MOBILITEIT VAN CADMIUM IN DE BODEM

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0007 5024

Promotor : dr.ir. F.A.M. de Haan, hoogleraar in de bodemhygiëne en bodemverontreiniging

Co-promotor : dr. W.H. van Riemsdijk, wetenschappelijk medewerker

NN08201, 971.

W.J. Chardon

MOBILITEIT VAN CADMIUM IN DE BODEM

Proefschrift
ter verkrijging van de graad van
doctor in de landbouwwetenschappen,
op gezag van de rector magnificus,
dr. C.C. Oosterlee
in het openbaar te verdedigen
op vrijdag 17 februari 1984
des namiddags te vier uur in de aula
van de Landbouwhogeschool te Wageningen

ISN= 202295-03

Woord vooraf

In de periode 1 januari 1978 tot 30 april 1982 werd in opdracht van het vm. Ministerie voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne een onderzoek uitgevoerd naar de factoren die de mobiliteit van cadmium in de bodem bepalen.

Dit verslag geeft, naast een uitgebreid litteratuuroverzicht, een samenvatting van de belangrijkste resultaten van het onderzoek, alsmede aanbevelingen voor verder onderzoek. Het is de bedoeling om de verkregen gegevens nader te analyseren met als doel om de modelbeschrijving verder uit te diepen. Deze resultaten zullen in de vorm van artikelen worden gepubliceerd.

Graag zou ik hierbij de leden van de Begeleidingscommissie willen bedanken voor de medewerking aan het richting geven aan het onderzoek. Verder gaat mijn dank uit naar alle medewerkers van de Vakgroep (vh) Bodemkunde en Bemestingsleer die een bijdrage leverden aan het project, met name de heer K.Koenders, die verantwoordelijk was voor het practische deel van het onderzoek, en J.Bovendeur en M.M.T.C.Caris voor hun bijdragen aan enkele onderdelen van het werk.

NN08201, 971

STELLINGEN

1. Een eenduidige norm voor een toelaatbaar totaalgehalte aan cadmium van de bodem welke geen rekening houdt met de fysisch-chemische eigenschappen van de bodem wordt óf onwerkbaar laag óf onaanvaardbaar hoog.
   dit proefschrift

2. Bij het uitvoeren van berekeningen van het voorkomen van cadmiumchloride-complexen dient de keuze van de gebruikte set van evenwichtsconstanten beargumenteerd te worden.
   dit proefschrift
   Weyden,C.H. van der (1975) Sorption of zinc and cadmium from fresh water and seawater; nota Reactor Centrum Nederland no. 221

3. De door het Ministerie van V.R.O.M. gehanteerde grenswaarde van cadmium voor een 'niet-verontreinigde' bodem van 1 ug/g is gezien het huidige gemiddelde gehalte in landbouwgronden in Nederland aan de hoge kant; bovendien bergt een dergelijke benadering het risico van 'opvulling' tot deze waarde in zich.
   Driel,W.van and Smilde,K.W. (1982) Heavy-metal contents of Dutch arable soils; Landw. Forschung Sonderheft 38 : 305-313

4. Bij gronden welke licht met cadmium zijn verontreinigd is een verplaatsing van het cadmium tot beneden de wortelzône te verkiezen boven een veelal tijdelijke en daardoor onzekere immobilisatie.

5. De theorie van Di Toro en Horzempa over het bestaan van een niet desorbeerbare fractie van PCB's in grond is strijdig met hun eigen waarnemingen en met de door hen geraadpleegde litteratuur.
   Di Toro,D.M. and Horzempa,L.M. (1982) Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherms Env. Sci. Techn. 16 : 594-602

6. Er is geen reden om wel het teer- en nicotinegehalte op de verpakking van sigaretten te vermelden en niet het cadmiumgehalte.

7. Het plaatsen van een personeelsadvertentie voor een vacature welke reeds (vrijwel zeker) intern is vervuld is een vorm van misleiding; de verplichting om in een dergelijk geval een advertentie te plaatsen dient daarom te te worden afgeschaft.

BIBLIOTHEEK
DER
LANDBOUWHOGESCHOOL
WAGENINGEN

8. In een tijd waarin het aanbod van arbeid vele malen groter is dan de vraag naar arbeid is de sollicitatieplicht een zinloze vorm van 'werkverschaffing'.

9. De term taalvervuiling is een goed voorbeeld van het verschijnsel waarvoor hij gebruikt wordt.

10. Uit een oogpunt van consumentenvoorlichting dient het verplicht te worden gesteld om op plattegronden en wegenkaarten het jaar van de laatste herziening te vermelden.

11. Starende mensen zijn verliefd of overwerkt.

12. In het eerste geval is studieuitstel op zijn plaats.
In het tweede geval ook.

Stellingen behorende bij het proefschrift :
Mobiliteit van cadmium in de bodem
W.J. Chardon 1984

Summary

Title : Mobility of cadmium in soils

The adsorption of cadmium by twelve Dutch soils was investigated under widely varying circumstances. The adsorption can be described with the Freundlich equation; the parameters of this equation can be predicted using the properties of the soil (pH, organic carbon and clay content).
The adsorption appeared to be sensitive to the ionic strength, complexation, pH, type of anion which is present and competition of calcium ions in the solution. An emperical equation describing the adsorptive factors mentioned before was derived.
The competition of other heavy metals (Cu, Pb, Zn) appears to be considerable, especially at high metal contents.
Using the estimated parameters the emperical equation gives a good prediction of the adsorption of cadmium by widely differing soils under varying circumstances.
Because of the large influence of the solid phase composition and the environmental conditions on the adsorptive behaviour of cadmium one has to be very careful with basing a regulation for cadmium on the total cadmium content of the soil.

Korte samenvatting

De vastlegging van cadmium aan de vaste fase van de bodem kan beschreven worden m.b.v. de zgn. Freundlich-vergelijking; de parameters van deze vergelijking kunnen voorspeld worden aan de hand van de kenmerken van de grond (pH, organische stof-, kleigehalte).
De vastlegging blijkt onder meer gevoelig te zijn voor de ionsterkte, complexvorming, zuurgraad, soort anion dat aanwezig is en concurrentie van calciumionen in de oplossing. Er werd een empirische vergelijking afgeleid waarmee de effecten van genoemde factoren op de vastlegging van cadmium goed kunnen worden beschreven.
De concurrentie van andere zware metalen blijkt vooral bij hogere metaalgehalten groot te zijn.
Het is mogelijk om, voor zeer verschillende gronden en onder sterk uiteenlopende omstandigheden, de vastlegging van cadmium goed te voorspellen met de empirische vergelijking, gebruik makend van geschatte parameters.
Gezien de grote invloed van de samenstelling van de vaste fase en van milieu-omstandigheden op de vastlegging van cadmium dient men zeer voorzichtig te zijn met het baseren van een normstelling op het totaal cadmiumgehalte in de grond.

Inhoudsopgave

		pag.
	Woord vooraf	I
	Korte samenvatting, summary	II
	Inhoudsopgave	III
	Lijst van tabellen	V
	Lijst van figuren	VII
	Lijst van symbolen	VIII
1.1	Inleiding	1
1.2	Uitgebreide samenvatting	3
2	Litteratuuroverzicht	
2.1	Eigenschappen van cadmium	9
2.2	Toepassingen van cadmium	10
2.2.1	Cadmeren	11
2.2.2	Pigmenten	12
2.2.3	Stabilisatoren voor kunststoffen	13
2.2.4	Accumulatoren	13
2.2.5	Diversen	14
2.3	Bronnen van cadmiumverontreiniging	15
2.4	Cadmium als luchtverontreiniging	23
2.5	Cadmium in oppervlaktewater	24
2.6	Cadmium in de bodem	25
2.6.1	Cadmium in het grondwater	27
2.6.2	Cadmium in planten	27
2.7	Toxiciteit	29
2.8	Opname door de mens	30
2.9	Gedrag van cadmium in de bodem	32
2.9.1	Adsorptie, vastlegging	
2.9.1.1	Adsorptie aan kleimineralen	32
2.9.1.2	Adsorptie aan (hydr)oxiden	33
2.9.1.3	Vastlegging aan organische stof	35
2.9.2	Complexvorming	
2.9.2.1	Complexvorming met organische stoffen	35
2.9.2.2	Complexvorming met anorganische stoffen	36
2.9.3	Precipitatie	37
2.9.4	Invloed zuurgraad (pH)	37
2.9.5	Ionsterkte	38
2.9.6	Anaërobie, redoxpotentiaal	38
3	Materiaal en methoden	
3.1	Gebruikte gronden	41
3.2	Bepalingsmethoden	
3.2.1	pH-KCl	43
3.2.2	CEC	43
3.2.3	Organisch koolstofgehalte	44
3.2.4	Granulaire samenstelling	45
3.2.5	Aluminium- en ijzergehalte	45
3.2.6	Kalkgehalte	46
3.2.7	Cadmiumgehalte	46
3.3	Uitvoering schudproeven	46
3.4	Uitvoering kolomproeven	48

4 Experimenteel gedeelte
4.1 De adsorptie-isotherm (referentie situatie) 49
4.1.1 Verband tussen Freundlich parameters en bodemkenmerken 63
4.2 De invloed van verschillende factoren op de vastlegging van cadmium 71
4.2.1 Wijze van beoordeling van de beïnvloeding van de adsorptie 71
4.2.2 De invloed van de ionsterkte 75
4.2.2.1 De zuurgraad van de evenwichtsoplossing 80
4.2.2.2 De activiteit van het cadmium-ion 81
4.2.2.3 De vorming van CdCl-complexen 82
4.2.2.4 De concurrentie van calcium 86
4.2.3 De invloed van de grond/vloeistof-verhouding 87
4.2.4 De invloed van een langere contacttijd 94
4.2.5 De invloed van de aanwezigheid van een overmaat aan Zn, Pb of Cu 97
4.2.6 De invloed van de aanwezigheid van verschillende anionen 107
4.2.7 De invloed van de zuurgraad 116
4.2.8 De invloed van de concurrentie van calcium 133

5 Rekenmodel voor de simulatie van cadmiumtransport in de bodem
5.1 Opbouw van het model 153
5.1.1 Berekening van de totale hoeveelheid Cd in een compartiment 154
5.1.2 Berekening van de concentratie in oplossing 155
5.1.3 Correctie voor verandering van de pH tijdens de percolatie 156
5.1.4 Berekening van de massastroming 158
5.1.5 Berekening van diffusie en dispersie 160
5.1.6 Concentratie in het effluent en massabalans 161
5.2 Uitvoering van de kolomproeven 162
5.2.1 Proef 1 163
5.2.2 Proef 2 165
5.2.3 Proef 3 171
5.2.4 Samenvatting resultaten kolomproeven 171

Bijlagen :

1 De bepaling van het cadmiumgehalte in grond- en gewasmonsters en in waterige oplossingen 173
2 Resultaten verkregen met zeeklei Kloosterburen 175
3 Gemiddelde pH-waarden en standaardafwijkingen in de evenwichtsoplossing bij verschillende proeven 180
4a Tekst van het simulatieprogramma 183
4b Waarden van de bij de simulaties gebruikte parameters 188
5 Geraadpleegde litteratuur 191
Auteursindex 198

Curriculum vitae 200

Lijst van tabellen

pag.

2.1 Gebruik van Cd in 1975, gebaseerd op cijfers van Japan, Frankrijk, U.K., U.S.A. en West-Duitsland 10
2.2 Gebruik en verbruik van Cd in Nederland in 1980 11
2.3 Cadmiumgehalten van fosfaatmeststoffen 17
2.4 Cadmiumgehalten van zuiveringsslib 18
2.5 Emissies van cadmium in Nederland in 1980 21
3.1 Eigenschappen van de in de experimenten gebruikte gronden 42
4.1 Parameters uit de Freundlich-vergelijking : referentie-situatie 57
4.2 Correlatiecoëfficiënten tussen k resp. 1/n en bodem-kenmerken 65
4.3 Meervoudige regressievergelijkingen voor het verband tussen bodemkenmerken en waarden van k en 1/n 68
4.3a Vergelijking van met behulp van regressievergelijkingen berekende waarden van k en 1/n en de experimenteel gevonden waarden 69
4.4 Freundlich parameters en vastleggingspercentages bij verhoogde ionsterkte 78
4.5 Activiteitscoëfficiënten van CdCl-verbindingen 83
4.6 Fractie 'vrij' Cd^{2+} bij verschillende ionsterkten en Cl-concentraties 85
4.7 Freundlich parameters bij een grond/vloeistof verhouding van 1:7.5 89
4.8 Evenwichtsconcentraties van cadmium bij contacttijden van 23 en 46 uur met standaardafwijkingen 96
4.9 Freundlich parameters bij aanwezigheid van een 10- of 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu 103
4.10 Percentages in oplossing bij aanwezigheid van een 10- of 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu 105
4.11 Iongrootte-parameters en activiteitscoëfficiënten 109
4.12 Evenwichtsconstanten voor de vorming van verschillende cadmiumcomplexen 109
4.13 Grootte van de fractie Cd^{2+} in aanwezigheid van verschil-lende anionen 110
4.14 Verhouding tussen fracties Cd^{2+} voor verschillende anionen 111
4.15 Freundlich parameters in aanwezigheid van verschillende anionen 114
4.16 Freundlich parameters bij verschillende waarden van de pH 120
4.17 Parameters a1 en b uit de vergelijking voor het verband tussen k1 en de pH, gemiddelde Ca-activiteit en daarvoor gecorrigeerde waarden van a1, en waarden van k bij pH 5; berekening van parameters volgens Hahne-Kroontje 131
4.18 Correlatiecoëfficiënten tussen bodemkenmerken en waarden van a1, b, K en k-waarden bij pH 5 132
4.19 Samenstelling van de schudvloeistof tijdens de 9 calcium-proeven 134
4.20 Freundlich parameters bij verschillende ionsterkten en Ca- en Cl-concentraties 135
4.21 Correlatiecoëfficiënten voor en hellingen van een rechtlijnig verband tussen log Ca en log k1* of log k1** 144

4.22 Parameters uit de uitgebreide Freundlich-vergelijking (57) met de gemiddelde relatieve meetfout voor alle meetpunten; berekening Cl-complexering volgens Hahne-Kroontje 146
4.23 Relatieve modelfout bij gebruik van op grond van bodemkenmerken berekende waarden van K, bij gebruik van optimale of gemiddelde waarden van h en b 151

B1 Vastleggingspercentages van cadmium voor zeeklei Kloosterburen : onbehandeld; gemalen in mortier; gewassen met demiwater of een zoutoplossing + gemalen en onbehandelde zeeklei Firdgum 179
B2 Gemiddelde pH-waarden en standaardafwijkingen, gemeten in de evenwichtsoplossing bij verschillende proeven 180
B3 Idem 181
B4 Idem 182

Lijst van figuren

pag.

Orde van grootte van cadmiumgehalten in verschillende milieucompartimenten 40
1a Adsorptie-isotherm : verband tussen hoeveelheid vastgelegd per gram grond en concentratie in evenwichtsoplossing 49
1b Idem bij optreden van neerslagvorming 49
2 Adsorptie-isothermen in het hoge en lage concentratiegebied volgens Freundlich en Langmuir 58
3 Isothermen bij verhoogde ionsterkte 76
4 Isothermen bij een hogere grond/vloeistof verhouding 90
5a Isothermen bij een 10- voudige overmaat aan Zn of Pb 98
5c Isothermen bij een 100- voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu 100
6 Isothermen in aanwezigheid van de anionen NO_3, SO_4 of Cl 112
7 Isothermen bij verschillende pH 118
8 Verband tussen pH en k1, k1(vdW.) of k1(H.K.) 126
9 Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium en chloride-concentraties; berekend met vrije k en 1/n 139
10a Verband tussen Ca-activiteit en k1, gecorrigeerd voor Cd-activiteit, fractie Cd^{2+} en pH; Cl-complexering berekend volgens Hahne-Kroontje 142
10b Idem; Cl-complexering berekend volgens van der Weyden 143
11 Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium en chloride-concentraties; berekend volgens uitgebreide Freundlich vgl. 148
12 Schematische voorstelling van compartimenten in transport-model 159
13 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (esgrond), in duplo, na percolatie gedurende 2, 4, 6 of 8 weken met een 95 ug/l cadmiumoplossing 164
14 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (enggrond 1), na percolatie gedurende 12 of 24 weken met een 100 ug/l cadmiumoplossing en concentratie in effluent 166
15 Idem, lössgrond 1 168
16 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (esgrond), na percolatie gedurende 8 weken met een 500 ug/l cadmiumoplossing, gevolgd door 8 weken percoleren met een 0.005 N zoutoplossing en concentratie in effluent 170
17 Isothermen van zeeklei Kloosterburen onder verschillende omstandigheden 176

Lijst van symbolen

voorzover niet anders vermeld hebben de symbolen betrekking op cadmium

a1	logaritme van intercept van lineair verband tussen log k1() en pH
A	gemiddelde, over alle meetpunten, van totale afwijking tussen meetwaarde van c en modelwaarde, minus geschatte meetfout, gedeeld door modelwaarde = gemiddelde relatieve modelfout
b	helling van lineair verband tussen log k1() en pH
c	totale concentratie in evenwichtsoplossing van systeem waarvoor de verdeling over vaste en vloeistoffase wordt berekend
C(H.K.)	zie k1(H.K.)
C(vdW.)	zie k1(vdW.)
(Ca)	calciumactiviteit in evenwichtsoplossing
(Cd)	cadmiumactiviteit id. , gecorrigeerd voor vorming van CdCl-complexen
D	iongrootte-parameter in Debye-Hückel of Davies-vergelijking
f	activiteitscoëfficiënt in oplossing
F	fractie niet-gecomplexeerd Cd^{2+}
g	hoeveelheid grond in : zie c
(H)	activiteit van H^+ in evenwichtsoplossing
I	ionsterkte
k	parameter uit Freundlich-vergelijking, maat voor bindingssterkte
K	logaritme van intercept van lineair verband tussen Ca-activiteit en k1-waarde, gecorrigeerd voor (Cd), f, F en pH
K	in Langmuir-vergelijking : maat voor bindingssterkte
k'	parameter uit vergelijking : $c = k' * q^n$
k1	k-waarde uit Freundlich-vgl., berekend bij waarde van n uit RS
k1(H.K.)	k1-waarde, gecorrigeerd voor f en F, berekend m.b.v. K^0-waarden volgens Hahne-Kroontje (= C(H.K.) * k1)
k1(vdW.)	idem, m.b.v. K^0-waarden volgens van der Weyden (= C(vdW.) * k1)
k1*	k1-waarde, gecorrigeerd voor activiteit, complexvorming en pH, berekend m.b.v. K^0-waarden volgens Hahne-Kroontje
k1**	idem, m.b.v. K^0-waarden volgens van der Weyden
K^c	evenwichtsconstante van reactievergelijking
K^0	idem, bij ionsterkte 0
n	parameter uit Freundlich-vergelijking, maat voor verzadiging
P	vastgelegd Cd als percentage van totaal
q	totaal gehalte in vaste fase in : zie c
q(max)	parameter in Langmuir-vergelijking : maximum voor q
RS	referentie situatie
t	totaal cadmium in : zie c
v	hoeveelheid vloeistof in : zie c
z	valentie van ion

1.1 Inleiding

Zware metalen, waaronder cadmium, hebben een potentieel toxische werking. De opname door mens en dier, welke vooral plaatsvindt via voedsel en drinkwater, mag daarom bepaalde grenzen niet overschrijden. Om dit te bereiken zijn of worden er maxima vastgesteld voor de toelaatbare gehalten in voedsel en drinkwater.
Het gehalte in (grond)water en planten wordt in belangrijke mate bepaald door de hoeveelheid en de vorm waarin Cd in de bodem voorkomt. Uit het oogpunt van de bescherming van mens en dier tegen een te hoge Cd-belasting is het daarom noodzakelijk dat er normen gesteld worden voor de toelaatbare gehalten in de bodem.
Deze normen dienen mede gebaseerd te zijn op inzicht in de mate waarin fysisch-chemische bodemkenmerken de concentratie van cadmium in de bodemoplossing, en daarmee de mobiliteit van cadmium beïnvloeden.
Het in dit verslag beschreven onderzoek is uitgevoerd met het oog op de normstelling voor het toelaatbare cadmiumgehalte in de bodem.
In het onderzoek werden voor een aantal representatieve Nederlandse bovengronden adsorptie-isothermen voor cadmium bepaald; deze geven het verband weer tussen het gehalte in de vaste fase en de concentratie in oplossing. De isothermen kunnen beschreven worden met behulp van mathematische vergelijkingen.
Nagegaan werd of de parameters uit deze vergelijkingen voor de verschillende gronden gecorreleerd zijn met de fysisch-chemische kenmerken van de betreffende gronden.
Van een aantal factoren, zoals de ionsterkte en de zuurgraad, werd onderzocht of deze invloed hebben op de parameters van de adsorptie-isotherm.
Tevens werd nagegaan in welke mate de vastlegging van cadmium wordt beïnvloed door gelijktijdige aanwezigheid van een ander zwaar metaal (lood, zink of koper).
Mede op basis van de verkregen gegevens werd een rekenmodel opgesteld waarmee de mobiliteit van cadmium kan worden voorspeld. Dit model werd getoetst in kolomexperimenten.

