gehalten van 40 mg/l As in drinkwater. De letale orale dosis van arseentrioxide voor de mens bedraagt 0,8-2,3 mg/kg As lichaamsgewicht. Lood en cadmium kunnen de toxiciteit van arseniet versterken. Hiermee moeten we rekening houden omdat in de vloeivelden ook lood en cadmium plaatselijk in verhoogde gehalten voorkomen. Bij chronische blootstelling aan subletale niveaus kunnen dieren een tolerantie voor arseen ontwikkelen.

Natriumarseniet wordt toegepast als herbicide in zoetwater. Echter, concentraties van meer dan 2 mg/l As(III) kan nadelige effecten op vissen hebben. Voor Cr(VI) kan dat al het geval zijn bij 100 µg/l (Wepener et al., 1992). Veel zoetwaterbiota worden nadelig beïnvloed bij gehalten van As(III), As(V) of organoarseenverbindingen bij gehalten in water van minder dan 100 µg/l, zoals groeiremming bij algen en sterfte van amfibieën, amfipoden en gastropoden. Arseenvergiftiging van zoogdieren heeft vaak betrekking op de opname van arseen in een wateroplosbare trivalente vorm, zoals trioxide of arseniet.

3.3 Conclusies

De verontreiniging in de bodem van de vloeivelden is waarschijnlijk relatief weinig toxisch voor boomaanplanten maar kan wel nadelige effecten uitoefenen op ecologisch relevante dierlijke organismen die belangrijke sleutelfuncties vervullen in het mineralisatieproces van organische stof en in voedselketens van ecosystemen. Een nadere risicoanalyse te verrichten aan de lagere trofische niveaus, daarbij mede de kans op secundaire voedselketeneffecten in aanmerking nemend, is daarom relevant. Regenwormen zijn geschikte toetsorganismen doordat ze op de meest directe wijze worden blootgesteld aan de beschikbare fractie van de verontreiniging in de waterfase van de bodem.

4 Verkennend veld- en laboratoriumonderzoek

Om een indruk te krijgen van de lokatie en enkele veldgegevens te verzamelen is een veldbezoek gebracht aan de vloeivelden. Tevens zijn monsters genomen voor chemische analyse en voor een verkennend toxiciteitsonderzoek.

4.1 Bodem- en veldkenmerken

De bodem van de vloeivelden is een fijne zandgrond met een laag organisch stofgehalte. De pH van de bodem ligt rondom 6, uit een in het veld uitgevoerd titratie-experiment met zuur bleek dat in de bodem geen kalk aanwezig is. De bodem is daarom gevoelig voor verzuring. Bij de inlaat van het vloeiwaterv is de concentratie organisch stof duidelijk hoger dan in de rest van de vloeivelden, de organische stof ziet er veenachtig uit. Twee meter van het inlaatpunt is tot 1,2 m - mv. geboord; hierbij waren leemlaagjes en schijngrondwaterspiegels te onderkennen. Op 1,2 m - mv. bevindt zich een ijzeroerlaag. De gemiddelde grondwaterstand ligt tussen de 2 en 2,5 meter - mv. Het gebied ligt hoog t.o.v. de rest van de omgeving.

In twee velden zijn enige bodemmonsters genomen voor analyses van het organischstofgehalte (bepaald als gloeiverlies) en gehalten aan oxalaat-extraheerbaar aluminium, ijzer en fosfaat in het laboratorium. Monsters zijn genomen in de velden 35 en 40 (zie rapport Heidemij advies, 1995). De resultaten van de analyses zijn opgenomen in aanhangsel 2.

Uit de analyses blijkt dat het organischstofgehalte van de bodem het hoogst is bij de inlaatpunten van het vloeiwaterv. Het organischstofgehalte neemt af met de afstand tot het inlaatpunt. Verder dan 20 m van het inlaatpunt ligt het organischstofgehalte in de bovenste 10 cm onder de 10%. Het organischstofgehalte neemt sterk af met de diepte. De organische stof in de bodem is dus voor een groot deel afkomstig uit het vloeiwaterv. Ook het gehalte oxalaat-extraheerbaar ijzer neemt sterk toe in de richting van het inlaatpunt en moet voor een deel afkomstig zijn uit het vloeiwaterv. Voor oxalaat-extraheerbaar aluminium geldt dit niet.

Uit de oxalaat-extraheerbare gehalten Al, Fe en P zijn de fosfaatconcentraties in het bodemvocht geschat met onderstaande formule (Schoumans, 1994):

$$3c_{pO_4} = \frac{6a\left(\frac{P_{ox}}{Al_{ox} + Fe_{ox}}\right)}{K\left(1 - 6a\left(\frac{P_{ox}}{Al_{ox} + Fe_{ox}}\right)\right)} \quad (15)$$

met:

- c_{PO_4} = concentratie PO_4 in oplossing (mg/l)
 P_{ox} = oxalaat-extraheerbaar P (mg/kg)
 Al_{ox} = oxalaat-extraheerbaar Al (mg/kg)
 Fe_{ox} = oxalaat-extraheerbaar Fe (mg/kg)
 K = adsorptieconstante
 A = fractie desorbeerbaar fosfaat

Voor a is een waarde van 0,25 aangenomen wat betekent dat 25% van het gebonden fosfaat desorbeerbaar is (weer in oplossing kan komen) de overige 75% is dan irreversibel gebonden. Voor bovengronden is dit een reële aanname, voor de ondergrond (dieper dan de bouwvoor) ligt de waarde voor a mogelijk iets lager (Schoumans, mondelinge mededeling, 1996) wat betekent dat de concentraties in de ondergrond iets overschat zullen zijn. De berekende concentraties staan vermeld in aanhangsel De concentraties fosfaat in de bovengrond zijn erg hoog en uitspoeling van fosfaat is daarmee een potentieel risico bij vernatting.

4.2 Experimenteel onderzoek naar de toxiciteit voor regenwormen

Ter verkrijging van een indicatie van de mogelijke toxiciteit van de bodem in de Zandleij voor regenwormen is een laboratoriumproef uitgevoerd naar het effect op de fecunditeit, uitgedrukt in coconproductie, van regenwormen. De monsters zijn genomen in veld ... bij het inlaatpunt en op een afstand van 10, 20, 30, 40 en 50 m van het inlaatpunt. De monsters zijn genomen van de bovenste 20 cm van de grond. De voorlopige resultaten zijn weergegeven in figuur 1 als functie van de afstand tot het inlaatpunt van een van de vloeivelden.

Bijlage 1 geeft de gemeten gehalten van Cr en As en enkele andere metalen in deze monsters. Het blijkt dat grond die afkomstig is binnen een straal van 30 m vanaf het inlaatpunt een ernstige reductie van de reproductiecapaciteit van regenwormen teweeg kan brengen. Deze grond kan derhalve als ernstig toxisch voor deze bodemorganismen worden beschouwd. De concentraties van de gemeten elementen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, zie bijlage 1) liggen alle boven de streefwaarde. Alleen de concentratie van chroom ligt boven de interventiewaarde. Een mogelijk causaal verband met een of meer elementen in de aanwezige verontreiniging van het vloeiveld dient in nader onderzoek te worden vastgesteld.

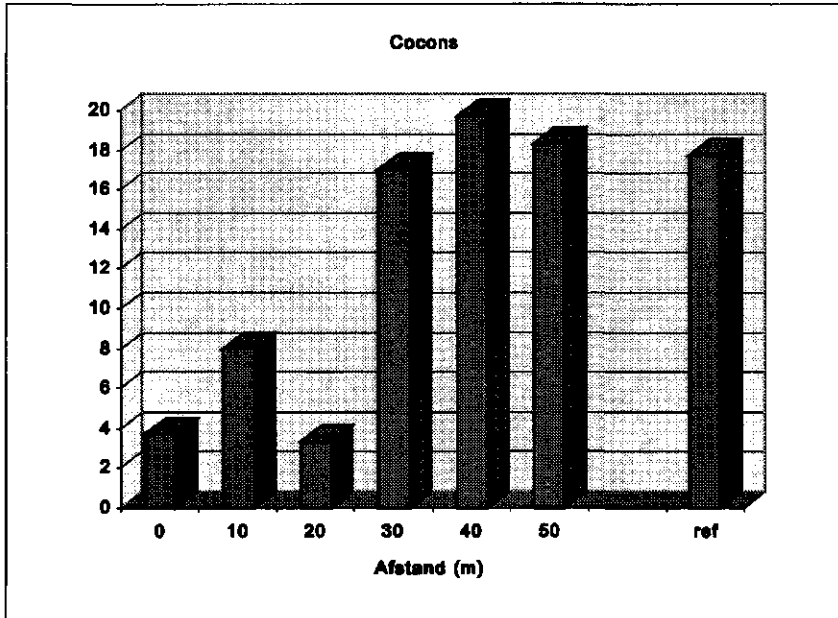


Fig. 1 Gemiddelde coconproductie van regenwormen die blootgesteld werden aan grond afkomstig van een vloeiveld in de Zandleij, Tilburg, in relatie tot de afstand tot het inlaatpunt.