1.2 Samenvatting

Cadmium (Cd) is een metaal dat in niet-verontreinigde bodems in lage gehalten voorkomt. Door zijn geochemische verwantschap met zink wordt cadmium in relatief hoge gehalten aangetroffen in zinkertsen : cadmium wordt dan ook vooral gewonnen als bijproduct van de zinkfabricage.
De belangrijkste toepassingsgebieden van cadmium zijn cadmeren (het aanbrengen van een laagje Cd op metaalproducten als bescherming tegen corrosie), in pigmenten (in het bijzonder voor kunststoffen), stabilisatoren voor kunststoffen, en accumulatoren; daarnaast wordt het nog voor een groot aantal andere toepassingen gebruikt.
Bij de toepassing van Cd worden altijd geringe hoeveelheden per eenheid product gebruikt, wat hergebruik vrijwel onmogelijk maakt; alleen bij accumulatoren is dit mogelijk.
Cadmium is tegenwoordig beter bekend als milieuverontreinigende stof dan als een waardevolle grondstof. De belangrijkste wegen waarlangs het in het milieu terecht kan komen zijn :

- luchtverontreiniging : door vuilverbranding; smelten van metaalertsen; verwerken van schroot; verstoken van steenkool.
- waterverontreiniging : het Cd in afvalwater wordt in zuiveringsinstallaties slechts voor een klein deel verwijderd, en komt dus voor het grootste deel in het oppervlaktewater terecht.
- bodemverontreiniging : 'neerdwarrelen' en uitregenen van luchtverontreiniging; verder : gebruik van zuiveringsslib, compost en fosfaatmeststoffen; storten van havenslib of (huis)vuil.

Zijn schadelijkheid dankt Cd vooral aan het feit dat het gemakkelijk door planten wordt opgenomen, en op deze manier in de voedselketen kan binnendringen. Zonder dat de plant er schade van ondervindt kunnen in de plant gehalten bereikt worden die bij het gebruik als voedingsmiddel op de lange duur problemen kunnen geven.
Hoewel slechts ca. 10 % van het Cd uit het voedsel in het lichaam achterblijft vindt er toch een ophoping plaats, vooral in de nieren en in de lever, doordat in het lichaam vastgelegd cadmium pas na ca. 20 jaar weer voor de helft is uitgescheiden. Wanneer een bepaald niveau overschreden is dan kunnen onder meer hart- en vaatziekten, bloedarmoede en ontkalking van de botten optreden.

Cadmium in de bodem

Zoals alle zware metalen verdeelt Cd zich in de bodem over de vaste bodembestanddelen en het bodemvocht : een deel wordt vastgelegd, een ander deel blijft in oplossing. De verhouding tussen de hoeveelheid vastgelegd cadmium per gram grond en de concentratie in het bodemvocht kan worden uitgezet in een zgn. Freundlich-isotherm van de grond voor cadmium. Deze is gekarakteriseerd door de parameters k en 1/n; 1/n blijkt vrij constant voor uiteenlopende gronden en omstandigheden.
De helling van de isotherm, bij een zekere concentratie in oplossing, is een maat voor de bindingssterkte van een grond voor Cd. Deze blijkt af te nemen wanneer de totale hoeveelheid Cd toeneemt : kleinere hoeveelheden worden relatief sterker vastgelegd dan grote.
Gronden waarin Cd sterk wordt vastgelegd hebben een hoge waarde voor k, gronden waarin het Cd meer in oplossing blijft een lage waarde.
De concentratie in oplossing is van belang omdat het opgeloste Cd in principe beschikbaar is voor opname door planten en voor uitspoeling, en dus het grondwater kan verontreinigen.
In het onderzoek dat hierna beschreven zal worden werden een 12-tal Nederlandse gronden, met sterk uiteenlopende eigenschappen, onderzocht op hun gedrag t.o.v. Cd. Uit dit onderzoek bleek dat de binding van Cd aan een grond voor een belangrijk deel wordt bepaald door de zuurgraad van de grond en de samenstelling, vooral het organische stof- en het kleigehalte.

1. Zuurgraad

Naarmate een grond zuurder is (en dus een lagere pH heeft), wordt Cd minder sterk gebonden : een daling van de pH met een eenheid geeft een afname van k tot eenderde van de oorspronkelijke waarde; kalkhoudende gronden (met een hoge pH) leggen cadmium vrijwel volledig vast.
Dit is in de praktijk van belang wanneer er sprake is van verzuring van de grond door neerslag van zure regen, welke veroorzaakt wordt door de uitstoot van zwavel- en stikstofoxiden bij de verbranding van fossiele brandstoffen.
Bepaalde kunstmeststoffen hebben eveneens een verzurende werking op de grond. Door deze verzuring kunnen vastgelegde zware metalen weer in oplossing worden gebracht.
Het op peil houden van de pH van landbouwgronden is dan ook van groot belang om een te grote opname van cadmium door gewassen tegen te gaan.

2. Organische stofgehalte

Een tweede belangrijke factor is het organische stofgehalte van de grond : hoe meer organische stof een grond bevat, hoe groter de bindingssterkte is voor Cd; zelfs bij een lage pH wordt Cd nog vrij sterk aan organische stof gebonden.

Een positieve bijkomstigheid van de toediening van zuiveringsslib is dat, tegelijk met de zich in het slib bevindende zware metalen, een vrij grote hoeveelheid organisch materiaal wordt toegediend, welke reeds in de bodem aanwezige zware metalen kan immobiliseren. Dit verhoogde organische stofgehalte moet echter wel op peil gehouden worden om te voorkomen dat na de afbraak van de organische stof uit het slib de metalen weer vrij komen.

Het op peil houden kan gebeuren door het verbouwen van gewassen welke veel organische resten achterlaten (stoppelgewassen), het omzetten in grasland of door toedienen van organische mest.

3. Kleigehalte

De derde bodemeigenschap welke invloed heeft op de vastlegging van Cd is het kleigehalte van de grond; een hoger gehalte aan kleideeltjes geeft een grotere bindingscapaciteit voor cadmium.

Het grootste deel van de zich in rivieren als verontreiniging bevindende zware metalen is vastgelegd aan gesuspendeerd materiaal, waaronder kleideeltjes; deze kunnen afgezet worden in uiterwaarden of bezinken en opgebaggerd worden als havenslib. De zware metalen in de uiterwaarden zijn, ondanks de relatief hoge gehalten in de grond, betrekkelijk immobiel door de hoge pH en het hoge kleigehalte ter plaatse. Op stortplaatsen van sterk verontreinigd havenslib werden niettemin verhoogde cadmiumgehalten in landbouwgewassen gevonden.

Een aantal factoren welke in dit onderzoek werden onderzocht op hun eventuele invloed op de bindingssterkte van een grond voor Cd zijn de volgende :

1. Ionsterkte

Het verhogen van de ionsterkte (of zoutgehalte) van de oplossing van waaruit de vastlegging van cadmium plaatsvindt heeft een grote invloed op k, en daarmee op de bindingssterkte : een vertienvoudiging van de

ionsterkte gaf een afname met gemiddeld 70 % van k.
Deze afname kan globaal verklaard worden door rekening te houden met de verlaging van de pH, de lagere activiteitscoëfficiënt van het cadmiumion en de hogere calcium- en chlorideconcentratie in de oplossing bij de verhoogde ionsterkte.
In de praktijk kan door het strooien van wegenzout een verhoogde ionsterkte in het bodemvocht ontstaan, en daardoor een verhoogde cadmiummobiliteit.

2. De grond/vloeistof verhouding
Naarmate in een systeem, waarin de verdeling van Cd over de vaste en vloeibare fase onderzocht wordt, de hoeveelheid grond relatief gezien toeneemt, wordt de samenstelling van de evenwichtsoplossing meer door de grond bepaald. Dit kan bijvoorbeeld gevolgen hebben voor de pH, welke in hoge mate bepalend is voor de vastlegging van Cd.
Wanneer de grond oplosbare organische verbindingen bevat, welke door complexvorming met Cd de vastlegging van Cd aan de grond kunnen tegengaan, dan neemt de concentratie hiervan toe bij een toename van de grond/vloeistof verhouding, en de vastlegging van Cd neemt af.
In een schudproef waarin de grond/vloeistof verhouding werd verdrievoudigd t.o.v. de gebruikelijke waarde werd bij twee gronden een (geringe) negatieve invloed gevonden op de vastlegging van cadmium.
Bij het extrapoleren van de resultaten van de in dit verslag beschreven proeven naar een veldsituatie moet met een mogelijk effect van de veel hogere grond/vloeistof verhouding in het veld rekening gehouden worden.

3. Een langere contacttijd
In het algemeen wordt aangenomen dat de vastlegging van Cd aan een grond snel verloopt, en dat er na 24 uur een evenwichtssituatie wordt bereikt.
Voor de 12 gronden uit dit onderzoek werd nagegaan of de vastlegging na 46 uur verschilde van die na 23 uur contacttijd; bij slechts een van de gronden werd een (significante) geringe verhoging van de vastlegging gevonden na 46 uur t.o.v. 23 uur, zodat in het algemeen de aanname dat na 24 uur een evenwicht is bereikt juist lijkt.

4. Aanwezigheid van andere zware metalen

Van nature, en in verontreinigingssituaties, komen naast Cd ook andere zware metalen voor in de bodem, zoals zink (Zn), lood (Pb) en koper (Cu).

Omdat verschillende zware metalen vaak aan dezelfde soorten vastleggingsplaatsen worden gebonden bestaat de mogelijkheid dat de aanwezigheid van andere metalen de vastlegging van Cd (negatief) beïnvloedt.

In een tweetal proeven werd het gedrag van cadmium onderzocht in aanwezigheid van respectievelijk een 10- en een 100-voudige gewichtsovermaat aan Zn, Pb of Cu.

De invloed van een 10-voudige overmaat aan Zn of Pb was gering; alleen bij grotere hoeveelheden Cd (en idem Zn of Pb) was de vastlegging van Cd kleiner dan in afwezigheid van Zn of Pb. Een 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu had een sterke, negatieve invloed op de vastlegging; ook hier geldt dat bij toename van de totale hoeveelheid Cd, Zn, Pb of Cu de invloed groter werd.

Bij het voorspellen van het gedrag van cadmium in een bodem dient dan ook altijd met een beïnvloeding van de vastlegging door andere zware metalen rekening gehouden te worden.

5. Complexvorming met anionen

Uit de litteratuur blijkt dat Cd met verschillende anionen complexen kan vormen, welke het vastleggingsgedrag van Cd kunnen beïnvloeden.

In een experiment werden, bij eenzelfde ionsterkte, adsorptie-isothermen bepaald in aanwezigheid van de anionen nitraat (NO_3^-), sulfaat (SO_4^{2-}) of chloride (Cl^-).

Het bleek dat, uitgezonderd de gronden met een hoge pH, de bindingssterkte van de gronden voor Cd lager was in aanwezigheid van Cl^- dan in aanwezigheid van NO_3^- of SO_4^{2-}; tussen de laatste anionen werd geen significant verschil gevonden.

De afname van de waarde van k in aanwezigheid van Cl^- kan vrij goed voorspeld worden op grond van uit de litteratuur bekende evenwichtsconstanten voor de vorming van CdCl-complexen.

6. De zuurgraad

Zoals reeds genoemd heeft de zuurgraad van een grond een grote invloed op het gedrag t.o.v. cadmium. In een proef werd, door toevoeging van verschillende hoeveelheden zuur of loog, de vastlegging van Cd over

een pH-traject van 4 tot 7 onderzocht. Voor 10 van de 12 gronden bleek de logaritme van de waarde van k lineair toe te nemen bij een stijging van de pH in de oplossing; voor de andere 2 gronden ging dit op tot pH 6, waarna een afname optrad.
De mate waarin de k-waarde toenam bij een stijging van de pH vertoonde een vrij grote overeenkomst tussen de 12 gronden : gemiddeld nam de waarde van k toe met een factor 3 bij een stijging van de pH met 1 eenheid.

7. De concurrentie van calciumionen

De aanwezigheid van een overmaat aan Ca-ionen bleek van invloed op de vastlegging van Cd.
In een 9-tal proeven werden voor 6 van de 12 gronden bij 3 ionsterkten en bij verschillende Ca- en Cl-concentraties adsorptie-isothermen bepaald. Wanneer rekening gehouden werd met de invloed van ionsterkte, Cl-complexering en variatie in de pH, dan bleek de logaritme van de k-waarde lineair af te nemen met de logaritme van de calciumactiviteit in de evenwichtsoplossing.
Dit effect vertoont grote overeenkomst met de invloed van de pH, de activiteit van H-ionen in de oplossing. Het effect was voor de 6 gronden vrij uniform : bij een afname met een factor 10 van de Ca-activiteit nam k toe met een factor 2.6; de invloed van Ca is dus vergelijkbaar met, maar iets kleiner dan die van H-ionen.

2 Litteratuuroverzicht

2.1 Eigenschappen van cadmium

Cadmium (Cd) is een zacht, zilverwit metaal; het is buigzaam en goed bestand tegen corrosie (1.1).[1] Het heeft de volgende eigenschappen : (1.2) molecuulgewicht 112.40;[2] smeltpunt 320.9 °C; kookpunt 765 °C; vrijwel onoplosbaar in water, wel in sterke zuren; soortelijk gewicht 8.642 gram/cm^3; atoomnummer 48; als straal van het Cd^{2+}-ion wordt opgegeven 0.99 Å; Cd heeft 8 stabiele isotopen, waarvan ^{114}Cd en ^{112}Cd de meest voorkomende zijn; samen met kwik en zink vormt Cd groep 2^b van het periodiek systeem van de elementen.
Cd komt niet in vrije vorm in de natuur voor, alleen in verbindingen. Soms vervangt het andere elementen in hun mineralen, vooral bij zink is dit het geval (1.3). De Cd-mineralen (greenockite, β-CdS; monteponite, CdO; otavite, $CdCO_3$; hawleyite, α-CdS) zijn voornamelijk ontstaan door verwering van zinkmineralen.
De gehalten aan cadmium in zinkmineralen lopen uiteen van 0.045 % tot 1.85 % (1.5), met als gemiddelde 0.40 % (1.4). Voor de gehalten in looderts worden genoemd 0.2 % (1.6) en 0-0.3 % (1.5); voor kopererts 0.01-0.1 %.
Hoewel er wel Cd-ertsen voorkomen, worden deze niet gewonnen. Vrijwel al het cadmium wordt als bijproduct van de zinkfabricage verkregen, met daarnaast geringe hoeveelheden bij de loodwinning; recycling is in de meeste landen van ondergeschikt belang, en gebeurt voornamelijk bij oude nikkel-cadmium accu's (1.4). In West-Duitsland was echter in 1973 27 % van het gebruikte cadmium afkomstig van recycling (1.45).
De verhouding geproduceerd Cd:idem Zn is (in de Westerse landen) vrij constant 0.33:100; bij een gemiddeld Cd-gehalte in de gebruikte zinkertsen van 0.40 % betekent dit dat een kleine 17 % van het Cd in het geproduceerde Zn achterblijft of verloren gaat bij de Zn-fabricage.

1 : de aanduiding (1.1) in de tekst is een verwijzing naar de litteratuurlijst (blz. 191 e.v.)

2 : in de tekst wordt i.p.v. de decimale komma de punt gebruikt

De wereldproductie was in 1975 ca. 15000 ton (1.7), met als belangrijkste productiegebieden/landen : Europa 26 %, U.S.S.R. 19 %, Japan 18 % en U.S.A. 14 %. Zowel de productie als het verbruik van cadmium vertonen een dalende lijn.

2.2 Toepassingen van cadmium

De voornaamste toepassingsgebieden en het gebruik van cadmium op wereldschaal staan vermeld in tabel 2.1.

Sinds 1965 is vooral het gebruik voor stabilisatoren en accumulatoren relatief sterk gestegen (resp. van 10 tot 15 % en van 7 tot 14 %).

Tabel 2.1 : Gebruik van Cd in 1975, gebaseerd op cijfers van Japan, Frankrijk, U.K., U.S.A. en West-Duitsland.

Toepassing	gebruik	proc.
cadmeren	3830 ton	33.5 %
pigmenten	2975 ,	26.0 %
stabilisatoren voor kunststoffen	1676 ,	14.6 %
accumulatoren	1646 ,	14.4 %
diversen (incl. legeringen)	1317 ,	11.5 %

In tabel 2.2 staan de voor Nederland geschatte hoeveelheden gebruikt (in totaal toegepast cadmium, inclusief export) en verbruikt cadmium (in Nederland achterblijvend, inclusief import).

In de volgende paragrafen worden de verschillende toepassingsgebieden nader toegelicht.

Tabel 2.2 Gebruik en verbruik van Cd in Nederland in 1980 (1.121).

Toepassing	gebruik	verbruik	proc.
cadmeren	5 ton	5 ton	2.4 %
pigmenten	138 ,	41 ,	19.5 %
stabilisatoren	117 ,	23 ,	11.1 %
accumulatoren	110 ,	110 ,	52.4 %
legeringen	30 ,	30 ,	14.3 %
fluorescentiepoeder	6 ,	0.7,	0.3 %
totaal	406 ton	210 ton	

2.2.1 Cadmeren

Cadmeren is (op wereldschaal) het belangrijkste toepassingsgebied van cadmium. Het is het aanbrengen van een Cd-houdend laagje op ijzer- en staalproducten om corrosie tegen te gaan. Evenals zink (verzinken) heeft Cd het voordeel dat het chemisch meer actief is dan het materiaal dat beschermd wordt; het reageert met corroderende stoffen en vormt een afsluitende laag. De bescherming is hierdoor beter dan met stoffen als Cu, Ni, Sn, Au en Ag, die slechts een vrij inerte beschermlaag vormen, waarbij vooral bij onvolkomenheden in deze laag de kans op aantasting groot is (1.8).
Hoewel de beschermende werking van cadmium toeneemt met de dikte van de aangebrachte laag, kan het laagje toch zo dun zijn dat de vorm van het product niet veranderd wordt; vooral bij schroeven en ander gereedschap is dit een voordeel. Cd is beter bestand tegen condenswater en zout dan zink; doordat het gemakkelijker gesoldeerd kan worden dan Zn is het beter te gebruiken in electrische en electronische apparatuur.
Om de beschermende werking van Cd te vergroten wordt vaak een nabehan-

deling met chroom toegepast. Nadelen van het gebruik van Cd t.o.v. Zn zijn : hogere kostprijs (bij lager gebruik per eenheid product), minder gemakkelijk toe te passen en vervuilingsaspecten; vooral dit laatste punt zal bepalen in hoeverre het cadmeren in de toekomst door verzinken verdrongen zal worden.
Doordat de bij cadmeren gebruikte hoeveelheden Cd relatief gering zijn is recycling niet mogelijk : na het afdanken van huishoudelijke apparaten, auto-onderdelen, schroeven e.d. gaat het Cd mee naar vuilnisbelt, vuilverbranding of schroothoop; in het laatste geval zal het bij de fabricage van staal uit schroot luchtverontreiniging veroorzaken.
Het cadmeren van voorwerpen die met levensmiddelen in aanraking komen heeft in het verleden tot voedselvergiftigingen geleid (1.9).

2.2.2 Pigmenten

Het gebruik van Cd in synthetische pigmenten is al ruim 100 jaar bekend; het gebruik van het mineraal greenockite (CdS) al 2000 jaar (1.12). Oorspronkelijk werden ze vooral gebruikt door kunstenaars, in verfmateriaal, maar sinds de sterke uitbreiding van het gebruik van kunststoffen worden Cd-pigmenten vooral hierin toegepast (in Europa ca. 80 % van het totaal gebruik van Cd in pigmenten (1.10), tegenover 10 % voor keramiek en 10 % voor verven). Cadmiumgeel bestaat uit een mengsel van CdS en ZnS; cadmiumrood en -oranje bestaan uit mengsels van CdS en CdSe. Deze pigmenten zijn kleurecht, lichtecht, hittebestendig, verplaatsen zich niet en zijn bestand tegen verwering. De vervanging van Cd-pigmenten door andere levert technische bezwaren op; alleen in PVC is dit mogelijk (1.10).
Het gebruik van Cd in verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen is in Nederland wel toegestaan, maar aan voorschriften wat betreft vrijkomen gebonden (1.1).
Het Cd in afval is voor 20-30 % afkomstig uit plastics; de emissie bij verbranding van Cd-houdende plastic afvalproducten wordt in West-Duitsland op ca. 2 ton per jaar geschat (2 % van totale Cd-emissie), daarnaast blijft een deel van het Cd achter in de asresten of op stoffilters bij afvalgasreiniging. Het vrijkomen van Cd uit plastics in vuilstortplaatsen is, doordat de stabilisatoren (zie onder) weinig

toegankelijk zijn voor afbraak en door de zeer geringe oplosbaarheid van de pigmenten, waarschijnlijk klein, en zal nauwelijks een bijdrage leveren aan de grondwaterverontreiniging ter plaatse (1.11).