5 Huidige risico's en risico's bij veranderd landgebruik

5.1 Chroom

Verspreidingsrisico's

Het chroom in de bodem van de vloeivelden is voor het overgrote deel aanwezig als Cr(III) en gebonden in humaten en chroom(hydr)oxides. In deze vorm is het chroom onder de huidige omstandigheden weinig mobiel. Bij de huidige pH van ongeveer 6 ligt de concentratie chroom in de bodemoplossing berekend met het door Brill (1996) afgeleide oplosbaarheidsproduct voor Cr(OH)₃ (kristallijn) tussen de 10⁻¹² en 10⁻⁹ mol/l (0,05 - 50 ppb). Bij deze lage concentraties is de kans op verspreiding verwaarloosbaar klein. Bij verandering van het gebruik van de vloeivelden moet rekening gehouden worden met een verandering van omgevingsfactoren welke het gedrag van chroom bepalen. Bij bebossing van de vloeivelden moet rekening gehouden worden met een verzuring van de bodem en een verandering van organisch materiaal in de bodem en bodemoplossing. Wanneer de pH daalt naar een waarde van 3,5 neemt de concentratie in oplossing, wanneer deze in evenwicht zou zijn met een chroom(hydr)oxide, sterk toe. De concentratie ligt dan tussen de 3.10⁻⁵ en 0,03 mol/l (1,6-1600 ppm). Deze waarden moeten als een maximum gezien worden omdat naar verwachting in analogie met aluminium de oplossing vaak onderverzadigd zal zijn ten opzichte van het oplosbaarheidsproduct van het hydroxide. Daarnaast zal door de verlaging van de pH de adsorptie van chroom door organische stof waarschijnlijk afnemen. De mate waarin de kans op verspreiding toeneemt hangt af van de mate van verzuring en tot op welke diepte de bodem verzuurt. De kans op neerwaartse verspreiding neemt toe. De kans dat chroom verspreid in het grondwater is niet groot omdat door de hogere pH van het grondwater chroom weer zal neerslaan. De mate van verzuring hangt o.a. af van de buffercapaciteit van de bodem en met welke soort bomen beplant wordt.

Ecotoxicologische risico's

Uit literatuuronderzoek (zie hoofdstuk 3) worden geen grote ecotoxicologisch risico's verwacht indien al het chroom als Cr(III) aanwezig is in de bodem. Deze verwachting is gebaseerd op de geringe biologische beschikbaarheid (chroom gebonden als chroom(hydr)oxide) en de slechte opneembaarheid van Cr(III) door bodemfauna en planten. Daarnaast is de kans op doorgifte in voedselketens zeer klein. Ondanks de geringe ecotoxicologische risico's van Cr(III) wordt in de sterk verontreinigde delen van de vloeivelden (het oppervlak binnen een afstand van 30 m van een voormalige inlaatplek) een duidelijk ecotoxicologisch effect waargenomen. De coconproductie van wormen is bij deze hoge gehalten chroom sterk verlaagd (zie hoofdstuk 2). Het is uit het uitgevoerde experiment niet mogelijk om met zekerheid dit effect aan de verhoogde chroomgehalten toe te wijzen. In de sterk verontreinigde delen zijn ook verhoogde gehalten arseen, koper en lood gemeten. Mengseltoxiciteit (combinatietoxiciteit) speelt mogelijk een rol. Een mogelijke verklaring van het waargenomen toxicologische effect is de oxidatie van Cr(III) naar het veel toxischer Cr(VI). Aan het oppervlak van mangaanoxiden kan Cr(III) omgezet worden tot Cr(VI) (zie hoofdstuk 4). Indien zeer hoge chroomgehalten aanwezig zijn zoals hier

het geval is hoeft hiervan maar een zeer klein deel omgezet te worden in Cr(VI) om toxische effecten te krijgen. Daarnaast wordt Cr(VI) echter weer gereduceerd tot Cr(III) onder invloed van organische stof. De hoeveelheid Cr(VI) wordt bepaald door de snelheid van beide processen. De oxidatiesnelheid van Cr(III) tot Cr(VI) is afhankelijk van het mangaanoxide-gehalte in de bodem en van de pH. Hoge gehalten aan mangaanoxiden zullen de concentratie Cr(VI) verhogen. Gehaltes aan mangaanoxiden zijn tot nu toe niet gemeten op deze locatie. Een hoge pH verhoogt de snelheid van oxidatie doordat bij hoge pH chroom het mangaanoxide-oppervlak makkelijker kan bereiken dan bij lage pH-waarden. Uitwisselbare Cr(VI)-gehalten in de bodem kunnen gemeten worden door een specifieke extractie (zie hoofdstuk 2). Een gecombineerd experiment, waarin zowel het ecotoxicologisch effect bepaald wordt (bijvoorbeeld met regenwormen) en extraheerbare Cr(VI)-gehalten en gehalten mangaanoxiden worden bepaald, zou hier meer inzicht in kunnen geven.

5.2 Arseen

Verspreidingsrisico's

Arseen is in de bovengrond aanwezig in de geoxideerde staat als As(V) in de vorm van arsenaten. Arsenaten worden net als fosfaten sterk gebonden door Fe- en Al-hydroxiden. Fosfaat en arsenaat concurreren om de beschikbare plaatsen. Door Brill (1996) is een vergelijking afgeleid (vergelijking 14) voor de adsorptie van arsenaat aan Fe en Al waarin rekening is gehouden met deze competitie. Wanneer deze formule gebruikt wordt voor het berekenen van de verdelings coëfficiënt (K_d) volgt een waarde van tussen de 0,3 en 1. Bij een verontreiniging met een gehalte van 35 mg/kg geeft dit een concentratie in oplossing van 35-100 ppb. Deze concentraties geven geen aanleiding tot verspreiding. Bij bevoeiing van de velden zal de bovengrond aanzienlijk natter worden. De manier van de toediening van het effluent zal een grote invloed hebben op de zuurstofrijkheid van de bovengrond. Wanneer eens in de zoveel tijd het gebied bevoeid wordt met een groot volume water zal gedurende enige dagen de bodem onder water staan; dit blijkt uit een onderzoek van Beek e.a. uit 1977 naar het gedrag van fosfaat in de vloeivelden. Wordt het water continu ingelaten en goed verspreid over het gehele oppervlak dan zal naar schatting met een toediening van 50 mm/dag de helft van het poriënvolume gevuld zijn met water (bodemkundig en hydrologisch onderzoek Heidemij, 1993). In het eerste geval zal er gedurende het onder-water-staan anaërobie optreden en zullen de ijzer(hydr)oxiden waaraan het arseen gebonden is, gereduceerd worden waarbij het gebonden arseen vrij komt in oplossing. Bovendien kan arsenaat dan gereduceerd worden tot het giftiger arseniet. Of er substantiële reductie op zal treden wanneer het water continu aangevoerd wordt, is nog niet duidelijk. De schatting dat het poriënvolume voor de helft is gevuld met lucht is wel een maximum. Bij deze schatting is namelijk uitgegaan van een constant debiet dat volledig gelijkmatig over het hele oppervlak verdeeld wordt. Dit lijkt bij een bestemming als bos niet een erg reële inschatting. Waarschijnlijk zal het water op een aantal punten ingelaten worden. Bij deze inlaatpunten ontstaat waarschijnlijk wel verzadiging met water en daarmee ijzerreductie. Wanneer voor de optie van een 'nat bos' wordt gekozen, is een nader hydrologisch onderzoek waarbij met simulatiemodellen de grondwaterstand en de aëratietoestand van de bodem gesimuleerd worden noodzakelijk.

Ecotoxicologische risico's

Door het hoge Fe- en Al-gehalte wordt het in de bodem aanwezige arsenaat sterk gebonden. Hierdoor is het slecht beschikbaar voor opname door planten en bodemfauna. Het ecotoxicologisch risico is daardoor klein. Belangrijk is dat het Fe- en Al-gehalte in de bodem niet afneemt. Ook de omzetting van arsenaat naar arseniet moet voorkomen worden. Daarom moeten de omstandigheden voor oxidatie gunstig gehouden worden, dat wil zeggen een niet te verzadigd systeem en een niet te lage pH, omdat deze remmend werken op de oxidatie van As(III).

Fosfaat

In verband met het gedrag van arseen is ook het oxalaat extraheerbaar fosfaat bepaald. Uit deze gehalten en de gehalten Fe en Al kan de fosfaatconcentratie geschat worden. De schattingen voor de concentraties fosfaat zijn zeer hoog in de bovenste 30 cm voor het hele areaal namelijk tien maal hoger dan de norm voor oppervlaktewater ($0,15 \text{ mg P.l}^{-1}$). Dicht bij de inlaat zijn de concentraties tot 75 cm diepte boven deze norm. Wanneer gekozen wordt voor de optie van een nat bos zal er zeer veel fosfaat uitspoelen. Omdat het drainagewater vnl naar de beek de Zandleij afgevoerd wordt zal deze beek zwaar met fosfaat belast worden.

5.3 Conclusies en aanbevelingen voor nader onderzoek

Chroom

Chroom vertoont een complex chemisch gedrag. De processen welke de oxidatietoestand en de concentratie van chroom in het bodemvocht bepalen zijn niet te kwantificeren. Uit de literatuur blijkt dat kleine veranderingen in de bodemsamenstelling verstrekende gevolgen voor het gedrag van chroom kunnen hebben.

In het algemeen kan gesteld worden dat bij organische stof rijke bodems het leeuwendeel van het chroom in organische (humaat) chroom(III)-complexen in de vaste stof ligt opgeslagen en niet beschikbaar is voor planten of andere organismen. Indien echter een hoog mangaanoxide-gehalte in de grond aanwezig is, zal vooral bij hogere pH waarden (> 6) Cr(VI) gevormd worden. Over mangaanoxide-gehalten in de bodem van de vloeivelden is niets bekend, de pH van de bodem is ongeveer 6. Experimenten zullen moeten uitwijzen of een gedeelte van het chroom in de Cr(VI)-vorm aanwezig is. Verder zal ook de invloed van de pH en van het organischstofgehalte op de concentratie en oxidatietoestand van chroom onderzocht moeten worden, dit om uitspraken te kunnen doen over de risico's van de chroomverontreiniging van een veranderd landgebruik.

In de huidige situatie is de kans op verspreiding nihil. Bij bebossing moet de mate van verzuring ingeschat worden om de kans op verspreiding te kunnen beoordelen. Dit kan gedaan worden aan de hand van modelsimulaties en de bepaling van enkele bodemeigenschappen.

Het ecotoxicologische risico van chroom verdient nadere aandacht. Uit proeven met regenwormen blijkt een duidelijk toxisch effect op te treden in de bodem binnen een

straal van 30 m van een voormalige inlaatplek. Mogelijk is een deel van het chroom aanwezig in de zeer toxische Cr(VI) vorm. Een ecotoxicologisch onderzoek gecombineerd met chemische analyses van Cr en enkele bodemeigenschappen welke een grote invloed hebben op de chemische vorm van chroom zal de oorzaak van de toxiciteit verhelderen. Deze kennis is nodig om in de toekomst omstandigheden te creëren waarmee de risico's van de chroomverontreiniging tot een minimum beperkt worden.