2.2.3 Stabilisatoren voor kunststoffen

Onder invloed van licht en warmte kunnen kunststoffen als PVC aangetast worden, waarschijnlijk door afsplitsing van HCl, dat als autokatalysator werkt bij de verdere afbraak. De werking van stabilisatoren berust op het binden van HCl, waardoor de afbraak gestopt wordt.
Het verbruik van PVC, en daarmee het gebruik van Cd-bevattende stabilisatoren, neemt nog steeds toe. Onderzoek naar de vervanging door andere stabilisatoren is gaande (1.13).
Het gebruik van Cd-stabilisatoren in verpakkingsmateriaal voor levensmiddelen is in Nederland niet toegestaan (1.1).

2.2.4 Accumulatoren

Accumulatoren met cadmium als anodemateriaal werden begin deze eeuw in Zweden ontwikkeld; het kathodemateriaal is nikkel. De voordelen boven loodaccu's zijn een langere levensduur, een grotere compactheid en een grotere betrouwbaarheid. Een nadeel is de hogere aanschafprijs, die veroorzaakt wordt door de hogere kosten van Cd en Ni.
Kleinere accumulatoren (batterijen) worden o.a. gebruikt in rekenmachines, scheerapparaten, tandenborstels en heggescharen. Grotere accu's worden gebruikt in de luchtvaart en in militaire voertuigen. Zeer grote accu's dienen in ziekenhuizen en hotels voor de energievoorziening in noodgevallen.
Naast Cd-Ni accu's bestaan er Cd-Ag accu's. Deze hebben een hogere kostprijs en een kortere levensduur; ze worden alleen gebruikt vanwege hun grote vermogen.
Het in accu's gebruikte Cd kan voor vrijwel 100 % hergebruikt worden.

2.2.5 Diversen

- Legeringen : in legeringen worden altijd slechts geringe hoeveelheden Cd gebruikt; het totale gebruik voor dit doel is wel groot : in de U.S.A. en de U.K. 6.5 % van het totaal, in Japan 8.5 % (1.15). De legeringen worden vooral toegepast in soldeer.
- Het stabiele isotoop ^{113}Cd wordt vanwege zijn vermogen om thermische neutronen te absorberen gebruikt in lage-temperatuur reactoren (1.15).
- In kathodestraalbuizen en televisie- en radarapparatuur wordt een mengsel van CdS, ZnS, Cu en Ag gebruikt, vanwege zijn fosforiserende eigenschappen (1.15).
- Een Cu-Cd legering is goed bestand tegen slijtage en krachtige electrische stroom, en vindt toepassing in schakelaars en stroomverdelers in auto's (1.15).
- In zonnecollectoren kan CdS gebruikt worden als alternatief voor silicium; de efficiency van CdS is de helft tot eenderde van die van silicium, de prijs is echter lager, wat in de toekomst een factor zal kunnen zijn waardoor het verbruik in deze sector belangrijk kan toenemen (1.15).
- In lichtsterktemeters worden CdS-bevattende foto-electrische cellen gebruikt.
- In het fungicide Zineb komt Cd voor (waarschijnlijk als verontreiniging van het gebruikte zink); het gebruik hiervan is mede verantwoordelijk voor het hoge Cd-gehalte in tabak (1.16). In Nederland wordt Zineb toegepast in o.a. de sierteelt, de fruitteelt en de groenteteelt.
- Cadmium wordt gebruikt bij lithografie, graveren en lassen (1.18), en in chemicaliën voor de glasfabricage (1.16).

Samenvattend kan gezegd worden dat de toepassing van cadmium zeer verspreid is. Ondanks de hoge prijs maar dankzij de goede eigenschappen wordt het vaak, in kleine hoeveelheden per eenheid product, gebruikt, wat recycling in de meeste gevallen onmogelijk maakt en het tegengaan van verspreiding van Cd in het milieu eveneens.

2.3 Bronnen van cadmiumverontreiniging

De wegen waarlangs cadmium in het milieu terechtkomt zijn niet meteen duidelijk wanneer de toepassingen van cadmium bekend zijn.
Zo zal het Cd dat voor cadmeren gebruikt wordt voor een belangrijk deel op de schroothoop terechtkomen, en in de bodem inspoelen of bij de verwerking van het schroot bij de staalfabricage in vluchtige verbindingen ontsnappen. Het in kunststoffen gebruikte Cd zal uiteindelijk bij vuilverbranding luchtverontreiniging veroorzaken, bij vuilstort waarschijnlijk tamelijk inert blijven en bij composteren na sorteren gestort of op (landbouw)gronden terechtkomen.
Het in accumulatoren gebruikte Cd kan technisch gezien vrijwel geheel hergebruikt worden; bij batterijen lijkt dit echter onhaalbaar en zal het dezelfde weg als het Cd uit kunststoffen volgen.

Behalve door direct gebruik wordt het milieu ook indirect met Cd verontreinigd, namelijk doordat het als verontreiniging in verschillende stoffen voorkomt. Een aantal voorbeelden hiervan zijn :

Steenkool

Cd-gehaltes in steenkool die in de litteratuur genoemd worden zijn : 1 tot 2 ug/g[1] in bitumineuze steenkool (1.19); tot 50 ug/g (1.20); gemiddeld 0.25 ug/g (1.1).
In Nederland worden steenkolen vooral in electriciteitscentrales gebruikt; bij de zuivering van rookgassen zal het grootste deel van het Cd in de opgevangen vliegas achterblijven.
Verbrandingsresiduen in electriciteitscentrales zijn te onderscheiden in vliegas en grove as. De samenstelling van deze residuen varieert sterk en is afhankelijk van de samenstelling van de kolen.
Litteratuurgegevens over o.a. de gehalten aan zware metalen en geproduceerde hoeveelheden zijn te vinden in het SVA rapport 2812 (1.93).

1 : in de tekst wordt om technische redenen ug gebruikt i.p.v. µg

Enkele cijfers uit dit rapport over de asproductie zijn (in Mton) :

productie	totaal	vliegas	grove as
situatie in 1978	0.2	0.16	0.04
in jaar 2000	1 - 3	0.8 - 2.4	0.2 - 0.6
Cd-gehalte		0.2 - 16.3 ug/g	0.7 ug/g

Dus totaal in de as aanwezig : situatie 1978 : 0.06-2.64 ton Cd
in jaar 2000 : 0.30-39.5 ton Cd

Fosfaatmeststoffen.

Het cadmium dat aanwezig is in fosfaatertsen is daar vermoedelijk in terecht gekomen tijdens de afzetting in marien milieu, door insluiting van skeletdelen zoals tanden van vissen en andere zee-organismen (1.21).
Gehalten aan Cd in fosfaatertsen zijn, volgens verschillende litteratuurbronnen : 13 ug/g (1.22); 30-90 ug/g (1.24); 5-100 ug/g (1.25) 4-109 ug/g (1.26).

Het Cd uit fosfaaterts komt vrijwel geheel in de meststoffen terecht (1.25). Daarnaast kan het $ZnSO_4$ (mogelijk wordt hier H_2SO_4 bedoeld, afkomstig van de zinkfabricage), dat bij de fabricage gebruikt wordt, Cd bevatten (98 ug/g, 1.22), evenals het gebruikte dolomiet, kalksteen (2 ug/g, 1.22).

De gehalten zoals die uiteindelijk in de fosfaatmeststoffen voorkomen zijn afhankelijk van de gebruikte grondstoffen en de soort mest : superfosfaat bevat over het algemeen meer Cd dan andere fosfaten.

In het volgende overzicht worden in de litteratuur gevonden waarden gegeven van cadmiumgehalten in fosfaatmeststoffen van verschillende herkomst. De gehalten zijn uitgedrukt in ug Cd per gram meststof.

Tabel 2.3 Cadmiumgehalten van fosfaatmeststoffen[a]

meststof	herkomst	gehalte	lit.
superfosfaat	U.S.A. (S.Carolina)	15 - 21	22
superfosfaat	Australië	50 - 170	25
div. fosfaatmeststoffen	,	18 - 91	24
superfosfaat	,	38 - 48	24
div. fosfaatmeststoffen	U.S.A.	20 - 52	26
div. fosfaatmeststoffen	U.S.A. (Wisconsin)	1.5 - 9.1	27
superfosfaat	U.S.A.	110	40

a : ug Cd per gram meststof

In Japan zijn gehalten beneden 1.5 ug/g per procent P_2O_5 toegestaan. Voor de Amerikaanse staat Wisconsin wordt de jaarlijkse Cd-gift via fosfaatmeststoffen op 2150 kg geschat, tegenover 1700 kg via zuiveringsslib (1.28).
Het gemiddelde fosfaatgebruik in de vorm van P-meststoffen in de Verenigde Staten was in de afgelopen 15 jaar : 15 kg P/ha/jaar, met een gemiddeld Cd-gehalte van 10 ug Cd/gram meststof, wat een Cd-belasting van 0.0017 kg/ha/jaar oplevert (1.106). Dit zou voor het Nederlandse land- en tuinbouwareaal (ca. 20.000 km^2) neerkomen op 3.4 ton Cd/jaar. Voor Nederland lopen de schattingen voor de Cd-gift via slib uiteen van 2 ton/jaar (1.29) tot 5.6-16.6 ton/jaar (1.1). Het in Nederland gebruikte dubbelsuper bevat vermoedelijk minder cadmium dan de meeste superfosfaten.

Zuiveringsslib

Het in afvalwater aanwezige Cd wordt hieruit slechts gedeeltelijk verwijderd bij de behandeling in zuiveringsinstallaties. Bij het verge-

lijken van zes Amerikaanse installaties bleken de verwijderingspercentages uiteen te lopen van 0 tot 29 %, wat Cd-gehaltes in het slib gaf van 8-135 ug/g (ppm). De verwijdering verliep beter bij hogere Cd-gehalten in het influent, beter in tweetraps dan in eentraps installaties en bij een goede verwijdering van gesuspendeerd materiaal. (1.31) In de litteratuur gevonden waarden van Cd-gehalten in zuiveringsslib staan vermeld in tabel 2.4

Tabel 2.4`: Cadmiumgehalten van zuiveringsslib (ug/g droge stof)

herkomst		aantal monsters	spreiding	Cd-gehalte gemiddeld	mediaan	lit.
U.S.A. Noord-Oost		43	0.6- 970	72	13	32
Zwitserland			2 -1095	31	6	36
U.S.A. California		6	1 - 140	48		9
U.S.A.		8	32 -1177	228	233	37
Engeland en Wales		42	60 -1500			36
Zweden		93	2 - 171		7	36
U.S.A. Michigan		57	2 -1100		12	36
België		22	0 - 299	21		120
Nederland	'76	321		28		35
idem	'77	311		18		34
idem	'78	365		10		91
idem	'79	405		8		92
id. in landb.	'76	-		15		35
gebruik	'77	-		13		34
idem	'78	-		11		91
idem	'79	-		7		92

Cadmiumgehalten in slib die in verschillende landen als maximaal toelaatbaar gelden bij landbouwkundig gebruik zijn (1.36) :

Zwitserland	30	ug Cd/g slib
U.S.A. Pennsylvania	50	,
Maryland	20	,
Zweden	25	,
Nederland	10	,

Voor Nederland geldt als advies : bij maximaal 10 ug/g in het slib ten hoogste 2 ton per jaar per hectare op bouwland en 1 ton/jaar/ha op grasland.
Als norm voor de bodem in Engeland geldt : maximaal toelaatbaar Cd-gehalte 2 ug/g, maximaal toelaatbare gift 5 kg/ha in 30-50 jaar; voor Duitsland zijn deze cijfers resp. 2.5 ug/g en 7.5 kg/ha (1.36).

Compost

Compost dat gemaakt is van stedelijk afval bevat Cd : vijf onderzochte monsters gaven een gemiddelde van 8.4 ug/g, met een spreiding van 2.0-13.4 (1.90); dit Cd is afkomstig van organisch afval, papier en, vermoedelijk in geringe mate, van plastics.

Schroot

Schroot bevat aanzienlijke hoeveelheden Cd, doordat de metalen eruit dikwijls zijn gecadmeerd of verzinkt (met door Cd verontreinigd Zn). Wanneer het schroot gebruikt wordt voor de staalfabricage dan kan het Cd als CdO ontsnappen en luchtverontreiniging veroorzaken; bij het gebruik van stoffilters zal het opgevangen CdO met het stof afgevoerd worden (1.1).

Papier

Cadmium wordt verhoudingsgewijs gemakkelijk door planten en dus ook door bomen opgenomen; uiteindelijk komt het langs deze weg in het papier terecht. Bij de papierfabricage worden gegalvaniseerde baden gebruikt die gevuld zijn met corrosief materiaal, waardoor een toe-

voeging van Cd plaatsvindt.
De gehalten aan Cd van verschillende papiersoorten variëren hierdoor van 0.08 tot 0.55 ug/g (1.38). Doordat enorme hoeveelheden papier als afval gestort of verbrand worden komt langs deze weg veel Cd in het milieu (1.20).

Autobanden

Bij de vulcanisatie van rubber voor autobanden wordt ZnO en Zn-diethyl /methyl-carbanaat gebruikt. Doordat het zink verontreinigd is met cadmium bevatten autobanden Cd in hoeveelheden van 20-90 ug/g (1.38). Door slijtage van de banden komt het Cd langs autowegen terecht, waarbij de gehalten in de grond tot 60 ug/g kunnen oplopen (1.39). Behalve uit autobanden is dit Cd ook afkomstig van :

Dieselolie en smeerolie

Zoals in de meeste fossiele brandstoffen komt ook in aardolie van nature Cd voor, en daarmee in de producten die daaruit vervaardigd worden; daarnaast is het cadmium afkomstig van gegalvaniseerde tanks en leidingen, en van toevoegingen zoals het anti-oxidant Zn-dithiofosfaat in smeerolie (1.38). De bijdragen aan de luchtverontreiniging met cadmium van autobanden en dieselolie worden op resp. 2.8 en 0.56 gram per 10^6km autorijden geschat (1.40).

Zink

Zoals reeds in par. 2.1 is vermeld, wordt Cd geproduceerd uit zinkertsen, waarin het als 'verontreiniging' voorkomt; het gehalte wordt op gemiddeld 0.4 % geschat. Het uiteindelijk geproduceerde Zn kan, afhankelijk van de kwaliteit, tot 0.05 % Cd bevatten, en het gebruik van Zn is dan ook een permanente bron van Cd-verontreiniging, zoals in het bovenstaande reeds is aangetoond. Voordat Cd uit Zn geproduceerd werd moet de verontreiniging langs deze weg vele malen groter geweest zijn.

Voor Nederland is door van Vliet en Feenstra (1.121) een schatting gemaakt van de hoeveelheden cadmium die langs verschillende wegen in het milieu terechtkomen. De resultaten (geldend voor 1980) staan in de volgende tabel.

Tabel 2.5 Emissies van cadmium in Nederland in 1980 (ton/jaar)

via :	hoeveelheid	percentage van totaal
havenslib, op het land geborgen (1.29)	65 ton	39 %
industrieel (water)	15 ,	9 %
industrieel (lucht)	2 ,	1.2 %
zuiveringsslib	2.4 ,	1.4 %
zuiveringseffluent	2.1 ,	1.3 %
huishoudelijk afvalwater	0.4 ,	0.2 %
kunstmeststoffen	4 - 7 ,	2.4- 4 %
autowrakken + shredderstof	25 -31 ,	15 -19 %
vuilverbranding (as + slakken)	23.8 ,	14 %
vuilstort	16.8 ,	10 %
ertsresten	3 ,	1.8 %
vliegas electr. centrales	2 ,	1.2 %
compost	0.5 ,	0.3 %
totaal	162 - 171 ton	

Het verschil tussen de 210 ton die naar schatting in Nederland jaarlijks verbruikt wordt (zie tabel 2.2) en de 162-171 ton uit tabel 2.5 wordt o.m. veroorzaakt door permanent gebruik van producten; daarnaast is de aanvoer van Cd via slib uit zee van belang.
Niet genoemd in tabel 2.5 zijn de aanvoer van Cd door Rijn en Maas, m.u.v. havenslib. De totale aanvoer wordt geschat (1982) op 195 ton/j. Dit wordt gedeeltelijk geaccumuleerd in het Haringvliet (51 %) en het

IJsselmeer (9 %), of als havenslib op het land geborgen (13 %). Plus-minus 27 % verdwijnt gebonden aan slib of in oplossing naar de Noordzee (1.117).

De schatting voor het Cd in havenslib dat van Rijn en Maas afkomstig is bedraagt 25 ton/jaar (13 % van 195 ton). Dit houdt in dat ca. 40 ton Cd van mariene herkomst jaarlijks via havenslib op het land wordt gebracht (65 ton, zie tabel, minus 25 ton).

Uit tabel 2.4 blijkt dat de Cd-gehalten van zuiveringsslib sinds 1976 sterk zijn gedaald. In '79 was de totale slibproductie ca. 0.26 Mton (ds), met een gemiddeld Cd-gehalte van 8 ug/g; hiervan ging 38.9 % naar land- en tuinbouw, met een gemiddeld gehalte van 7 ug/g (1.92).

Dit geeft een totale Cd-aanvoer via slib van 2.07 ton/jaar, wat lager is dan de schatting uit bovenstaande tabel; het deel dat naar land- en tuinbouw gaat bedraagt 0.71 ton.

Het is niet bekend wat de bestemming is van het Cd dat vroeger via de riolering in het zuiveringsslib terechtkwam; gedeeltelijk zal dit na zuivering aan de bron hergebruikt worden, het overige zal (al dan niet gecontroleerd) gestort worden.

2.4 Cadmium als luchtverontreiniging

Het optreden van cadmium als luchtverontreiniging wordt veroorzaakt door mijnbouw, industriële activiteiten, vuilverbranding, verbranden van fossiele brandstoffen en slijtage van Cd bevattende materialen. Geschat wordt dat in 1968 in de U.S.A. de metallurgische bedrijven en de recycling van schroot verantwoordelijk waren voor 89 % van de luchtverontreiniging met Cd, het terugwinnen van koper uit radiatoren voor 5 % en vuilverbranding voor 4 % (1.40). De Cd-gehalten in lucht zoals die gemeten worden in stedelijke gebieden liggen meestal tussen 0.002 en 0.005 ug/m^3 (1.1), in landelijke gebieden liggen ze lager. Zoals te verwachten is worden rond smelterijen en metallurgische bedrijven aanzienlijk hogere concentraties gevonden : op 100 meter afstand van een fabriek in Zweden werd een 24-uurs gemiddelde gemeten van 5.4 ug/m^3 (1.41).

Door het RID te Voorburg worden in het kader van het landelijk meetnet regenwaterkwaliteit op 27 punten in Nederland o.m. de (droge en natte) depositie van cadmium bepaald.
In het onderstaande overzicht staat, voor een aantal perioden, de gemiddelde depositie voor de 27 punten.

periode			depositie
1-7-'78	tot	1-1-'80	2.14 ug/m^2/etmaal
1-1-'80	tot	1-1-'81	0.63 ,
1-1-'81	tot	1-1-'82	0.76 ,
1-1-'82	tot	1-7-'82	0.56 ,

Het gewogen gemiddelde over de periode 1-7-'78 tot 1-7-'82 bedroeg dus 1.22 ug/m^2/etmaal.
Wanneer het totale oppervlak van Nederland op 32500 km^2 wordt gesteld dan was de depositie over het gehele land in genoemde periode gemiddeld 14.5 ton/jaar.
Aangezien ca. 62 % van het oppervlak voor land- en tuinbouw gebruikt wordt is de hoeveelheid Cd die langs deze weg op deze gronden komt ca. 9 ton/jaar. Deze 9 ton kunnen vergeleken worden met de schattingen voor de hoeveelheden Cd die via resp. zuiveringsslib (0.71 ton) en

via fosfaatmeststoffen (3.4 ton/jaar) op landbouwgronden terechtkomen. Dit geeft een schatting voor de totale belasting van landbouwgronden van 13 ton/jaar; de bijdrage van luchtverontreiniging is dus ca. 70 %.
Bij een dikte van de bouwvoor van 30 cm. betekent deze belasting van 13 ton/jaar een verhoging van het gehalte in de grond van 1.4 ng/g per jaar; bij een bouwvoor van 10 cm. (grasland) : 4.3 ng/g/jaar. Bij een gehalte van 0.3 ug/g betekent dit een jaarlijkse verhoging van respectievelijk 0.5 en 1.4 %.

Henkens (1.113) komt vanwege een mogelijke onbetrouwbaarheid van de depositiewaarden in '78 en '79 op een schatting van 7 ton/jaar voor de depositie op land- en tuinbouwgronden. Zijn schatting voor het aandeel van neerslag in de belasting met Cd van bouwland is 39 %; voor grasland, waar relatief minder fosfaatmeststoffen worden toegediend, is de schatting 45 %.

2.5 Cadmium in oppervlaktewater

De gehalten aan cadmium in niet-verontreinigd oppervlaktewater liggen tussen 0.05 en 0.20 ug/l (ppb) (1.42); hogere gehalten worden gevonden in gebieden waar ertslagen voorkomen.
Nabij metaalverwerkende industrieën zijn de gehalten veelal sterk verhoogd, waarbij deze stroomafwaarts vrij snel afnemen door vastlegging aan slibdeeltjes. Bij het uitstromen van rivierwater in de zee vindt mobilisatie plaats door het hoge zoutgehalte, en verder een verlaging van het Cd-gehalte van het slib door vermenging met niet-verontreinigd slib.
In Nederland zijn Rijn en Maas belangrijke aanvoerwegen van Cd : voor 1982 wordt de aangevoerde hoeveelheid op 195 ton geschat (1.117), waarvan 60 % gebonden is aan slib (1.1). De afzetting van vervuild rivierslib leidt tot hogere Cd-gehalten in de uiterwaarden; het dumpen van havenslib geeft plaatselijk sterke verhoging van de zware metaalgehalten in de bodem.

2.6 Cadmium in de bodem

In niet-verontreinigde bodems komen cadmiumgehalten voor van 0.01 tot 7 ug/g, met als gemiddeld gehalte 0.06 ug/g; de hoge gehalten zijn te vinden op plaatsen waar zinkmineralen voorkomen (1.43). In Nederland komen van nature geen gehalten boven 1 ug/g voor.
Door het Inst. voor Bodemvruchtbaarheid werden (o.m.) cadmiumgehalten bepaald van een groot aantal uit Nederland afkomstige grondmonsters, verdeeld over 5 grondsoorten (1.114).
De gemiddelde Cd-gehalten waren (ug/g) :

kleigronden (248 monsters)	: 0.5	zandgronden (63 m.)	: 0.3
laagveen (40 m.)	: 0.9	dalgronden (22 m.)	: 0.3
lössgronden (?)	: 0.9		

Verontreiniging van de bodem met cadmium kan plaatsvinden door het neerslaan van luchtverontreiniging, via fosfaatmeststoffen, compost, zuiveringsslib, het storten van (huis)vuil, irrigatiewater en door het gebruik van fungiciden.
Uitzonderlijk hoge gehalten worden vooral gevonden rond zinksmelterijen : in een laagje omgezet bladafval werd een gehalte van 1750 ug/g gemeten; dit was op 1 km afstand van een zinksmelterij. Op een afstand van 21 km werd pas de achtergrondsconcentratie bereikt (1.44). Bij nieuwere smelterijen is de emmissie van Cd echter veel kleiner dan bij oudere installaties, zodat het belang van het smelten van zink als verontreinigingsbron kleiner zal worden (1.45). In Nederland staat in Budel-Dorplein een zinksmelterij; op 1.3 km afstand ervan werd in de bovenlaag van de bodem een gehalte van 9 ug/g gevonden (1.47).
Langs autowegen komen verhoogde gehalten voor (zie 2.3); de mate van verontreiniging is sterk afhankelijk van de verkeersintensiteit, windrichting en afstand tot de weg; in Nieuw-Zeeland werd bij een autoweg, op 1 cm diepte, een gehalte gevonden van 60 ug/g (1.39).
Door het strooien van wegenzout kan vlak naast de weg uitspoeling van cadmium optreden.
Uiterwaarden vertonen door de afzetting van verontreinigd slib vaak hogere gehalten aan zware metalen. Langs de Rijn en de IJssel werden gehalten van resp. 9.1 en 8.6 ug/g gemeten (1.46); langs de Geul een gehalte van 11.5 ug/g (1.47).

Het accumuleren van zware metalen in rijstvelden door irrigeren met verontreinigd water is vooral in Japan voorgekomen : gehalten tot 32 ug/g in de bouwvoor werden gevonden (1.48). Het op deze manier binnendringen van Cd in de voedselketen heeft zeer waarschijnlijk tot de Itai-Itai ziekte geleid (zie 2.8).

In woonhuizen kan Cd voorkomen in stof, vooral door slijtage van rubberen delen van vloerkleden; dit rubber kan 3000 ug Cd per gram bevatten (1.49).

Het toedienen van Cd-bevattend zuiveringsslib voor bemestingsdoeleinden (zie 2.3) kan behalve tot bodemverontreiniging ook leiden tot een pH-daling, wat een extra gevaar voor opname van cadmium door planten inhoudt; gehalten in de bodem tot 30 ug/g werden gemeten, na jarenlang toedienen van slib (1.32).

Doordat zuiveringsslib veel organische stof bevat, waaraan zware metalen sterk worden gebonden, kan het voorkomen dat de beschikbaarheid van het toegevoegde Cd aanvankelijk gering is, en pas toeneemt na afbraak van de organische stof (1.50).

De verhoging van het Cd-gehalte in de bodem als gevolg van de toediening van fosfaatmeststoffen is meestal niet bijzonder groot, maar wel significant. Zo werd gevonden dat het gedurende 40 jaar toedienen van superfosfaat aan een weiland leidde tot een verhoging van het cadmiumgehalte van de bodem van 0.009 tot 0.162 ug/g, waarbij vrijwel al het Cd bleek te zijn achtergebleven in de bouwvoor (1.24). Vooral meststoffen welke de zuurgraad van de bodem verlagen kunnen leiden tot een verhoogde opname door planten.

Zoals reeds in 2.3 is vermeld, is de totale hoeveelheid Cd die via fosfaatmeststoffen over landbouwgronden wordt verspreid vaak groter dan idem via zuiveringsslib, maar doordat het slib over een kleiner areaal verspreid wordt zijn de gevolgen voor de bodemgehalten aan Cd plaatselijk veel groter.

Wanneer men echter van het principe uitgaat dat Cd zoveel mogelijk uit de voedselketen, en daarmee van landbouwgronden geweerd moet worden, dan is het belang van fosfaatmeststoffen als verontreinigingsbron groter dan dat van zuiveringsslib.

De processen die de mobiliteit van cadmium in de bodem bepalen worden in 2.9 besproken.

2.6.1 Cadmium in het grondwater

De Cd-gehalten in de bodemoplossing liggen doorgaans in het ppb-gebied (ug/l). Voor 68 Californische gronden werden gehalten in verzadigingsextracten gevonden lager dan 10 ug/l (1.2). Bij 44 Duitse bosgronden werd de concentratie in de 'gleichgewichts-bodenlösung' bepaald : de gehalten lagen tussen 2 en 38 ug/l, en gemiddeld op 11.5 ug/l (1.63).
In een grond langs de Geul, door slibafzetting verontreinigd, werd op een diepte van 220-230 cm, dit was onder de grondwaterspiegel, een gehalte van 3 ug/l gemeten in de bodemoplossing, bij een gehalte in de grond van 2 ug/g (1.47).
In percolatiewater uit een vuilstortplaats in Ambt-Delden (Ned.) werd een Cd-gehalte van 250 ug/l gemeten (1.54).
Duidelijke gevallen van grondwaterverontreiniging vindt men bij mijnen en metallurgische bedrijven. In Japan bevatten 3 drainmonsters bij een mijn, met een pH van 7-8, gehalten van 5-61 ug/l; een monster met pH 2.8 : 4130 ug/l (1.56).
Op Long Island, New York, werd bij een cadmeerbedrijf, op 10 m diepte, een gehalte gevonden van 3200 ug/l (1.56).
De concentratie in de bodemoplossing wordt sterk beïnvloed door anaërobie : bij rijstgronden met gehalten van resp. 0.1 en 10 ug/g bevatten verzadigingsextracten onder anaërobe omstandigheden resp. 0.8 en 1.2 ug/l; onder aërobe omstandigheden resp. 30 en 1420 ug/l (1.57).
Een verklaring hiervoor is het neerslaan van het zeer slecht oplosbare CdS onder anaërobe omstandigheden (zie 2.9.6).

2.6.2 Cadmium in planten

Een verhoging van het Cd-gehalte in planten kan het gevolg zijn van afzetting op de bladeren, mogelijk gevolgd door opname door de huidmondjes of via de epidermis, of door opname via het wortelstelsel uit de bodem.
In een niet-verontreinigd gebied in Denemarken werd een bijdrage van 20 tot 60 % gevonden van directe opname uit de atmosfeer aan het Cd in gewassen (1.115); in verontreinigde gebieden zou deze bijdrage nog hoger kunnen zijn.
Het uit de bodem opgenomen Cd blijft voor een groot deel achter in de

buitenste lagen van de wortel, waar het vermoedelijk adsorbeert. Een transport naar bovengrondse delen vindt wel plaats, maar de gehalten in vruchten en zaden e.d. zijn altijd lager dan in de worteldelen; door afzetting op bladeren kan echter het gehalte in de wortels overtroffen worden.

Symptomen van schade aan de plantengroei zijn : chlorose, bladverkleuring, verwelken of afsterven van het blad en, in het algemeen, groeireductie.

De gevoeligheid voor Cd-vergiftiging en de opname bij eenzelfde gehalte in het groeimedium verschillen echter sterk bij verschillende plantesoorten. Zo trad in een watercultuur-experiment bij bonen een groeireductie op van 50 % bij een concentratie in oplossing van 0.2 ug/ml, terwijl dit bij kool bij 9 ug/ml optrad; de concentratie in het blad was onder die omstandigheden respectievelijk 22 en 800 ug/g (1.58).

De proeven die gedaan zijn om de cadmiumopname door planten na te gaan zijn veelal uitgevoerd met concentraties in de bodem die variëren van enkele tientallen tot honderden ug/g; deze gehalten komen echter alleen rond bepaalde industrieën en zinksmelterijen voor. Een groeireductie of fytotoxiciteit zal onder minder extreme omstandigheden niet snel voorkomen, een verhoogde opname door de plant echter wel, wat een wezenlijk gevaar inhoudt (zie 2.8).

Uit de volgende voorbeelden moge blijken dat reeds een geringe verhoging van het Cd-gehalte in de bodem tot een duidelijke verhoging van het gehalte in de plant kan leiden.

Bij een vergelijking van twee gronden waarvan er een ten gevolge van bemesting met fosfaatmeststoffen een verhoogd Cd-gehalte had (0.077 t.o.v. 0.004 ug/g, gemiddeld over 0-10 cm) bleek dat de gewassen haver, klaver en lucerne die op de bemeste grond verbouwd werden duidelijk meer Cd bevatten dan op de onbemeste grond; de gehalten waren voor bemest - onbemest resp. 0.28-0.02 ug/g (haver); 1.34-0.10 ug/g (klaver) en 0.60-0.03 ug/g (lucerne) (1.24).

Japanse rijstvelden die niet meer dan 1 tot 3 ug/g Cd bevatten produceerden rijst die voor consumptie werd afgekeurd, omdat hij meer dan 0.4 ug/g Cd bevatte (1.59).

De opname door planten van Cd uit de bodem is van een groot aantal factoren afhankelijk, zoals : pH, CEC, organische stofgehalte, kleigehalte, gehalten aan andere zware metalen en aan fosfaat, calcium en hydroxiden, bindingsvorm van het Cd, redoxpotentiaal, plantesoort,

groeistadium, en uiteraard het Cd-gehalte in dat deel van de bodem waarin de wortels zich bevinden.
Het zal duidelijk zijn dat het opstellen van een norm voor de toelaatbaarheid van Cd in de bodem uit het oogpunt van de bescherming van de voedselketen niet eenvoudig zal zijn.

2.7 Toxiciteit

Cadmium heeft de eigenschap dat het zich in het lichaam ophoopt.
Schattingen voor de biologische halfwaardetijd (dit is de tijd die het lichaam nodig heeft om de helft van een opgenomen hoeveelheid stof weer uit te scheiden) lopen uiteen van ca. 13 jaar (1.62) tot 20-30 jaar (1.60); hij is o.m. afhankelijk van de dagelijkse Cd-opname, geslacht en leeftijd.
Het zich ophopen van cadmium vindt vooral plaats in de lever en in de nierschors, en wanneer een bepaald critisch niveau wordt overschreden, dan wordt de werking van de nieren aangetast, wat blijkt uit een verhoogd eiwitgehalte in de urine.
Andere ziekteverschijnselen die worden toegeschreven aan dan wel in verband gebracht worden met cadmium zijn : (1.60)

- verstoring van de koperhuishouding van het lichaam, waardoor de elasticiteit van de bloedvaten vermindert en hart- en vaatziekten kunnen optreden;
- zink wordt door cadmium uit zijn enzymen verdrongen; dit is mogelijk doordat beide metalen chemisch sterk verwant zijn; er treden zinkgebreksverschijnselen op terwijl toch voldoende zink in het lichaam aanwezig is;
- cadmium verhindert het vrijmaken van ijzer uit de lever, wat bloedarmoede veroorzaakt;
- de aanmaak van enzymen wordt verstoord;
- de calciumhuishouding van het lichaam wordt ontregeld, wat leidt tot ontkalking van de botten; dit verschijnsel kwam voor bij de Itai-Itai-ziekte (au-au-ziekte). De naam heeft betrekking op de vreselijke pijnen die de slachtoffers van deze ziekte lijden; in het laatste stadium is het kuchen al voldoende om de door ontkalking verzwakte ribben van de patiënten te breken. In de zestiger jaren zijn enige tientallen mensen in Japan aan deze ziekte overleden.

Vermoedelijk verliep de opname van Cd door de slachtoffers via de consumptie van rijst met een cadmiumgehalte dat verhoogd was, doordat de rijstvelden bevloeïd waren met verontreinigd irrigatiewater. De ziekte kwam vooral voor bij oudere vrouwen, die door hun kleding lange tijd niet aan zonlicht blootgesteld waren geweest en daardoor aan vitamine-D gebrek leden;

- bij langdurige blootstelling (vooral industrieel) aan hoge cadmiumconcentraties in de lucht treedt verlies van reuk- en smaakzin op.

Ondanks al zijn toxische eigenschappen is Cd een essentieel element, met waarschijnlijk een functie in bepaalde enzymen. Dit werd aangetoond in een proef met ratten, die in een absoluut Cd-vrij milieu gehouden werden, met verschillende Cd-gehalten in hun voedsel. Het bleek dat zowel de afwezigheid van als een teveel aan Cd groeistoornissen veroorzaakte (1.64). Aangezien Cd vrijwel altijd in geringe hoeveelheden in voedsel en drinkwater aanwezig is, lijkt een gebrek aan Cd onder normale omstandigheden niet waarschijnlijk.

2.8 Opname door de mens

De wegen waarlangs de mens cadmium opneemt zijn het maagdarmkanaal : voedsel en drinkwater, en de luchtwegen : luchtverontreiniging, waaronder sigaretterook. Schattingen voor de opname via voedsel lopen voor verschillende landen uiteen van 38 tot 64 ug/dag (1.41); van deze hoeveelheid wordt echter slechts 5-10 % geabsorbeerd in het maagdarmkanaal (1.60), de rest wordt via de ontlasting uitgescheiden. De absorptie is echter groter bij calcium- en/of vitaminegebrek in het dieet (1.41,60).

De bijdrage van de luchtwegen wordt voor niet-verontreinigde gebieden geschat op 0.02-0.2 ug/dag, bij concentraties in de ingeademde lucht van 0.001-0.01 ug/m^3; rondom verontreinigingsbronnen kan de opname langs deze weg tot 10 ug/dag oplopen (1.41). De absorptie in de luchtwegen is groter dan in het maagdarm-kanaal, nl. ca. 50 % (bij inademing van grotere deeltjes lager (1.60)), zodat de werkelijke opname via ingeademde lucht op 0.01-0.1 ug/dag geschat kan worden, in de buurt van een verontreinigingsbron oplopend tot 5 ug/dag.

Het roken van sigaretten of het verblijven in ruimten waar gerookt wordt resulteert in een extra opname van Cd, die bij 20 sigaretten per dag varieert van 2-4 ug/dag (1.41), afhankelijk van de soort sigaret en de wijze van roken; bij een absorptie van 50 % geeft dit een werkelijke opname van 1-2 ug/dag, wat een aanzienlijke bijdrage genoemd mag worden. Het Cd in sigaretten is afkomstig van het gebruik van Cd-houdende bestrijdingsmiddelen op tabak.
Via het drinkwater wordt, bij een consumptie van 2 liter per dag en een gehalte van 1 ug/l een hoeveelheid van 2 ug/dag opgenomen; over het absorptiepercentage vanuit drinkwater zijn geen gegevens bekend, maar aangenomen mag worden dat het percentage wat hoger zal zijn dan voor voedsel, wat een schatting voor de werkelijke opname oplevert van ca. 0.3 ug/dag. Het stilstaan van drinkwater in of het stromen door koperen, gegalvaniseerde of plastic buizen kan een (aanzienlijke) verhoging van het Cd-gehalte tot gevolg hebben (1.61).

Samenvattend kan gezegd worden dat van de opgenomen hoeveelheid Cd naar schatting het volgende in het lichaam achterblijft :

via voedsel	:	2	- 6.5	ug/dag
ingeademde lucht	:	0.02	- 0.2	,
drinkwater	:		0.3	,
sigaretten	:	1	- 2	,

Door de Wereldgezondheidsorganisatie is een norm van 70 ug/dag voor de dagelijkse opname voorgesteld, wat bij 5-10 % absorptie een werkelijke opname van 3.5-7 ug/dag betekent. Deze norm wordt in sommige landen benaderd of zelfs overschreden, en het is dan ook duidelijk dat een verdere toename van de opname met alle mogelijke middelen moet worden vermeden.
Daarvoor is het onder meer noodzakelijk om cadmium uit de voedselketen en dus van landbouwgronden te weren.
Uit bovenstaande cijfers blijkt verder dat het roken van sigaretten (of het verblijven in ruimten waar gerookt wordt) een sterke verhoging van de Cd-opname geeft, en het roken alleen om deze reden al een gevaar voor de volksgezondheid genoemd moet worden.

2.9 Gedrag van cadmium in de bodem

De factoren die de concentratie van cadmium in de bodemoplossing en daarmee de mobiliteit ervan (kunnen) bepalen worden in het volgende overzicht genoemd, en daarna afzonderlijk behandeld.

2.9.1 Adsorptie of vastlegging aan	- kleimineralen - Fe, Al, Mn-(hydr)oxiden - organische stof
2.9.2 Complexvorming met	- oplosbare organische stoffen bijv. fulvine- en humuszuren, EDTA - oplosbare anorganische stoffen bijv. Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
2.9.3 Precipitatie als	- $Cd(OH)_2$, CdS, $Cd_3(PO_4)_2$, $CdCO_3$
2.9.4 pH	
2.9.5 Ionsterkte	
2.9.6 Anaërobie/Redoxpotentiaal	

2.9.1.1 Adsorptie aan kleimineralen

Kleimineralen hebben de eigenschap dat ionen er zich reversibel aan binden, d.w.z. dat ze kunnen worden uitgewisseld tegen andere ionen; bij specifieke adsorptie treedt veelal geen uitwisseling op.
De straal van het Cd^{2+}-ion is te groot voor de inpassing in kleimineralen, zodat een fixatie van Cd zoals bij kalium niet te verwachten is (1.65).
Adsorptieproeven, in het verleden uitgevoerd met kleimineralen, werden vrijwel altijd gedaan met Cd-concentraties in de schudvloeistof van 5 tot 100 mg/l. Het blijkt echter dat de concentraties in de bodemoplossing een factor 1000 lager zijn : van 5 tot 50 ug/l (zie 2.6.1).
De resultaten van adsorptieproeven bij deze lage concentraties zijn anders dan bij hoge : specifieke adsorptie speelt bij hoge concentraties geen rol van betekenis meer.
Preferente adsorptie werd gevonden bij montmorilloniet, wanneer dit met Na, K of Ca was verzadigd; bij verzadiging met Al was dit niet het geval (1.53).