Het is van belang kennis te krijgen over de biologische beschikbaarheid van chroom en arseen in de vloeivelden. Fytotoxiciteitstoetsen en regenwormen-bioassays kunnen hier inzicht in geven. De resultaten van het uitgevoerde toxiciteitsexperiment wijst op een hoge giftigheid van de grond in de vloeivelden voor regenwormen, afhankelijk van de verontreinigingsgraad van de bodem. Op grond van de aanwezige gehalten van chroom kunnen op grond van literatuurgegevens inderdaad toxische effecten worden verwacht. Echter naast chroom en arseen kunnen mogelijk ook andere aanwezige stoffen zoals bijvoorbeeld koper bijdragen (mengseltoxiciteit of combinatietoxiciteit).

Naar aanleiding van de verkregen indicatie van de toxiciteit van de bodem voor regenwormen wordt aanbevolen om een bioassay- en veldonderzoek uit te voeren naar de toxiciteit van de vloeivelden voor regenwormen en de oorzaken daarvan. Een dergelijk onderzoek houdt in het uitvoeren van laboratorium-bioassays die betrekking hebben op individu-parameters zoals groei, overleving en reproductie, in combinatie met een veldonderzoek waarin individu-effecten worden gevalideerd in termen van effecten op populatiedichtheden en soortensamenstelling onder veldomstandigheden. Eventueel kan het veldonderzoek worden uitgebreid met onderzoek aan predatoren, zoals mollen, die van regenwormen leven.

Toxicologisch en biologisch beschikbaarheidsonderzoek is van belang ter onderbouwing van de beoordeling van de saneringsurgentie voor het gebied. Voortgezet onderzoek middels de uitvoering van bioassays en veldbemonstering van aanwezige populaties kan een concrete bijdrage leveren in de beoordeling van het risicogebied, de aard van de toxische verontreiniging en de te nemen maatregelen in het kader van beheersplannen voor het gebied.

Arseen

Onder de huidige omstandigheden is arseen in de bodem aanwezig in de arsenaat-vorm. Bij vernatting kan arseen gemobiliseerd worden als gevolg van ijzerreductie; daarnaast wordt arsenaat gereduceerd tot het toxischer arseniet. Een nat bos lijkt daarom, en ook gezien de uitspoeling van fosfaat, een niet zo voor de hand liggende optie. Wanneer er een sterke voorkeur is voor nat bos zal een gedegen hydrologisch onderzoek uitgevoerd moeten worden om de aëratie van de bodem te bepalen. Verder verdient het aanbeveling experimenteel de reductie van ijzer en het daarbij vrijkomen van arseen te onderzoeken.

Literatuur

Abbasi, S.A. & R. Soni 1983. Stress-induced enhancement of reproduction in earthworm *Octochaetus pattoni* exposed to chromium(VI) and mercuri(II): Implications in environmental management. *Int. J. Envir. Stud.*: 22: 43-48.

Arillo, A. & F. Melodia, 1991. Reduction of hexavalent chromium by the earthworm *Eisenia foetida* (Savigny). *Ecotox. Env. Saf.* 21: 92-100.

Baes, C.F. & R.E. Mesmer, 1976. *The hydrolysis of cations*. Wiley Interscience, New York.

Bartlett, R.J. & J.M. Kimble, 1976. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *J. Environ. Qual.*, 5: 379-383.

Bartlett, R.J. & J.M. Kimble, 1976. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.* 5: 383-386.

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

Benson, R.R., 1953. Effect of season, phosphate and acidity on plant growth in arsenic toxic soils. *Soil. Sci.* 76: 215-224.

Beyer, W.N. & E.J. Cromartie, 1987. A survey of Pb, Zn, Cd, Cr, As, and Se in earthworms and soil from diverse sites. *Environ. Monit. Assessm.* 8: 27-36.

Bolt, G.H. & M.G.M. Bruggenwert (ed.), 1978. *Soil chemistry, A. Basic elements*. Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam, 281 p.

Bril, J. & L. Postma, 1993. A management model to asses the extent of movement of chemicals through soils. In: G.R.B. ter Meulen (Ed.), *Chemical time bombs, Proc. Eur. State-of-the-art conference on delayed effects of chemicals in soils and sediments, Veldhoven 2-5 September 1992*, Stichting mondiaal alternatief, Hoofddorp, Netherlands, pp. 181-194.

Cifuentes, F.R., W.C. Lindemann & L.L. Barton, 1996. Chromium sorption and reduction in soil with implications to bioremediation. *Soil Science* 161, 4: 233-241

Driel, W. van & K.W. Smilde, 1981. Heavy metal contents of Dutch arable soils. *Landwirtsch. Forsch. Sonderh.* 38: 305-313

Eary, L.E & D. Rai, 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with Manganese Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 21: 1187-1193.