Winsum-klei gaf preferente adsorptie te zien voor Cd t.o.v. Ca; deze was echter kleiner dan voor Zn, Cu en Pb (1.47). In een ander experiment vond men bij een tweetal Amerikaanse kleigronden en bij Winsum-klei eveneens preferente Cd-adsorptie t.o.v. Ca en Na, niet t.o.v. Al (1.66).
Het blijkt dat de binding van zware metalen aan kleimineralen sterk toeneemt wanneer deze gecoat worden met ijzer-, aluminium- of mangaanhydroxiden, of met silicaten, waardoor een schijnbare correlatie ontstaat tussen het zware metaalgehalte of de adsorptiecapaciteit en het kleigehalte van de grond; de feitelijke correlatie bestaat met het gehalte aan hydroxiden (1.67). De toename van de binding is sterk pH-afhankelijk.
Fe- en Mn-hydroxiden komen vooral voor in de kleifractie van de grond (ca. 11 % tegenover 1-6 % in de gehele grond) (1.67). Het coaten van Ca-montmorilloniet met $Fe(OH)_3$ of $Al(OH)_3$ gaf een toename met een factor 2 resp. 6 van de adsorptiecapaciteit voor Cd; de adsorptie van humuszuren deed de capaciteit afnemen (1.68).
Bij een vergelijkend experiment bleek de adsorptie van Cd aan diepzeeklei > illiet > montmorilloniet > kaoliniet; deze volgorde komt niet overeen met de volgorde in C.E.C. van de kleimineralen; de oorzaak is mogelijk de adsorptie van silicaten aan de kleideeltjes, waardoor de adsorptiecapaciteit voor Cd toeneemt (1.69).
Het toevoegen van H_2SiO_3 aan montmorilloniet gaf een toename van de adsorptiecapaciteit voor zink van 50 % (1.70); gezien de grote gelijkenis tussen Cd en Zn is de kans groot dat dit ook voor Cd het geval is.

2.9.1.2 Adsorptie aan hydroxiden

Hydroxiden van ijzer, aluminium en, in mindere mate, mangaan komen altijd in de bodem voor, vaak als coating van kleimineralen en zandkorrels. Hierdoor hebben ze een grotere reactiviteit dan uit hun gewichtspercentage te verwachten is. Ze blijven het meest reactief wanneer ze periodiek gereduceerd en vervolgens weer geoxideerd worden, bijvoorbeeld bij een regenbui, waarbij tijdelijk anaërobie optreedt (1.67).
In zeewater zijn Fe- en Mn-hydroxiden het belangrijkste contrôlemecha-

nisme voor het gehalte in oplossing van zware metalen; de adsorptie is reversibel en gebeurt vaak aan mengsels van Fe- en Mn-hydroxiden, waarbij de preferentievolgorde is (afnemend) : Pb,Zn,Cd (1.71).
Voor goethiet is de preferentievolgorde : Cu,Pb,Zn,Co,Cd (1.72).
Bij lage pH adsorbeert Cd sterker aan Mn-hydroxiden dan Zn; bij hoge pH Zn sterker dan Cd, waarschijnlijk doordat de vorming van $ZnOH^+$ belangrijker is dan van $CdOH^+$ (1.73). De adsorptie aan hydroxiden is sterk pH-afhankelijk; voor mangaanhydroxide loopt de Cd-adsorptie op tussen pH 2 en pH 6.5 van 30 % naar 100 %; bij ijzerhydroxide is de adsorptie bij pH 7 pas 15 %, om daarboven sterk toe te nemen (1.71). Voor goethiet werd een toename gevonden van 11 % tot 61 % voor het percentage van het Cd in oplossing dat adsorbeert, bij een pH-stijging van 6.4 tot 8.0 (1.72).
Bij deze proeven moet opgemerkt worden dat zij onderling moeilijk vergelijkbaar zijn, doordat de vastleggingspercentages afhankelijk zijn van o.m. de grond/vloeistof verhouding en van de samenstelling van de schudvloeistof.
Bij het vergelijken van ijzer-, mangaan- en aluminiumhydroxiden bleek dat Cd zowel aan mangaanhydroxiden (1.69) als aan aluminiumhydroxiden (1.68) veel sterker wordt vastgelegd dan aan ijzerhydroxiden. De binding aan hydroxiden was veel groter dan aan kleimineralen (1.69).
Bij een percolatieproef met grondkolommen bleek dat de vastlegging van Cd vooral gerelateerd was aan het kleigehalte, waarbij niet de C.E.C. van belang was, maar het soortelijk oppervlak en het gehalte aan vrije ijzeroxiden (1.74).
Op het belang van een coating met hydroxiden van kleimineralen werd reeds in de vorige paragraaf gewezen. Bij de verdeling van de kleifractie van een grond in verschillende subfracties bleek dat de fractie die grote hoeveelheden hydroxiden bevatte evenveel Cd adsorbeerde als de fractie met organische stof, maar dat de desorptie in $Ca(NO_3)_2$ bij de eerste fractie kleiner was : van het opgenomen Cd werd resp. 4.1 % en 1 % vastgehouden. De vastlegging aan zowel de fractie met hydroxiden als aan de fractie met organische stof was veel groter dan aan de 'zuivere' kleifractie (1.68).
Het blijkt dat de vastlegging aan hydroxiden behalve van de pH ook van de samenstelling van de schudvloeistof afhankelijk is : bij Cl^- als

tegenion van het Cd^{2+}-ion werd tweemaal zoveel Cd geadsorbeerd als bij NO_3^- als tegenion. Vermoedelijk wordt dit veroorzaakt door de vorming van $CdCl^+$ (zie ook 2.9.2.2) (1.75).

2.9.1.3 Vastlegging aan organische stof

Bij een onderzoek van Japanse rijstvelden bleek dat in verontreinigde gronden het daarin aanwezige Cd voor het grootste deel gebonden was aan organische stof; in niet-verontreinigde gronden bevond het Cd zich vooral in klei- en siltfracties, en was nauwelijks organisch gebonden. Door het bepalen van het percentage aan Cd dat gebonden is aan organische stof zou een grond als wel- of niet-verontreinigd kunnen worden geclassificeerd (1.48) (dit geldt voor de situatie in Japan).
Een verklaring voor het feit dat in verontreinigingssituaties vooral organisch gebonden Cd voorkomt kan zijn dat de binding aan klei- en siltfracties pas op langere termijn plaatsvindt, en dat Cd zich in eerste instantie aan organische stof bindt.
Het bepalen van de distributieverhouding (vastgelegd/in oplossing) van Cd gaf voor een humusrijke zandgrond een uitkomst van 48, voor een humusarme zandgrond was de uitkomst 9, waaruit de invloed van humus op de Cd-binding duidelijk blijkt (1.77).
De analyse van vier (Zweedse) bodemprofielen gaf als resultaat dat de verdeling van Cd in het profiel overeenkwam met die van humus, de binding aan organische stof was groter dan die aan klei (1.65).
Doordat organische stof in hoeveelheden van 1-3 % per jaar wordt afgebroken blijft het eraan gebonden Cd wel deelnemen aan biologische processen (1.65).

2.9.2.1 Complexvorming met organische stoffen

Organische stoffen kunnen, wanneer zij zelf oplosbaar zijn, de mobiliteit van Cd vergroten. Onder vloeivelden werd een sterke correlatie gevonden tussen de distributie van Cd in het profiel en de C.O.D. (chemical oxygen demand); tot op een diepte van 3.5 meter werd een verhoogde Cd-concentratie gevonden, wat er op wijst dat cadmium zich

als metaal-organisch complex verplaatst.
Organische zuren, die bijvoorbeeld in een vuilnisstort ontstaan, verminderen de adsorptie van zware metalen aan humusachtige stoffen sterk : bij aanwezigheid van deze zuren was voor de in 2.9.1.3 genoemde humusrijke en humusarme zandgrond de distributieverhouding van Cd respectievelijk een factor 30 en een factor 80 lager dan bij afwezigheid ervan (1.77).
Humuszuren werken minder mobiliteitsverhogend vanwege het feit dat ze vrij sterk aan kleimineralen gebonden worden en daarbij als brug fungeren tussen mineraal en metaal; mobiliteitsverhogend zijn onder meer E.D.T.A., polyphenolen en zuren met een laag molecuulgewicht (1.78).

2.9.2.2 Complexvorming met anorganische stoffen

Zowel met het chloride-ion als met het sulfaat-ion worden door Cd complexen gevormd, en omdat beide ionen altijd in de bodem aanwezig zijn, in uiteenlopende hoeveelheden, zijn ze van belang voor de mobiliteit van Cd. In 'normale' gronden kan de concentratie van elk van de ionen in de bodemoplossing op ongeveer 3 meq/l geschat worden (1.79), en bij deze gehalten is ca. 14 % van het Cd als $CdCl^+$ aanwezig en ca. 19 % als $CdSO_4^0$. Vooral bij het ongeladen sulfaatcomplex is het mogelijk dat het in mindere mate aan adsorptieverschijnselen meedoet, en daardoor mobiliteitsverhogend werkt; er is in de litteratuur echter weinig over bekend.
Bij adsorptieproeven met illiet en montmorilloniet werd zowel voor het sulfaat- als voor het fosfaation een negatieve invloed op de cadmium-adsorptie gevonden (1.80).
Van de invloed van het chloride-ion is veel meer bekend. In Japan is onderzocht of het Cd-gehalte van verontreinigde gronden verlaagd kon worden door ze te percoleren met een 0.1 N HCl-oplossing : na tweemaal percoleren werd een afname met 97 % van het oorspronkelijke gehalte (8.8 ug/g) gemeten (1.81). Behalve de Cl^--complexvorming zal de daling van de pH hiervan een oorzaak zijn (zie 2.9.4).
Er zijn bovendien aanwijzingen dat wegenzout de mobiliteit van cadmium verhoogt, evenals die van kwik.
In een experiment werd de adsorptie aan montmorilloniet bepaald vanuit

een Cd-oplossing met concentraties van 15-120 ug/l, die met behulp van NaCl, $NaClO_4$ of Na_2SO_4 op verschillende ionsterkten was gebracht. Bij een Cd-concentratie van 15 ug/l en een ionsterkte van 0.03 bleek voor NaCl, $NaClO_4$ en Na_2SO_4 resp. 60.7, 92.0 en 86.7 % van het in oplossing aanwezige Cd vastgelegd te worden. Een hogere ionsterkte gaf een lager adsorptiepercentage (1.82).
Bij de bepaling van de distributiecoëfficiënt (D.C.) tussen $Fe(OH)_3$ en verschillende zoutoplossingen bleek deze af te nemen met toenemende ionsterkte of Cl^--concentratie : 0.01 N KNO_3, geen Cl^- : D.C.= 16; 0.008 N Cl^- : D.C.= 7.1; 0.545 N Cl^- : D.C.= 0.33 (1.83).
Voor het eenwaardige zinkchloridecomplex geldt dat het zich wel bindt aan hydroxiden, maar aspecifiek en uitwisselbaar, i.t.t. het Zn^{2+}-ion (1.84). Ook voor kwik werd gevonden dat $HgCl^+$ nauwelijks specifiek wordt gebonden aan Fe-hydroxide (1.85).

2.9.3 Precipitatie

Bij een onderzoek van een veertigtal Duitse bosgronden bleek dat de Cd-concentratie in de bodemoplossing lager was dan overeen zou komen met de oplosbaarheidsproducten van $CdSO_4$, $CdCO_3$ en $Cd_3(PO_4)_2$; van deze stoffen zijn $CdCO_3$ en $Cd_3(PO_4)_2$ het minst oplosbaar. Hieruit blijkt dat de concentratie in de bodemoplossing niet door de genoemde Cd-verbindingen werd bepaald (1.63).
In kalkhoudende gronden kan precipitatie als $CdCO_3$ optreden (1.119).
Precipitatie als CdS komt alleen onder anaërobe omstandigheden voor; hierdoor vermindert zowel de verplaatsbaarheid als de opneembaarheid voor planten sterk (zie 2.9.6).

2.9.4 Invloed van de zuurgraad (pH)

Doordat de vastlegging van zware metalen vaak berust op de reactie : $R(OH)_2 + M^{2+} \rightleftarrows RO_2M + 2H^+$ is het duidelijk dat een stijging van de pH de concentratie van het metaal in oplossing zal verminderen; het H^+-ion werkt bij lage pH concurrerend om vastleggingsplaatsen.
Bij de adsorptie aan hydroxiden is de invloed van de pH al aan de orde geweest (zie 2.9.1.2).

Het in oplossing gaan van Mn-oxiden bij een pH-verlaging tot beneden 6 vermindert het aantal vastleggingsplaatsen, en leidt tot een verhoogde mobiliteit van cadmium (1.116).
Boven bepaalde pH (ca. 9) zal door de vorming van Cd(OH)-complexen de afname van de concentratie in oplossing kleiner kunnen worden (1.76).
In dit verband lijkt het nuttig om te onderzoeken wat de invloed zou kunnen zijn van de pH-daling van het regenwater door de uitstoot van SO_2 en NO_2, waardoor de bodem kan verzuren.
Behalve een pH-daling van de grond, welke afhankelijk is van het bufferend vermogen van de grond, kunnen de gevormde anionen van belang zijn.
Een daling van de bodem-pH zal op landbouwgronden veelal door bekalken teniet gedaan worden; in natuurgebieden echter niet. Eventuele nadelige gevolgen van een pH-daling zullen zich dan ook vooral hier doen gelden.

2.9.5 Ionsterkte

Van een eventuele invloed van de ionsterkte op de vastlegging van Cd is weinig bekend. Een hogere ionsterkte zal de activiteit van het Cd^{2+}-ion in elk geval verlagen.
Voor de vastlegging aan een veengrond werd een duidelijk negatieve invloed van een toename van de ionsterkte gevonden (1.86). De negatieve invloed op de adsorptie aan hydroxiden werd reeds in 2.9.2.2 besproken.

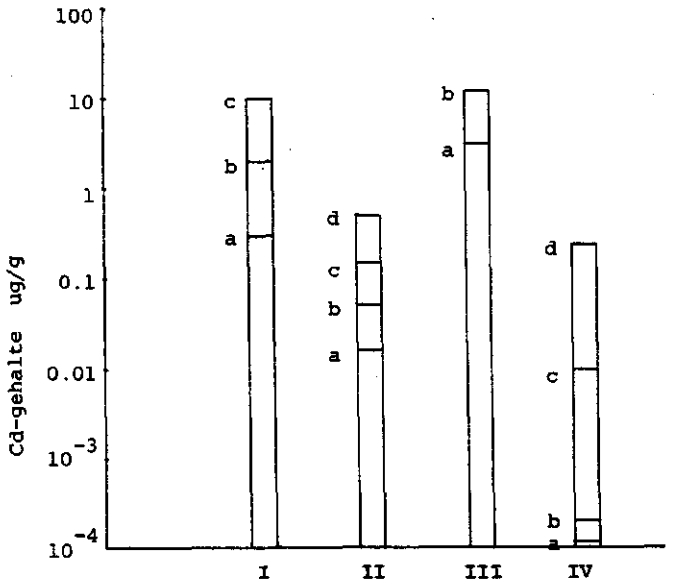
2.9.6 Anaërobie, redoxpotentiaal

Onder anaërobe, reducerende omstandigheden wordt SO_4^{2-} omgezet in S^{2-}. Doordat CdS zeer slecht oplosbaar is, wordt Cd, bij een voldoende hoge SO_4^{2-}-concentratie, onder zulke omstandigheden vastgelegd, en wordt zowel de mobiliteit als de opneembaarheid voor planten kleiner : de Cd-concentratie in de bodemoplossing van Japanse rijstvelden was onder aërobe omstandigheden ca. 10 ug/l, en onder anaërobe omstandigheden kleiner dan 0.1 ug/l (1.87).
Wanneer echter veel organische stof aanwezig is in de bodem of in het

percolatiewater, dan worden onder anaërobe omstandigheden organische zuren gevormd, die de mobiliteit verhogen (zie 2.9.2.2). Dit is bijvoorbeeld het geval bij de percolatie met effluent van zuiveringsinstallaties (1.88) of onder vuilstortplaatsen (1.27).
Onder anaërobe omstandigheden worden Fe- en Mn-hydroxiden gereduceerd, waardoor de eraan vastgelegde zware metalen vrijkomen (1.89).

Samenvattend kan gezegd worden dat de adsorptie van Cd aan hydroxiden en aan organische stof belangrijker lijken te zijn dan de vastlegging aan kleimineralen.
Een hogere pH zal de mobiliteit van Cd waarschijnlijk verlagen, een hogere ionsterkte zal de mobiliteit daarentegen verhogen.
Zowel de aanwezigheid van anorganische complexvormers (Cl^-, SO_4^{2-}) als van organische zuren kan een verhoogde mobiliteit tot gevolg hebben.
Wanneer de concentratie aan oplosbaar organisch materiaal klein is zal de mobiliteit van Cd onder anaërobe omstandigheden zeer gering zijn.

Orde van grootte van cadmiumgehalten in verschillende milieu-compartimenten.



I a bodem, niet verontreinigd
b id. licht ,
c id. sterk ,

II a gemiddeld voedselpakket (vers gewicht)
b kassla ,
c gerst ,
d oesters ,

III a nierschors, 1880-1890 (nat gewicht)
b id. heden ,

IV a oceaanwater
b oppervlaktewater
c grondwater, gemiddeld
d id. verontreinigd

3 Materiaal en methoden

3.1 Gebruikte gronden

In de experimenten, zowel de schudproeven als de kolomexperimenten, werd gebruik gemaakt van in totaal 13 verschillende gronden.
Bij de keuze hiervan werd getracht een goed overzicht te krijgen van de in Nederland voorkomende grondsoorten.
De grondmonsters waren afkomstig uit de bovenlaag van landbouwgronden, en waren reeds kortere of langere tijd aanwezig bij de Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding (vh Bemestingsleer).
Een van de gronden (nr. 7) werd na een aantal experimenten verder buiten beschouwing gelaten, omdat de tot dan toe verkregen resultaten teveel afweken van wat redelijkerwijs verwacht mocht worden. Een beschrijving van deze resultaten is in een aparte bijlage (2) vermeld.

De 13 gebruikte gronden kunnen in vier groepen worden verdeeld :

1. es- en enggronden (4)
2. lössgronden (2)
3. organische stof-rijke gronden (2)
4. rivier- en zeekleigronden (5)

Van de verschillende gronden werden een aantal eigenschappen bepaald welke van belang zouden kunnen zijn voor de vastlegging van cadmium.
Deze eigenschappen zijn achtereenvolgens :

1. pH-KCl
2. CEC (kationen-omwisselings-capaciteit)
3. organisch koolstofgehalte
4. granulaire samenstelling (% 2 tot 16 resp. kleiner dan 2 um)
5. Fe- en Al-gehalte (met ammoniumoxalaat extraheerbare Fe- en Al-(hydr)oxiden)
6. kalkgehalte
7. SO_4, [illegible]
8. [illegible]
9. [illegible]
10. [illegible] stof [illegible] etc)
11. Etc
12. [illegible]

Tabel 3.1 Eigenschappen van de in de experimenten gebruikte gronden

Nr.	Grond	herkomst	pH-KCl	CEC1	CEC2	% C	gran.s.st. 2-16 um	gran.s.st. < 2 um	AL	Fe	% $CaCO_3$	Cd
2	enggrond 1	Wageningen	3.4	3.6	6.0	0.9	4.1	5.2	117	239	0	0.17
12	enggrond 2	id.	4.2	3.6	6.0	0.8	6.8	2.1	178	260	0	0.35
3	enggrond 3	id.	4.7	4.2	6.8	0.9	4.3	4.9	125	203	0	0.38
1	esgrond	id.	4.3	8.3	16.0	4.0	5.7	3.6	118	350	0	0.27
5	löss 1	Middachten	3.6	4.2	9.2	1.6	5.3	5.8	108	234	0	0.13
11	löss 2	id.	6.4	-	10.3	2.1	5.1	5.4	102	248	0	0.21
4	venige klei	Waddinxveen	3.3	50.3	56.0	14.3	15.2	21.2	247	1883	0	0.57
6	mosveen	?	3.9	121.4	-	40.5	2.9	0.8	58	365	0	0.14
7	zeeklei	Kloosterburen	7.2	-	11.7	0.9	7.1	13.0	51	170	3.0	0.25
8	klei N.O.P.	Emmeloord	7.2	-	16.4	1.7	13.9	17.9	73	401	10.1	0.50
9	komklei	Zaltbommel	4.4	27.0	34.8	1.6	25.4	40.8	187	821	0	0.40
10	klei	IJpolder	6.9	-	34.2	4.9	29.6	14.0	118	595	3.7	0.52
13	zeeklei	Firdgum (Fr.)	7.6	-	12.6	1.1	7.0	11.5	185	293	2.0	0.33

CEC1 : meq / 100 gram grond : NH_4Ac

CEC2 : idem : Bascomb

Al : mg Al / 100 gram grond (zie 3.2.5)

Fe : mg Fe / 100 gram grond idem

Cd : ug/g (Cd - initieel)

Tevens werd het cadmiumgehalte van de gronden bepaald; dit werd in de diverse proeven gebruikt als initieel cadmiumgehalte.
De uitkomsten van de genoemde bepalingen zijn vermeld in tabel 3.1.
De 3 enggronden verschillen vooral in pH (3.4-4.2-4.7); de esgrond heeft een hoger gehalte aan organisch koolstof dan de enggronden (4.0 tegen 0.8-0.9).
De lössgronden verschillen sterk in pH (3.6-6.4), en in mindere mate in het gehalte aan organisch koolstof (1.6-2.1).
De organisch koolstof-rijke gronden hebben een vele malen hoger gehalte aan organisch koolstof dan de overige gronden, en een hogere CEC; daarentegen is de pH relatief laag (3.3-3.9).
De kleigronden hebben, uitgezonderd de komklei, een hoge pH-KCl en bevatten tevens kalk. De percentages 2 tot 16 en kleiner dan 2 um zijn hoog tot zeer hoog (komklei).

3.2 Bepalingsmethoden

3.2.1 pH-KCl (1.123)

Voor de bepaling van de pH-KCl werd 20 gram luchtdroge grond gedurende 2 uur mechanisch geschud in 50 ml 1 M KCl. Na het bezinken van de grond werd in de bovenstaande vloeistof de pH gemeten.

3.2.2 CEC (1.123)

De kationen-omwisselings-capaciteit (CEC) werd als volgt bepaald :
Een hoeveelheid grond met een CEC van ca. 2-3 meq werd in een grondkolom gepercoleerd met 1 M NH_4Ac (pH 7); de overmaat NH_4Ac werd uitgespoeld met ethanol; de dan aan de grond vastgelegde hoeveelheid NH_4^+ wordt beschouwd als de CEC. Het vastgelegde NH_4^+ werd vrijgemaakt door uit te spoelen met een aangezuurde 0.5 M $CaCl_2$-oplossing; de hoeveelheid NH_4^+ werd bepaald door overdestilleren, gevolgd door een titratie m.b.v. $KH(IO_3)_2$.

Bij kalkhoudende gronden kan Ca^{2+} in oplossing gaan, en concurreren met NH_4^+ om adsorptieplaatsen, wat te lage waarden voor de CEC kan geven (1.118)
De CEC van deze gronden moet daartoe op een andere wijze bepaald worden; dit werd gedaan volgens een variant op de zgn. Bascomb-methode. Deze verloopt als volgt :
De grond wordt verzadigd met Ba door te schudden met een (op pH 8.1 gebufferde) 1 M $BaCl_2$-oplossing. Vervolgens wordt een bekende hoeveelheid $MgSO_4$ toegevoegd. Al het Ba, zowel in oplossing als vastgelegd, precipiteert als het onoplosbare $BaSO_4$, en de adsorptieplaatsen zijn bezet met Mg. De concentratie van Mg in de evenwichtsoplossing wordt bepaald; uit de afname van de hoeveelheid in oplossing wordt de hoeveelheid vastgelegd Mg berekend, welke gelijkgesteld wordt aan de CEC.

3.2.3 Organisch koolstofgehalte (1.123)

Het organisch koolstofgehalte van de grond werd bepaald volgens de zgn. Kurmies-methode. Deze verloopt als volgt :
De organische stof wordt gecarboniseerd m.b.v. geconcentreerd H_2SO_4; de koolstof wordt vervolgens met $K_2Cr_2O_7$ geoxideerd.
De overmaat aan $K_2Cr_2O_7$ wordt met een vaste hoeveelheid Fe (in Mohr's zout) gereduceerd; de overmaat aan Fe wordt getriteerd met $KMnO_4$. Uit het verschil in de benodigde hoeveelheid $KMnO_4$ tussen grondmonster en blanco kan het organisch koolstofgehalte van de grond berekend worden. Het percentage organisch koolstof kan worden omgerekend in het percentage organische stof; onder Nederlandse omstandigheden kan men rekenen met een C-gehalte van organische stof van ca. 58 %. 1 % organisch C komt dus overeen met ca. 100/58 = 1.72 % organische stof.
Aangezien het gehalte van 58 % niet vaststaat zijn in tabel 3.1 de organisch C-gehalten gegeven, en niet de omgerekende organische stofgehalten.

3.2.4 Granulaire samenstelling (1.123)

Voor de bepaling van de gehalten aan bodemmateriaal van 2 tot 16 um en kleiner dan 2 um werd gebruik gemaakt van het verschil in sedimentatiesnelheid tussen deeltjes van verschillende grootte (pipetmethode). Een voorbehandeling waarbij de stoffen worden verwijderd die een 'kittende' werking hebben op de deeltjes is nodig; deze stoffen zijn resp. Fe, Al, organische stof en kalk.
Organische stof wordt geoxideerd met H_2O_2. Fe, Al en kalk worden opgelost in HCl; opgeloste stoffen worden verwijderd door uit te spoelen met water, nadat de grond is verzadigd met Ca om de bodemdeeltjes te laten coaguleren. Het Ca wordt op zijn beurt weer vervangen door Na. De (vrije) gronddeeltjes worden met water in een glazen cylinder overgebracht welke wordt geschud. Vervolgens krijgen de deeltjes de kans om te bezinken. Door op verschillende tijden m.b.v. een pipet op een vaste diepte een monster te nemen en de hoeveelheid vaste stof daarin vast te stellen, kan de hoeveelheid materiaal van een zekere groottefractie worden bepaald.
Naarmate men later bemonstert op eenzelfde diepte neemt de deeltjesgrootte af.

3.2.5 Aluminium- en ijzergehalte (1.122,124)

Aangenomen wordt dat voor de vastlegging van cadmium niet het totaal aan Al- en Fe-(hydr)oxiden van belang is, maar vooral de fractie van organisch gebonden en amorfe (hydr)oxiden, omdat de reactiviteit hiervan groot is.
De grootte van deze fractie wordt als volgt bepaald :
Een grondmonster wordt op een waterbad verwarmd met een $Na_2S_2O_4$-oplossing; hierdoor wordt FeIII gereduceerd tot FeII. Door toevoeging van een oxalaat-buffer worden Al- en Fe-oxalaat-complexen gevormd. De extractievloeistof wordt vervolgens gedestrueerd met H_2O_2 en $HClO_4$.
Het ijzergehalte van het destruaat wordt colorimetrisch bepaald m.b.v. ortho-phenantroline; het aluminiumgehalte m.b.v. eriochrome-cyanine R.

3.2.6 Kalkgehalte (1.123)

Het kalkgehalte werd bepaald volgens een variant op de methode van Van Wesemael. Het principe van de methode is dat aan een hoeveelheid grond 4 M HCl wordt toegediend. Als gevolg hiervan wordt $CaCO_3$ omgezet in CO_2, dat ontwijkt, en vervolgens wordt opgevangen. Het gewicht hiervan is een maat voor het gehalte aan $CaCO_3$.

3.2.7 Cadmiumgehalte (1.100,126)

De methode die gevolgd werd om het Cd-gehalte te bepalen van grondmonsters of vloeistoffen verliep in grote lijnen als volgt :
Door het toevoegen van HCl wordt al het vastgelegde cadmium in oplossing gebracht; vervolgens wordt het Cd^{2+} omgezet in CdI_4^{2-} door toediening van KI. Het CdI_4-complex wordt vastgelegd aan de vloeibare anionenhars Amberlite LA-2, welke wordt toegediend in het organische oplosmiddel MIBK.
Na het scheiden van de organische en de waterfase bevindt het cadmium zich in de organische fase. Het Cd-gehalte in deze fase wordt bepaald met behulp van vlamloze atomaire absorptie spectrofotometrie (AAS).
Voor deze liquid-liquid-extractie werd gekozen om een mogelijke storing door zouten, waaronder die van andere zware metalen, zoveel mogelijk te vermijden. De vorming van iodide-complexen is vrij specifiek voor Cd, andere zouten blijven grotendeels achter in de waterfase.
Voor een meer uitgebreide weergave van de gebruikte bepalingsmethode voor het cadmiumgehalte zie bijlage 1.

3.3 Uitvoering schudproeven

De schudproeven werden uitgevoerd in kunststof buizen (polypropyleen) met een inhoud van 50 ml. Tenzij anders vermeld was de uitvoering als volgt :
Aan 2 gram luchtdroge grond werd 0.8 ml bidest (in dit geval gedestilleerd demi-water) toegevoegd, wat overeenkomt met een vochtgehalte van

40 %. Dit werd 3 dagen in een gekoelde ruimte weggezet om de grond in evenwicht te laten komen met het vocht.
Vervolgens werd toegevoegd 40 ml van een oplossing met de volgende samenstelling :
Cadmium in de vorm van $CdCl_2$ in een concentratie van resp.
25, 50, 100, 300, 1000 of 5000 ug Cd/l (ppb);
0.0015 M $Ca(NO_3)_2$; 0.0010 M KCl ; 0.0005 M Na_2SO_4.

De normaliteit van de oplossing als gevolg van de Ca, K en Na-zouten was 0.005 N, de ionsterkte was 0.007; de bijdrage van het $CdCl_2$ is in dit verband te verwaarlozen. Met deze samenstelling en ionsterkte van de oplossing werd getracht het bodemvocht in verzadigde toestand na te bootsen.
De meeste experimenten werden uitgevoerd met beginconcentraties aan Cd van 50, 100 en 300 ug/l. Voor deze relatief lage gehalten werd gekozen om zoveel mogelijk aan te sluiten bij in de praktijk voorkomende Cd-gehalten van het bodemvocht (zie 2.6.1), terwijl de meeste verontreinigingssituaties binnen de uitgebreide reeks vallen.

Na het toevoegen van de zout-Cd-oplossing werd gedurende 23 uur bij lage snelheid 'geschud', waarbij de buizen langzaam om hun as werden gedraaid. Op deze manier werd een goede menging van grond en vloeistof verkregen zonder dat belangrijke aantasting van de bodemdeeltjes als gevolg van wrijving tijdens het schudden optreedt.
Het schudden gebeurde in het donker in een klimaatruimte waarin de temperatuur op 20 °C (± 2) werd gehouden.
Na het schudden werden de buizen gedurende 10 minuten bij 20.000 rpm gecentrifugeerd. De bovenstaande vloeistof werd afgegoten in een poly-ethyleen flesje; de pH werd bepaald en de vloeistof werd aangezuurd tot pH 2 om vastlegging van cadmium aan de wand van het potje te voorkomen.
Uit het Cd-gehalte van de vloeistof en de totale hoeveelheid toegevoegde vloeistof werd de hoeveelheid Cd in oplossing berekend. Uit de hoeveelheid grond en het initiële Cd-gehalte van de grond (tabel 3.1), tezamen met de toegevoegde hoeveelheid Cd werd het totaal aan Cd berekend.
Het verschil tussen totaal Cd en opgelost Cd na afloop geeft het vast-

gelegde Cd. De verhouding vastgelegd Cd/gram grond : opgelost Cd/ml is een maat voor de bindingssterkte van de grond voor Cd. Deze verhouding wordt ook wel aangeduid als distributiecoëfficiënt.

3.4 Uitvoering kolomproeven

De kolomproeven werden uitgevoerd met glazen kolommen (Ø ca. 2.9 cm); deze werden zo gelijkmatig mogelijk gevuld met ca. 110 gram grond die tevoren was gezeefd over een 2 mm. zeef. De lengte van de kolom grond was gemiddeld 12 cm.
Aan de onderkant van de kolom was een geperforeerd teflon plaatje aangebracht met daarboven glaswol om uitspoeling van de grond te voorkomen.
Bovenop de grond werd ca. 1 cm glasparels aangebracht om een goede verdeling van de percolatievloeistof over het kolomoppervlak te verkrijgen.
Gepercoleerd werd met de in de schudproeven gebruikte zoutoplossing (0.005 N) waaraan Cd werd toegevoegd. De percolatie was doorlopend, wat wil zeggen dat er gemiddeld elke 3.5 minuut een druppel werd toegediend via een monsterpomp. Dit resulteerde in een hoeveelheid van 15-20 ml per etmaal, wat overeenkomt met een vloeistofkolom van 2.1-2.8 cm per etmaal, of plusminus de helft van het poriënvolume van de grondkolom. Het eluaat (de onderaan de kolom vrij uitstromende vloeistof) werd opgevangen in een verder afgesloten kunststof potje, dat wekelijks werd vervangen.
De percolatie gebeurde onder aërobe omstandigheden, wat niet inhoudt dat het plaatselijk optreden van anaërobie kan worden uitgesloten (zie par. 2.5.5).
Om de hoeveelheid eluaat te bepalen werd het potje gewogen; de pH werd bepaald en de vloeistof werd aangezuurd tot pH 2. Verder werd het Cd-gehalte bepaald.
Na afloop van de percolatieperiode werd de grond uit de kolom verdeeld in laagjes van 1 cm, waarvan het vochtgehalte werd bepaald. De grond werd gedroogd, gemalen en het cadmiumgehalte werd bepaald.

4 Experimenteel gedeelte

4.1 De adsorptie-isotherm (referentie situatie)

Onder een adsorptie-isotherm van een stof X aan een grond wordt verstaan het verband tussen de hoeveelheid vastgelegd X per massa-eenheid grond en de concentratie van X in de evenwichtsoplossing.
De bepaling van een adsorptie-isotherm wordt (per definitie) gedaan bij constante temperatuur en bij een constante samenstelling van de vloeistof, afgezien van stof X.
In eerste instantie is bij de samenstelling van de schudvloeistof uitgegaan van het idee van nabootsing van het bodemvocht, in een bodem in verzadigde toestand.
De isothermen die aldus bepaald zijn kunnen worden beschouwd als een referentie situatie. Later in dit hoofdstuk worden de isothermen behandeld die gemeten zijn bij een ander zoutgehalte (ionsterkte), andere pH en onder invloed van competitie met andere zware metalen of Ca.
Bij de bepaling van een adsorptie-isotherm aan een grond moet rekening gehouden worden met het van nature reeds in de grond aanwezige Cd. Bij de berekeningen is er van uitgegaan dat het toegevoegde cadmium en het reeds aanwezige cadmium zich gelijk gedragen. Met andere woorden : aangenomen wordt dat alle cadmium of geadsorbeerd is of zich in oplossing bevindt.
Een grafische weergave van een adsorptie-isotherm is te vinden in fig. 1a. Horizontaal : in oplossing (c), verticaal : vastgelegd (q).

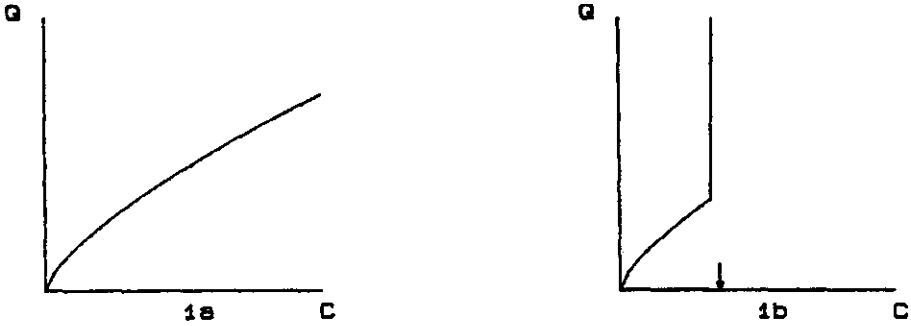


fig. 1a Adsorptie-isotherm : verband tussen hoeveelheid vastgelegd per gram grond en concentratie in de evenwichtsoplossing

fig. 1b Idem bij optreden van neerslagvorming : de concentratie in de evenwichtsoplossing stijgt niet verder dan tot de met een pijl aangegeven waarde : adsorptie gaat over in precipitatie

In fig. 1 is de gemeten vastlegging weergegeven als q (ug/g of uMol/kg grond), en de concentratie in de evenwichtsoplossing als c (ug/l of uMol/l). Deze symbolen zullen verder in de tekst steeds gebruikt worden om de hoeveelheid geadsorbeerd per gram en de evenwichtsconcentratie aan te duiden.
Het is ook mogelijk dat een deel van het cadmium in de vorm van neerslagen aanwezig is. Vooral bij hoge pH is de vorming van $CdCO_3$ (s) mogelijk. Een gemeten 'adsorptie-isotherm' moet er dan uitzien zoals geschetst in fig. 1b, waarin q is samengesteld uit het geadsorbeerde en het geprecipiteerde cadmium.
Bij een toename van de concentratie c neemt ook q toe, tot het punt waarop onder de gegeven omstandigheden de oplosbaarheid van bijvoorbeeld $CdCO_3$ (s) wordt overschreden. De concentratie blijft nu constant terwijl q veel sterker toeneemt.
Dit punt is weergegeven met een pijl in fig. 1b. Een dergelijke isotherm is voor zink inderdaad gemeten (1.94), de gemeten waarde van de evenwichtsconcentratie en de berekende kwamen in de aangehaalde litteratuur vrij goed overeen. Een dergelijke isotherm is in dit onderzoek niet gemeten, zodat de vorming van Cd-precipitaten zeer onwaarschijnlijk is. Dit komt vermoedelijk doordat in een vrij laag concentratietraject is gewerkt.
Voor gronden met een pH van zes of lager is de vorming van $CdCO_3$ (s) vorming in de praktijk uiterst onwaarschijnlijk als gevolg van de bij die pH's vrij grote oplosbaarheid van $CdCO_3$ (s).
Is er sprake van sterk gereduceerde omstandigheden (zeer lage redoxpotentiaal, zie 2.9.6) dan moet er ook rekening gehouden worden met de vorming van CdS (s). Deze situatie kwam in dit onderzoek niet voor.

De totale hoeveelheid cadmium (t) in het systeem aanwezig bestaat uit het initieel aanwezige cadmium en de toegevoegde hoeveelheid.

$$t = v_a * c_a + g * q(i) \qquad (1)$$

waarin : t = totale hoeveelheid cadmium : ug

v_a =	volume	van toegevoegde Cd-oplossing	: l
c_a =	Cd-concentratie	idem	: ug/l
g =	gewicht van de grond		: g
q(i) =	initieel Cd-geh. van de luchtdroge grond		: ug/g

N.B. v_a is niet gelijk aan het totale volume van de vloeistof in het schudexperiment, maar maakt hier een variabel deel van uit; het totale vloeistofvolume wordt aangeduid met v. Door v_a of c_a van proef tot proef te variëren kunnen experimenten gedaan worden waarbij de totale hoeveelheid cadmium per proef, t, met dezelfde hoeveelheid grond, verschilt. Deze waarde wordt dus naar keuze "ingesteld".
Deze totale hoeveelheid verdeelt zich over vloeistoffase en de vaste fase (de grond) volgens vergelijking 2. De resulterende evenwichtsconcentratie wordt gemeten. Het product van v en c levert de totale hoeveelheid Cd in de oplossing. Uit het verschil tussen t en c*v kan q berekend worden met behulp van g volgens (2a). In formule :

$$t = g * q + c * v \qquad (2)$$

$$q = \frac{t - c * v}{g} \qquad (2a)$$

waarin : q =	vastgelegde hoeveelheid per gram grond		: ug/g
c =	concentratie in de evenwichtsoplossing		: ug/l
v =	totale vloeistofvolume		: l

De gemeten waarde van c bevat een zekere meetfout en omdat q m.b.v. c wordt berekend is in de waarde van q ook een zekere fout aanwezig. De fout in de waarde van t kan, zeker wanneer $v_a * c_a$ groot is t.o.v. g * q(i), verwaarloosd worden.
Deze discussie over fouten is van belang wanneer getracht wordt om een adsorptie-isotherm met een formule te beschrijven. Uit deze studie, en ook uit de litteratuur blijkt dat de adsorptie van cadmium aan grond goed kan worden beschreven m.b.v. een Freundlich-vergelijking.