- EIFAC, 1983. *Water quality criteria for European freshwater fish: Report on chromium and freshwater fish*. Tech. Paper no 43, FAO, Rome.
- Eisler, R., 1986. *Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review*. US Fish Wildlife Serv. Biol. rep. 85,1.6.
- Elkhatib, E.A. & M.L. Berrow, 1982. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1025-1030
- EPA, 1980. *Ambient water quality criteria for chromium*. USEPA 440/5-80-035.
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67, 55-71.
- Ferguson, J.F., Gavis, J., 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6: 1259-1274.
- Fischer, E. & L. Koszorus, 1992. Sublethal effects, accumulation capacities and elimination rates of As, Hg and Se in the manure worm, *Eisenia fetida* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Pedobiologia* 36: 172-178.
- Frost, R.R., & R.A. Griffin, 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 41: 53-57.
- Gestel, C.A.M. van, et al., 1993. Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). *Science Total Environ. Suppl. part. 1*: 585-597.
- Goldberg, S. & R.A. Glaubig, 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil - Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1297-1300.
- Gorbi, G. & M.G. Corradi, 1993. Chromium toxicity on two linked trophic levels: I. Effects of contaminated algae on *Daphnia magna*. *Ecotox. Envir. Saf.* 25: 64-71.
- Grove, J.H. & B.G. Ellis, 1980. Extractable Chromium as related to soil pH and applied Chromium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 238-242
- Jacobs, L.W., J.K. Syers & D.R. Keeney, 1970. Arsenic sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 750-754.
- James, B.R. & R.J. Bartlett, 1983. Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. *J. Environ. Qual.* 12: 169-172.
- James, B.R. & R.J. Bartlett, 1983 Behavior of chromium in soils: VI. Interaction between oxidation-reduction and organic complexation. *J. Environ. Qual.* 12: 173-176.

- James, B.R. & R.J. Bartlett, 1983. Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *J. Environ. Qual.* 12: 177-181.
- Johnson, C.A. & A.G. Xyla, 1991. The oxidation of Chromium(III) to Chromium(VI) on the surface of manganite (MnOOH). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 2861-2866
- Johnson, D.L., 1972. Bacterial reduction of arsenate in sea water. *Nature* 240: 44-45.
- Kerdijk, H.N. et al, 1983. *Zware metalen in aquatische systemen (ZMAS). Geochemisch en biologisch onderzoek in Rijn en Maas en de daardoor gevoedde bekkens.* Bijlage 1 & 2: Geochemische inventarisatie en processen. Waterloopkundig Laboratorium, WL-rapport M 1468.
- Kerdijk, H.N. et al., 1984, In: *Grootschalige Locatie voor de berging van baggerspecie uit het Benedenrivieren gebied.* Bijlage 6: Verspreidingsprocessen. Rijkswaterstaat, Gemeente Rotterdam en Openbaar Lichaam Rijnmond.
- Lexmond, Th.M. & Th. Edelman, 1987. *Huidige achtergrondwaarden van het gehalte aan een aantal metalen en arseen in de grond.* In: Handboek voor Milieubeheer, deel IV. Bodembescherming.
- Livesey, N.T. & P.M. Huang, 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science* 131: 88-94
- McGrath, S.P. & S. Smith, 1990. Chromium and nickel. In: *Heavy Metals in Soils.* B.J. Alloway (ed.): Blackie Publ., Glasgow and London, p. 125-150.
- Manceau, A. & L. Charlet, 1992. Cr(III) oxidation to Cr(VI) at the Mn Dioxide/Water interface: From Microscopic to macroscopic. *Proc. of Div. Environm. Chem., Am. Chem. Soc., San Francisco CA*, p. 444-446.
- Nieuwkoop, J., 1993. *Bodemverontreiniging op voormalige bedrijfsterreinen: de erfenis van anderhalve eeuw industriële ontwikkeling in Noord-Brabant.* Proefschrift T.U. Eindhoven.
- Oscarson, D.W., P.M. Huang, C. Defosse & A. Herbillon, 1981. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature* 291: 50-51.
- Outridge, P.M. & B.N. Noller, 1991. Accumulation of toxic trace elements by freshwater vascular plants. *Rev. Envir. Contam. Toxicol.* 121: 1-63.
- Peterson, M.L. & R. Carpenter, 1983. Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic fjord. *Marine Chemistry* 12: 295-321.

- Pierce, M.L. & C.B. Moore, 1980. Adsorption of arsenite on amorphous ironhydroxide from diluted aqueous solution. *Environmental Science Techn.*, 14, 2: 214-216.
- Pierce, M.L. & C.B. Moore, 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous ironhydroxide. *Water Research* 16: 1247-1253.
- Preston, A.M., R.P. Dowdy, M.A. Preston & J.N. Freeman, 1976. Effect of dietary chromium on glucose tolerance and serum cholesterol in guinea pigs. *J.Nutr.* 106: 1391-1397.
- Robie, R.A. & D.R. Waldbaum, 1968. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 atmosphere pressure and at higher temperatures*. Geological Survey, Bulletin No. 1259, U.S. Dep. of the Interior, Washington DC.
- Ruhland, W., 1958. *Handbuch der Pflanzenphysiologie. Vol. IV. Toxicity: interaction with phosphorus*. pp 611.
- Sergeyeva, E.I. & I.L. Khodakovskiy, 1969. Physicochemical conditions of the formation of native arsenic in hydrothermal deposits. *Geochemistry International* (Geokhimiya 7): 846-859.
- Schoumans, O.F., 1994. *De gevolgen van fosfaatbemesting voor het milieu. Synopsis*. In: Gebundelde verslagen van de Nederlandse vereniging voor weide- en voederbouw nr. 35.
- Sillen, L.G. & A.E. Martell, 1964. *Stability constants*. Special publication No 17, The Chemical Society, London.
- Sposito, G. & S.V. Mattigod, 1980. *Geochem: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems*. Univ. of California, Dept. Soil & Environm. Science, Riverside, California 92521.
- Steven, J.D., L.J. Davies, E.K. Stanley, R.A. Abbott, M. Ihnat, L. Bidstrup & J.F. Jaworski, 1976. *Effects of chromium in the Canadian environment*. NRCC 15017. 168 pp.
- Turner, D.R., M. Whitfield & A.G. Dickson, 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 oC and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 855-881
- Ure A.M., & M.L. Berrow, 1982. The elemental constituents of soils. In: H.L. Bowen (ed.) *Environmental chemistry*, Volume 2. Royal Society of Chemistry, London, U.K.
- VROM, 1983. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. *Leidraad Bodemsanering*. Staatsuitgeverij, Den Haag, 145 pp.

Wagman, D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, I Halow, S.M. Bailey & R.H. Schumm, 1968. *Selected values of chemical thermodynamic properties*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, NBS Technical note 270-3, Washington, D.C., pp. 95-98.

Wepener, V. et al., 1992. The effect of hexavalent chromium at different pH values on the haematology of *Tilapia sparrmanii* (Cichlidae). *Comp. Biochem. Physiol. C* 101,375-381.

Xu, H., B. Allard & A.Grimvall, 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air and Soil Pollution* 40: 293-305.

Niet-gepubliceerde bronnen

Boesten, J.J.T.I., 1982. *Het gedrag van arsenicum in de bouwvoor. Samenvatting van enkele literatuurgegevens*. I.O.B., maart 1982.

Bril, J. & L. Postma, 1993 *A management model to asses the extent of movement of chemicals through soils*

Bril, J., 1996 ongepubliceerde resultaten.

Gemeente Tilburg, 1996. *Stand van zaken en stappenplan. Bodemonderzoek vloeivelden complex 'Zandleij' Tilburg*. 17 pp.

BKH, 1995. *Risico-analyse vloeivelden 'De Zandleij'*. Milieudienst Gemeente Tilburg, 16 pp.

Harmsen, J. 1996. Mogelijkheden voor gebruik van de vloeivelden 'De Zandleij' (1e fase). Projectvoorstel. 3 pp.

Aanhangsel 1 Bodemchemische analyses toxiciteitsproef

Onderstaande tabel geeft de gemeten elementgehalten als gemeten voor de toxiciteitsproef (blz. 34) Extractie van arseen en metalen is uitgevoerd met behulp van koningswater.

| Afstand tot uitlaat m | As Mg/kg | Cd mg/kg | Cr mg/kg | Cu mg/kg | Pb mg/kg | Zn mg/kg | Ni mg/kg | Droge stof (%) | Organische stof (%) |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|---------------------|
| 1 | 53 | 4,2 | 5333 | 172 | 261 | 468 | 102 | 76,2 | 23,6 |
| 10 | 30 | 3,6 | 5416 | 135 | 198 | 330 | 95 | 89,4 | 20,1 |
| 20 | 17 | 1,6 | 2445 | 52 | 92 | 250 | 49 | 91,6 | 11,1 |
| 30 | 8,5 | 0,68 | 781 | 23 | 43 | 103 | 34 | 94,0 | 6,48 |
| 40 | 7,6 | 0,44 | 239 | 13 | 25 | 58 | 19 | 95,1 | 5,38 |
| 50 | 6,2 | 0,38 | 291 | 17 | 29 | 72 | 24 | 93,4 | 7,03 |
| Referentie | 2,6 | 0,31 | 12 | 16 | 9,9 | 18 | 3,2 | 98,4 | 3,21 |

Aanhangsel 2a Monsterplekken

Vloevelden Zandley Tilburg Monsterplekken

| monster | plaats | diepte in cm -mv |
|---------|---------------------|------------------|
| | veld A | |
| T1 | 2 meter uit inlaat | 0-15 |
| T2 | idem | 15-30 |
| T3 | idem | 30-45 |
| T4 | idem | 45-60 |
| T5 | idem | 60-75 |
| T6 | idem | 75-90 |
| T7 | idem | 120 (ijzeroer) |
| T8 | 10 meter uit inlaat | 0-15 |
| T9 | idem | 15-30 |
| T10 | 20 meter uit inlaat | 0-15 |
| T11 | idem | 15-30 |
| T12 | 30 meter uit inlaat | 0-15 |
| T13 | idem | 15-30 |
| T14 | 40 meter uit inlaat | 0-15 |
| T15 | idem | 15-30 |
| T16 | 50 meter uit inlaat | 0-15 |
| T17 | idem | 15-30 |
| | veld B | |
| T18 | 2 meter uit inlaat | 0-15 |
| T19 | idem | 15-30 |
| T20 | 10 meter uit inlaat | 0-15 |
| T21 | idem | 15-30 |
| T22 | 20 meter uit inlaat | 0-15 |
| T23 | idem | 15-30 |
| T24 | 30 meter uit inlaat | 0-15 |

Grondwaterstand was 200 - 250 cm – mv.