Deze vergelijking luidt :

$$q = k * c^{1/n} \qquad (3)$$

waarin : k = constante, specifiek voor de grond : 1/g
n = idem : dim.loos

De constante k is een indicatie voor de bindingssterkte, en kan variëren van 0.02 tot 4.5 1/g (resultaten eigen experimenten).
Bij hoge waarden van k neemt q, de vastgelegde hoeveelheid, sterk toe met c, de evenwichtsconcentratie.
De constante n kan opgevat worden als een maat voor de 'verzadiging' welke kan optreden bij toenemende bezetting van het adsorptiecomplex van de grond, wat tot uiting komt in de mate van kromming van de isotherm.
Bij een waarde voor n van 1 heeft verzadiging geen effect in het meettraject en neemt q lineair toe bij een toename van c. In de meeste gevallen is n groter dan 1 en wordt bij een toename van c relatief minder vastgelegd.
Uitgaande van een serie metingen dient men waarden voor k en 1/n (de parameters van vergelijking (3)) te vinden zodanig dat de metingen zo goed mogelijk worden beschreven. Als criterium hiervoor wordt i.h.a. uitgegaan van het zg. kleinste kwadraten criterium. Dat wil zeggen dat alle fouten worden toegekend aan de functiewaarden (y-waarden) en dat de x-waarden foutloos worden verondersteld.
Men dient dus de vrijwel foutloze instelvariabele op te vatten als x-waarde, in dit geval : t. De y-waarde noemt men de responsvariabele of meetwaarde, in dit geval : c.

Het is gebruikelijk om de parameters van een Freundlich-vergelijking te bepalen via een linearisering van de vergelijking d.m.v. het nemen van de logarithmen van het rechter- en linkerlid van (3), dit resulteert in :

$$\log q = \log k + 1/n * \log c \qquad (4)$$

Wanneer nu log q wordt uitgezet tegen log c, dan moet dit een rechtlijnig verband opleveren, wanneer de Freundlich-vergelijking voldoet. Uit de helling van deze lijn volgt dan 1/n en het intercept wordt

gevormd door log k. Op deze wijze kunnen de parameters van (3) worden berekend.
Deze methode bevat echter een aantal principiële fouten. In dit geval wordt log q als meetwaarde opgevat, en worden de afwijkingen tussen de modellijn en log q geminimaliseerd. De waarden van log c, en dus van c, worden exact verondersteld. Uit het voorafgaande zal duidelijk zijn dat zowel q als c, dus ook log q en log c meetfouten vertonen. Bovendien telt een fout in q bij lage q relatief zeer zwaar mee t.o.v. eenzelfde fout bij een hogere q, t.g.v. het feit dat met de logarithmen van q wordt gewerkt. Dit houdt in dat de optimalisatieprocedure of 'fittingsmethode' teveel belang hecht aan punten in het lage concentratietraject (lage waarden van q komen i.h.a. overeen met lage waarden van c).

Een andere methode om de parameters te vinden is uit te gaan van vergelijking (2). Het zal duidelijk zijn dat :

$$t - g * q - c * v = 0 \qquad (5)$$

Voor q kunnen we de relatie uit vergelijking 3 substitueren :

$$t - g * k * c^{1/n} - c * v = y \qquad (6)$$

$$\text{of :} \quad t_i - g_i * k * c_i^{1/n} - c_i * v_i = y_i \qquad (6a)$$

De index i duidt op het i-de experiment uit een reeks op basis waarvan de parameters van de adsorptievergelijking moeten worden gevonden.
Wanneer de modelvergelijking (hier de Freundlich-vergelijking) exact opgaat en er geen meetfouten zouden zijn, dan zou y_i voor elk experiment gelijk moeten zijn aan 0; ten gevolge van meetfouten of omdat het model niet helemaal opgaat kan y_i afwijken van 0.
Met behulp van de gelineariseerde vgl. 4 kan een beginschatting worden gemaakt van de waarden van k en 1/n.
Door middel van niet-lineaire regressie (waarbij door middel van een

Taylor-ontwikkeling vgl. 6 gelineariseerd wordt), kan door iteratie de beginschatting voor k en 1/n zodanig aangepast worden dat de meetwaarden van c zo min mogelijk afwijken van de volgens het model berekende waarden.

In afwijking op de meest gebruikelijke procedure bij regressie, waarbij de som van de kwadraten van de afstanden tussen de gemeten en berekende waarden wordt geminimaliseerd, werd per meetpunt een wegingsfactor toegekend aan deze afstand, afhankelijk van de waarde van c, de concentratie in de evenwichtsoplossing.

De meetwaarden van c varieerden van 0 tot 4000 ug/l; de nauwkeurigheid van deze metingen was bij lagere waarden van c minder groot dan bij hoge. Deze nauwkeurigheid werd als volgt bepaald :

De meting van de extinctie (E) van een monster op de A.A.S. (de maat voor het Cd-gehalte) gebeurde in drievoud; hiervan werden het gemiddelde, E(m), en de standaardafwijking, s(m) berekend. E(m) werd gecorrigeerd voor de gemiddelde extinctie van een blanco oplossing (waaraan geen Cd was toegevoegd) : E(bl).

Van E(bl), in zesvoud bepaald, kan ook een standaardafwijking berekend worden : s(bl). De netto extinctie van het monster, E(m) - E(bl), heeft als standaardafwijking de wortel uit de som van de kwadraten van s(m) en s(bl).

De relatieve standaardafwijking (r.s.) van de bepaling van de waarde van c voor het monster is dan :

$$r.s. = \frac{\sqrt{s(m)^2 + s(bl)^2}}{E(m) - E(bl)} \qquad (7)$$

De waarde van de r.s. werd voor 203 metingen van c berekend; deze kunnen verdeeld worden in een aantal concentratietrajecten : in het volgende overzicht zijn deze trajecten opgenomen, met het aantal onderzochte metingen binnen dit traject en de gemiddelde r.s. voor deze metingen.

c	- 0.2	.2 - .5	.5 - 1	1 - 2	2 - 4	4 - 10	10 -	ug/l
n	10	14	26	22	19	37	77	
r.s.	1.21	.48	.38	.134	.084	.032	.027	

Uit het overzicht blijkt dat de waarde van de r.s. afneemt bij toename van c : hogere waarden van c kunnen dus nauwkeuriger bepaald worden. Dit gaat op tot c = 10 ug/l, daarboven moet verdund worden om binnen het meetbereik van de A.A.S. te vallen, waardoor de r.s. min of meer constant blijft.
Op grond van het genoemde verschil in de r.s. of de nauwkeurigheid van de bepaling van c werd als gewichtsfactor voor het verschil tussen c(meet) en c(ber.) de standaardafwijking van c(ber.) genomen, en werd volgens :

$$x = \frac{c(meet) - c(ber.)}{r.s. * c(ber.)} \qquad (8)$$

de som van de kwadraten van x voor alle meetpunten geminimaliseerd.
Het voordeel van het gebruiken van gewichtsfactoren is dat vermeden wordt dat relatief kleine, (maar absoluut gezien grote) afwijkingen tussen meetwaarde en berekende waarde bij hogere meetwaarden te sterk meewegen bij regressieberekeningen.
Bij de berekening van de relatieve standaardafwijking bleek dat deze boven de 10 ug/l niet duidelijk kleiner werd bij een toename van c : de absolute meetfout werd groter, de relatieve meetfout bleef ongeveer gelijk; beneden de 10 ug/l nam de r.s. toe bij afname van c.
Om deze reden werd gekozen voor het afwijken van de gebruikelijke procedure, door aan elke meting van c boven de 10 ug/l een gelijke waarde toe te kennen, en beneden 10 ug/l een afnemende waarde bij afname van c.

Vergelijking (3) kan ook op de volgende manier geschreven worden :

$$c = k' * q^{n} \qquad (9)$$

waarin : $k' = k^{-n}$: l/g

Uit vergelijking (9) kan afgelezen worden wat de evenwichtsconcentratie is bij een bepaald gehalte in de grond.

Na het berekenen van de waarden voor k en 1/n werd bepaald in welke mate de meetwaarden van c afweken van de berekende waarden. Het is echter niet juist om voor deze berekening waarden van q in vgl. (3) in te vullen, c te berekenen en de afwijking tussen meetwaarde en berekende waarde te gebruiken.
De volgens het model berekende waarden van c werden bepaald door in (6a) de waarden van t, g, v, k en n in te vullen, en via de Newton-Raphson iteratiemethode de waarde van c te berekenen.
De afwijking tussen de meetwaarde en berekende waarde van c werd verminderd met de geschatte meetfout en gerelateerd aan de waarde van c(ber.) volgens :

$$A = \frac{\text{abs}(c(\text{meet}) - c(\text{ber.})) - r.s. * c(\text{ber.})}{c(\text{ber.})} * 100\ \% \qquad (10)$$

Om de mate van overeenkomst tussen meetwaarden en berekende waarden vast te stellen werd het gemiddelde genomen van de waarden voor A van alle meetpunten (in dit geval aangeduid met A(Fr)).
A(Fr) kan beschouwd worden als de relatieve modelfout (totale fout min geschatte meetfout) van een isotherm. Een negatieve waarde voor A betekent dat de totale fout gemiddeld binnen de geschatte meetfout ligt.

In tabel 4.1 staan, voor de verschillende gronden, de berekende waarden van de parameters uit de Freundlich-vergelijking (3).
De meetwaarden en de berekende isothermen zijn grafisch weergegeven in fig. 2a,b,c,d. De grafieken voor de twaalf gronden zijn gesplitst in een figuur voor het hoge concentratietraject en een voor het lage; de getrokken isothermen worden in beide figuren beschreven door dezelfde vergelijking, welke gebaseerd is op de meetpunten uit beide figuren.

Uit de gegeven waarden voor k en 1/n valt niet eenvoudig af te lezen wat de verschillen zijn in vastleggingscapaciteit voor cadmium tussen de 12 gronden.
Ter illustratie is voor een drietal evenwichtsconcentraties (c), berekend wat de bijbehorende gehalten in de vaste fase zijn.
De gekozen waarden van c zijn resp. 5, 10 en 50 ug/l; 5 en 10 ug/l zijn resp. de normen voor drinkwater gesteld door de E.G. en door de

Tabel 4.1 Parameters uit de Freundlich-vergelijking : referentie-situatie

Nr.	Grond	k	1/n	q(5)	q(10)	q(50)	k'	n	c(.3)	c(2)	c(10)	A(Fr.)	A(Lm.)
2	enggrond 1	0.0192	0.8175	0.07	0.13	0.47	125.955	1.2232	28.9	294.1	2106.0	0.6	2.5
12	enggrond 2	0.1120	0.7427	0.37	0.62	2.05	19.062	1.3464	3.8	48.5	423.3	2.3	14.7
3	enggrond 3	0.2043	0.7781	0.71	1.23	4.29	7.699	1.2852	1.6	18.8	148.5	2.3	17.4
1	esgrond	0.2843	0.8273	1.08	1.91	7.23	4.573	1.2088	1.1	10.6	74.0	-1.4	12.7
5	löss 1	0.0152	0.8165	0.06	0.10	0.37	168.701	1.2247	38.6	394.3	2830.5	1.0	2.5
11	löss 2	1.1360	0.8098	4.18	7.33	26.99	0.854	1.2349	0.2	2.0	14.7	1.4	12.9
4	venige klei	0.2322	0.9009	0.99	1.85	7.88	5.057	1.1100	1.3	10.9	65.1	2.5	6.0
6	mosveen	0.8305	0.9137	3.61	6.81	29.63	1.225	1.0945	0.3	2.6	15.2	-2.7	-4.5
8	klei N.O.P.	3.6180	0.8170	13.47	23.74	88.42	0.207	1.2240	0.0	0.5	3.5	-10.4	1.5
9	komklei	0.4186	0.8960	1.77	3.29	13.93	2.643	1.1161	0.7	5.7	34.5	-0.9	6.3
10	klei IJp.	4.2650	0.9388	19.32	37.04	167.85	0.213	1.0652	0.1	0.4	2.5	-5.2	-7.7
13	zeeklei Fg.	4.2580	0.7454	14.13	23.69	78.64	0.143	1.3416	0.0	0.4	3.1	0.8	-4.9

k, n : parameters uit de vergelijking : $q = k * c^{1/n}$

k',n : parameters uit de vergelijking : $c = k' * q^{n}$

q() : waarde van q (ug/g) bij resp. 5, 10, 50 ug/l (c)

c() : waarde van c (ug/l) bij resp. 0.3, 2, 10 ug/g (q)

A(Fr.): schatting voor gemiddelde procentuele modelfout, Freundlich

A(Lm.): idem Langmuir

Fig. 2a Adsorptie-isothermen in het hoge en lage concentratiegebied volgens Freundlich (—) en Langmuir (..)

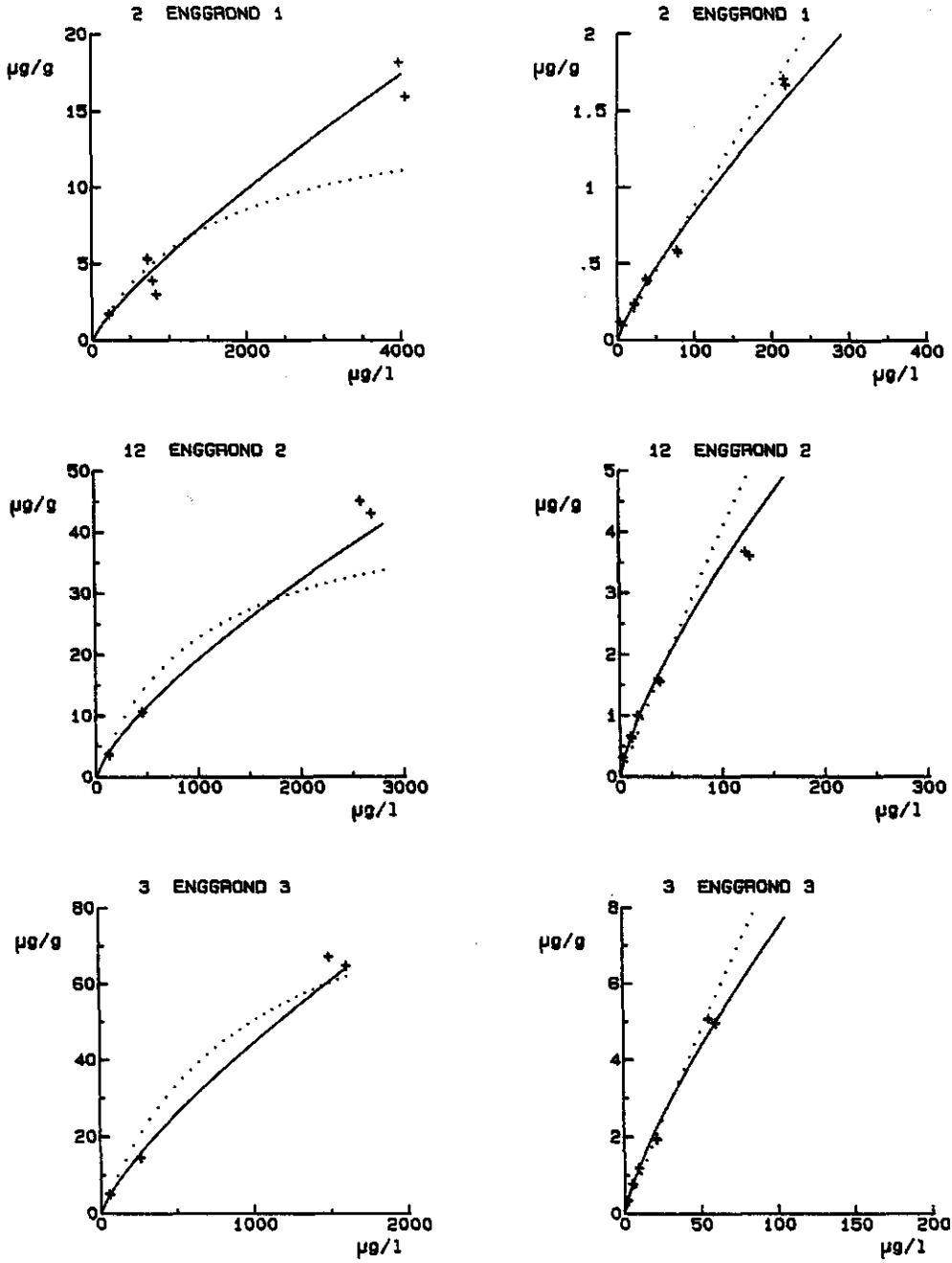


Fig. 2b Adsorptie-isothermen in het hoge en lage concentratiegebied volgens Freundlich (—) en Langmuir (..)

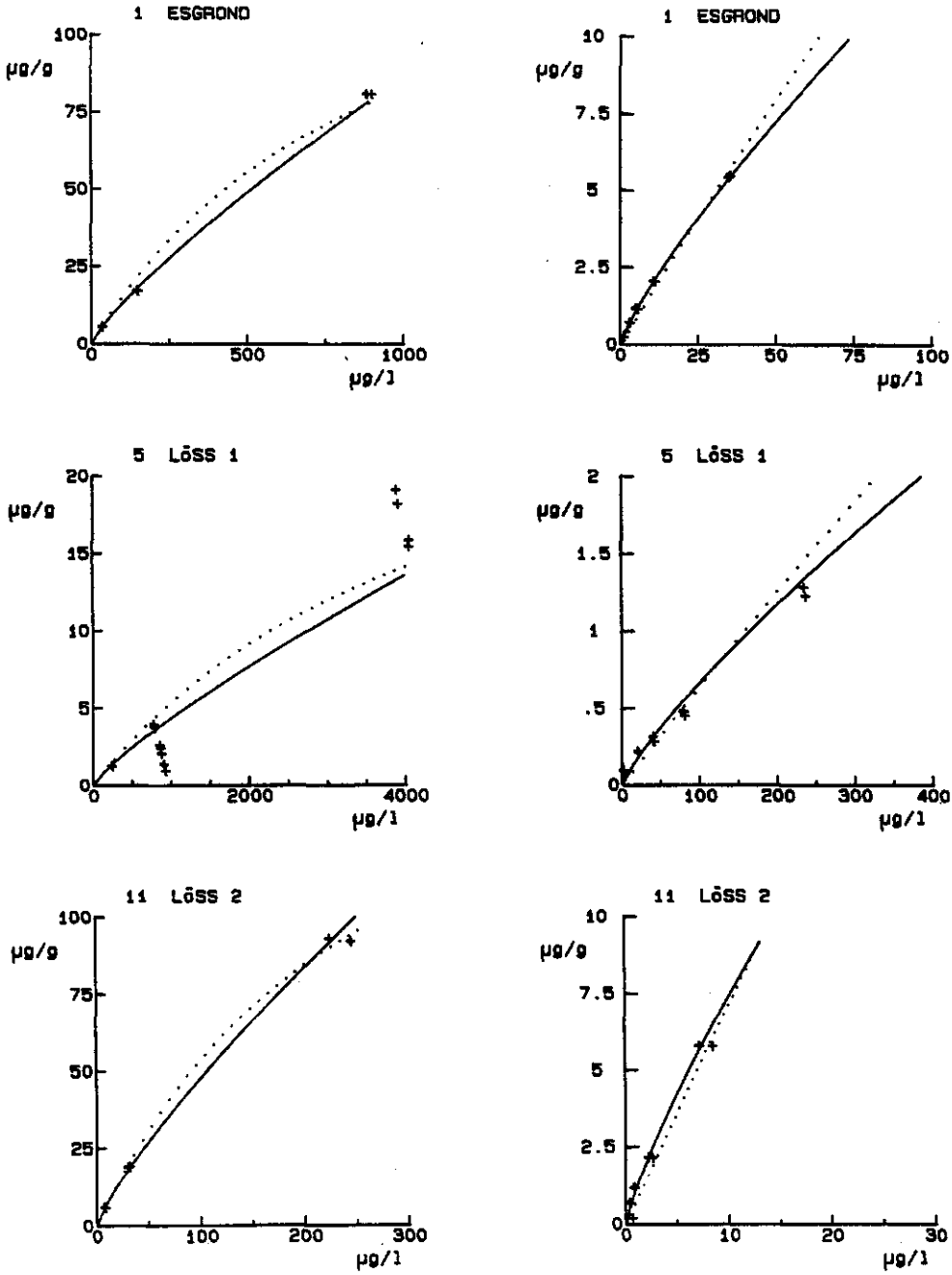


Fig. 2c Adsorptie-isothermen in het hoge en lage concentratiegebied volgens Freundlich (—) en Langmuir (..)