Aanhangsel 2b Bepaling vochtgehalte, organische stof en extraheerbaar ijzer, aluminium en fosfaat

BEPALING VOCHTGEHALTE , ORGANISCHE STOF EN EXTRAHEERBAAR IJZER, ALUMINIUM EN FOSFAAT

PLAATS: TILBURG
DATUM: 1 juli 1996

berekende gehalten
mg per kg ds

| VELDJE | gew.% VOCHT | % ORG STOF | P | Al | Fe |
|--------|----------------|---------------|---------|---------|---------|
| t1 | 31.98 | 32.10 | 2747.43 | 2243.00 | 4136.10 |
| t2 | 24.65 | 13.18 | 1692.31 | 1629.52 | 4569.65 |
| t3 | 13.42 | 4.60 | 567.05 | 1096.37 | 1990.15 |
| t4 | 7.77 | 1.92 | 322.09 | 918.31 | 648.10 |
| t5 | 6.74 | 0.97 | 200.51 | 749.70 | 374.36 |
| t6 | 9.00 | 0.62 | 119.19 | 606.78 | 339.83 |
| t7 | 5.96 | 0.78 | 57.63 | 412.51 | 963.17 |
| t8 | 14.42 | 10.76 | 1339.90 | 1413.13 | 2106.84 |
| t9 | 8.83 | 5.35 | 938.28 | 1176.34 | 1591.70 |
| t10 | 11.55 | 7.33 | 1466.62 | 2010.87 | 1812.51 |
| t11 | 12.75 | 6.36 | 1574.33 | 2046.92 | 2019.18 |
| t12 | 8.32 | 5.98 | 1252.08 | 1678.36 | 1289.75 |
| t13 | 7.61 | 3.85 | 1041.42 | 1677.95 | 995.88 |
| t14 | 11.56 | 5.43 | 918.75 | 1263.41 | 902.86 |
| t15 | 11.24 | 3.98 | 1039.19 | 1569.69 | 922.18 |
| t16 | 7.11 | 4.44 | 673.13 | 1494.18 | 682.06 |
| t17 | 8.74 | 3.61 | 667.28 | 1673.17 | 598.56 |
| t18 | 2.93 | 13.22 | 2332.49 | 1877.71 | 3534.97 |
| t19 | 8.48 | 6.51 | 1519.63 | 1644.62 | 2278.45 |
| t20 | 5.79 | 6.85 | 1370.57 | 1748.97 | 1983.35 |
| t21 | 9.98 | 8.95 | 1562.68 | 1868.34 | 2205.45 |
| t22 | 8.90 | 6.01 | 1003.96 | 1212.79 | 1194.16 |
| t23 | 10.25 | 5.50 | 918.18 | 1045.84 | 1104.76 |
| t24 | 3.73 | 3.98 | | | |

Aanhangsel 3 Schatting van de P concentraties

a= 0,25
k= 35 m³/mol

| Monster | P | Al | Fe | cP |
|---------|---------|---------|---------|------|
| | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/l |
| t1 | 2747,43 | 2243 | 4136,1 | 4,90 |
| t2 | 1692,31 | 1629,52 | 4569,65 | 1,21 |
| t3 | 567,05 | 1096,37 | 1990,15 | 0,50 |
| t4 | 322,09 | 918,31 | 648,1 | 0,46 |
| t5 | 200,51 | 749,7 | 374,36 | 0,35 |
| t6 | 119,19 | 606,78 | 339,83 | 0,22 |
| t7 | 57,63 | 412,51 | 963,17 | 0,08 |
| t8 | 1339,9 | 1413,13 | 2106,84 | 2,29 |
| t9 | 938,28 | 1176,34 | 1591,7 | 1,51 |
| t10 | 1466,62 | 2010,87 | 1812,51 | 1,75 |
| t11 | 1574,33 | 2046,92 | 2019,18 | 1,89 |
| t12 | 1252,08 | 1678,36 | 1289,75 | 2,18 |
| t13 | 1041,42 | 1677,95 | 995,88 | 1,51 |
| t14 | 918,75 | 1263,41 | 902,86 | 2,13 |
| t15 | 1039,19 | 1569,69 | 922,18 | 1,83 |
| t16 | 673,13 | 1494,18 | 682,06 | 0,83 |
| t17 | 667,28 | 1673,17 | 598,56 | 0,71 |
| t18 | 2332,49 | 1877,71 | 3534,97 | 5,05 |
| t19 | 1519,63 | 1644,62 | 2278,45 | 2,32 |
| t20 | 1370,57 | 1748,97 | 1983,35 | 1,73 |
| t21 | 1562,68 | 1868,34 | 2205,45 | 2,03 |
| t22 | 1003,96 | 1212,79 | 1194,16 | 2,44 |
| t23 | 918,18 | 1045,84 | 1104,76 | 2,80 |