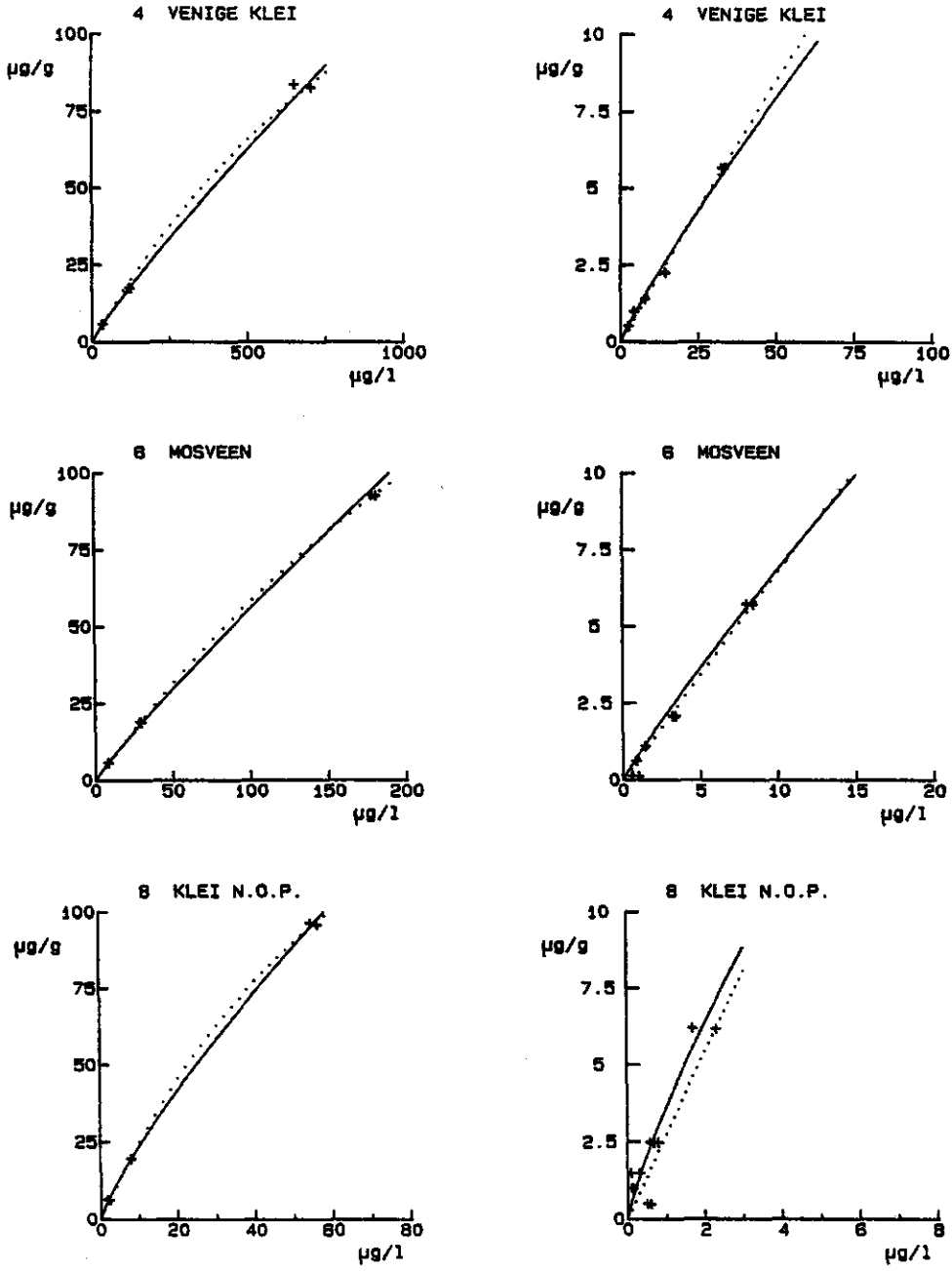
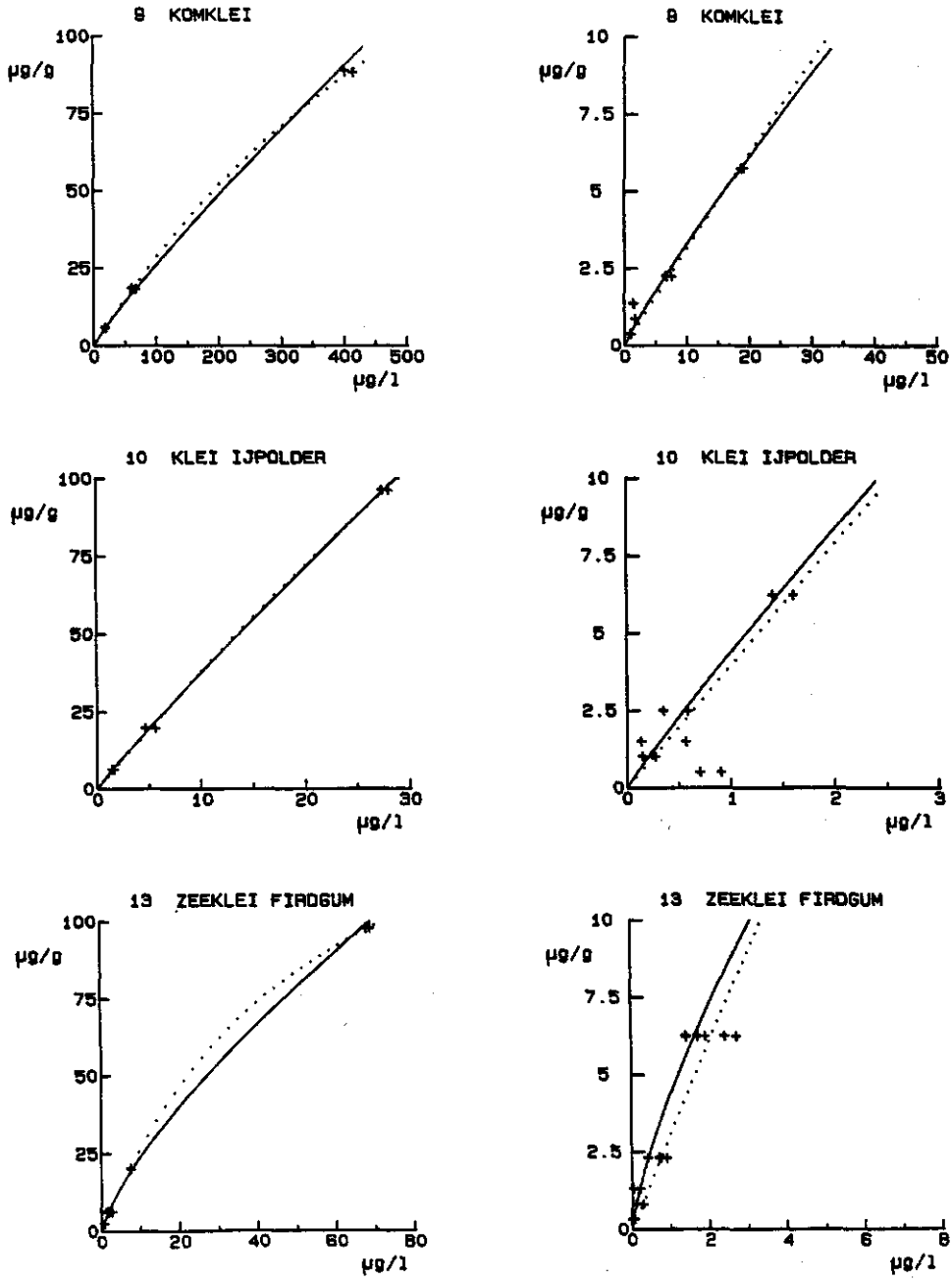


Fig. 2d Adsorptie-isothermen in het hoge en lage concentratiegebied volgens Freundlich (—) en Langmuir (..)



W.H.O, U.S.A en U.S.S.R. (1.95); 50 ug/l is een gehalte dat in matig verontreinigd grondwater voorkomt (zie ook 2.6.1).
In tabel 4.1 staan verder de berekende waarden van k' en n, de parameters uit vergelijking (9), de waarden van A(Fr), en de met behulp van (9) berekende waarden van c voor drie waarden van q. De volgende waarden voor q werden genomen : 0.3 ,2 en 10 ug/g. De waarde van 0.3 is een gemiddeld gehalte voor niet-verontreinigde grond (zie ook tabel 3.1); 2 ug/g is licht verontreinigd en 10 ug/g sterk verontreinigd (zie ook 2.6).

Uit de waarden van A(Fr), de gemiddelde procentuele afwijking tussen c(meet) en c(ber.), blijkt dat de meetwaarden van c goed overeenkomen met de berekende; voor vijf gronden is A(Fr) kleiner dan 0, wat betekent dat de afwijkingen tussen de meetwaarden en berekende waarden gemiddeld binnen de geschatte meetfout liggen; bij de andere gronden is A(Fr) maximaal 2.5 %.
Hieruit blijkt dat de Freundlich-vergelijking goed voldoet voor de beschrijving van het verband tussen q en c.

Uit tabel 4.1 blijkt verder dat de waarden van c, bij eenzelfde waarde van q, voor de verschillende gronden sterk uiteenlopen : bij een waarde voor q van 2 ug/g is c voor grond 5 394 ug/l en voor grond 13 0.4 ug/l.
Dit feit zal het moeilijk zo niet onmogelijk maken in het kader van de normstelling een voor alle gronden geldende waarde van q te bepalen waarbij een aanvaardbaar cadmiumgehalte in het bodemvocht optreedt.

Tevens werd onderzocht in hoeverre de resultaten beschreven kunnen worden m.b.v. een Langmuir-vergelijking.
Deze luidt als volgt :

$$q = q(max) * \frac{K * c}{(1 + K * c)} \qquad (11)$$

waarin : q(max) = adsorptiemaximum : ug/g
K = maat voor de bindingssterkte : l/ug

K en q(max) zijn beide grondspecifieke constanten.

Over de vorm van de Langmuir-vergelijking welke algemeen wordt toegepast werd door Harter en Baker (1.110) opgemerkt dat de noemer uit vgl. 11 uitgebreid zou moeten worden met een term K'*c', welke betrekking heeft op het ion waartegen Cd^{2+} uitgewisseld wordt, bijvoorbeeld het Ca^{2+}-ion.

Een fundamenteel verschil tussen de Freundlich-vergelijking en de Langmuir-vergelijking is dat in de laatste een limietwaarde voor q voorkomt, q(max), welke voor hoge waarden van c bereikt wordt. Vanwege deze limietwaarde werd door Levi-Minzi et al (1.108) de Langmuir-vergelijking gebruikt, hoewel de door hen gevonden data beter beschreven werden door een Freundlich-vergelijking; dit laatste werd ook gevonden door Sidle en Kardos (1.101).
Volgens het Freundlich-model vindt ook bij hoge waarden van c nog vastlegging plaats.

In figuur 2 zijn naast de Freundlich-isothermen tevens Langmuir-isothermen weergegeven. Deze werden berekend door in vgl. (5) voor q de rechterterm uit (11) in te vullen en verder op identieke wijze de regressieprocedure te volgen.

De Langmuir-isothermen blijken bij de meeste gronden de meetdata eveneens goed te beschrijven.
In tabel 4.1 zijn behalve de waarden van A(Fr) ook waarden voor A(Lm) vermeld. A(Lm) is voor alle gronden uitgezonderd 6,10 en 13 hoger dan A(Fr), waaruit blijkt dat de Freundlich-vergelijking beter voldoet dan de Langmuir-vergelijking.

4.1.1 Verband tussen Freundlich parameters en bodemkenmerken.

Om na te gaan welke invloed de verschillende bodemkenmerken hebben op de vastlegging van cadmium werden de correlatiecoëfficiënten bepaald tussen de waarden van k en 1/n uit tabel 4.1 en de in tabel 3.1 vermelde bodemkenmerken. De correlatiecoëfficiënt tussen twee variabelen

wordt bepaald volgens :

$$r = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{p}(x_i * y_i) - (\sum_{i=1}^{p} x_i * \sum_{i=1}^{p} y_i) / p}}{(\sum_{i=1}^{p} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{p} x_i)^2 / p) * (\sum_{i=1}^{p} y_i^2 - (\sum_{i=1}^{p} y_i)^2 / p)} \qquad (12)$$

waarin : i,p = rangnummer van en aantal waarnemingspunten
x,y = te correleren variabelen

De correlatiecoëfficiënt tussen bijvoorbeeld k en de pH werd berekend door in vgl. (12), voor alle 12 gronden, voor x_i de waarde van de pH-KCl van grond i uit tabel 3.1 in te vullen en voor y_i de waarde van k uit tabel 4.1.
De uitkomsten van de bepaling van de correlatiecoëfficiënten staan in tabel 4.2.
Uit de in tabel 4.2 vermelde waarden van r blijkt dat voor deze 12 gronden de pH en het gehalte aan $CaCO_3$ significant gecorreleerd zijn met de waarden voor k; de CEC, het gehalte aan organisch koolstof, aan Fe-(hydr)oxiden en aan deeltjes van 2 tot 16 um zijn significant gecorreleerd met de waarden van 1/n.
Dit feit is in overeenstemming met de eerder gemaakte opmerking dat 1/n een maat is voor de optredende verzadiging van het adsorptiecomplex; hoge waarden voor de CEC, het org. C-gehalte, het gehalte aan deeltjes van 2 tot 16 um en aan Fe-(hydr)oxiden geven een groot aantal vastleggingsplaatsen, weinig verzadiging en dus een hoge waarde van 1/n.
Uit het feit dat bepaalde kenmerken niet significant gecorreleerd zijn met k of 1/n mag niet opgemaakt worden dat deze factoren geen invloed hebben op de vastleggingscapaciteit van een grond voor cadmium; de mogelijkheid bestaat dat de pH bij deze 12 gronden een dermate grote variatie heeft dat de invloed van andere factoren overschaduwd wordt.

Tabel 4.2 Correlatiecoëfficiënten (r) tussen k resp. 1/n en bodemkenmerken

kenmerk	k	1/n
pH	0.9085 ****	-0.1736
CEC (Bascomb)	-0.0274	0.6867 ***
% C	-0.1036	0.5446 *
% 2 tot 16 um	0.4296	0.6207 *
% < 2 um	0.1589	0.4186
% $CaCO_3$	0.7211 ****	0.0208
Al-gehalte	-0.1333	-0.0585
Fe-gehalte	-0.0876	0.5501 *

significantie van r :		aanduiding :
5 % overschrijdingskans	r > 0.521	*
2.5 % id.	> 0.602	**
1 % id.	> 0.685	***
0.5 % id.	> 0.708	****

In 4.2.7 zijn de resultaten vermeld van een proef waarin de vastlegging van Cd bij verschillende pH werd onderzocht. Uit een vergelijking, voor verschillende gronden, van de vastlegging bij eenzelfde pH kan blijken welke andere bodemkenmerken van invloed zijn.

Een andere manier om de invloed van meerdere factoren op de Freundlich parameters kwantitatief te bepalen is het toepassen van meervoudige (lineaire) regressie. Hierbij wordt een vergelijking berekend van de vorm :

$$y = a + b(1) * x(1) + \ldots\ldots + b(m) * x(m) \qquad (13)$$

waarin : y = Freundlich parameter : k of 1/n

m = aantal bij de berekening gebruikte kenmerken

a, b(1)..b(m) = berekende coëfficiënten

x(1)..x(m) = meetwaarden van bodemkenmerken (tabel 4.1)

Uit het experiment waarin de invloed van de pH op de vastlegging van cadmium werd onderzocht bleek dat tussen de pH en de waarde van k een (niet lineair) verband bestaat van de vorm :

$$k = a * 10^{b * pH} \qquad (14)$$

Vergelijking 13 werd om deze reden voor het berekenen van een verband tussen k en de bodemkenmerken gewijzigd in :

$$k = a + b(1) * 10^{b(2) * pH} + \ldots + b(m+1) * x(m) \qquad (16)$$

Na het berekenen van de vergelijkingen werd de correlatiecoëfficiënt bepaald tussen de gevonden waarden van k en 1/n (uit tabel 4.1) en de met behulp van de vergelijkingen berekende waarden. In tabel 4.3 zijn opgenomen :

- de berekende coëfficiënten b(1)..b(m) respectievelijk b(m+1)
- de waarden van de correlatiecoëfficiënten r
- de standaardafwijking van de volgens de vergelijking berekende waarden van k of 1/n. Deze werd bepaald volgens :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{(n-1-p)}} \qquad (17)$$

waarin : d = afwijking voor grond i tussen berekende waarde van k of 1/n en de waarde uit tabel 4.1

n = aantal gronden (12)

p = aantal berekende coëfficiënten (b)

- de zgn. F-waarde van de gevonden vergelijking, welke een maat is voor de betrouwbaarheid (zie 1.99, blz. 337); bij deze F-waarde behoren twee waarden voor het aantal vrijheidsgraden : df, welke bepaald worden door het aantal waarnemingspunten en het aantal berekende parameters.
- het 'onbetrouwbaarheids-percentage', dat afgelezen kan worden uit een tabel met F-waarden, m.b.v. de twee df-waarden.

De vergelijkingen uit de tabel dienen als volgt gelezen te worden :

$$(19) : k = -0.4411 + 0.0164 * 10^{0.3222 * pH} + 0.0428 * (\% \ 2\text{-}16 \ um)$$

$$(25) : 1/n = 0.7968 + 0.0013 * CEC$$

Uit tabel 4.3 blijkt dat het betrekken van meer factoren in de regressieberekeningen voor k leidt tot hogere waarden van r, kleinere standaardafwijkingen en onbetrouwbaarheidspercentages die beneden de 0.5 % blijven.
Het betrekken van meer dan 6 kenmerken bij de regressieprocedure leidde bij k tot een gelijkblijvende correlatiecoëfficiënt en een toename van de standaardafwijking; bij 1/n was dit bij meer dan 5 kenmerken het geval. Om deze reden werden bij k en 1/n respectievelijk maximaal 7 en 6 kenmerken gebruikt.

De bij vgl. (18) behorende waarde van r, 0.9451, is beduidend hoger dan de in tabel 5.2 vermelde waarde van de correlatiecoëfficiënt tussen de pH en k, 0.9085, welke werd berekend voor een lineair verband. Hieruit blijkt inderdaad dat het gehanteerde niet-lineaire verband tussen pH en k beter voldoet dan een lineair verband.

Opvallend in de vgl. 22-24 is de negatieve coëfficiënt van de fractie < 2 um. Hieruit mag niet geconcludeerd worden dat een hoger percentage

Tabel 4.3 Meervoudige regressievergelijkingen voor het verband tussen bodemkenmerken en waarden van k en 1/n in referentie situatie

Fr.par. : k	berekende coëfficiënten							kenmerk
a	-0.3281	-0.4411	-0.7504	-0.5282	-0.3859	-0.2989	-0.2867	
b2	0.2598	0.3222	0.3013	0.3485	0.4149	0.4573	0.4438	b2 * pH
b1	0.0528	0.0164	0.0248	0.0104	0.0032	0.0014	0.0018	b1 * 10
b3		0.0428	0.0451	0.0616	0.0968	0.0997	0.0642	* % 2-16 um
b4			0.0253	0.0295	0.0228	0.0218	-0.1558	* % C
b5				-0.0460	-0.0228	-0.0217	-0.0088	* Fe-geh. (1)
b6					-0.0396	-0.0420	-0.0689	* % < 2 um
b7						0.0572	0.0801	* % $CaCO_3$
b8							0.0596	* CEC (Bascomb)
vgl. :	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	
corr.c.	0.9451	0.9678	0.9813	0.9857	0.9962	0.9986	0.9986	
st.afw.	0.6162	0.5038	0.4112	0.3888	0.2198	0.1511	0.1719	
F	37.65	39.37	45.57	41.15	109.57	199.68	135.08	
df	2 / 9	3 / 8	4 / 7	5 / 6	6 / 5	7 / 4	8 / 3	
onbetr.	< 0.5 %	< 0.5 %	< 0.5 %	< 0.5 %	< 0.5 %	< 0.5 %	< 0.5 %	

Fr.par. : 1/n	berekende coëfficiënten						
a	0.7968	0.7556	0.7785	0.8206	0.8703	0.8695	
b1	0.0013	0.0013	0.0012	0.0008	0.0004	0.0004	* CEC (Bascomb)
b2		0.0042	0.0045	0.0036	0.0048	0.0049	* % 2-16 um
b3			-0.0187	-0.0594	-0.0994	-0.0987	* Al-geh. (1)
b4				0.0070	0.0095	0.0095	* Fe-geh. (1)
b5					-0.0088	-0.0088	* % $CaCO_3$
b6						-0.0001	* % < 2 um
vgl. :	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	
corr.c.	0.6867	0.8908	0.9027	0.9404	0.9903	0.9903	
st.afw.	0.0495	0.0326	0.0328	0.0277	0.0122	0.0134	
F	8.92	17.30	11.74	13.39	60.73	42.47	
df	1 /10	2 / 9	3 / 8	4 / 7	5 / 6	6 / 5	
onbetr.	<2.5 %	<0.5 %	<0.5 %	<0.5 %	<0.5 %	<0.5 %	

(1) gehalte uitgedrukt in mg / gram grond (i.t.t. tabel 3.1)

< 2 um tot een lagere k-waarde zal leiden; dit kan ook geconcludeerd worden uit de (niet significante) positieve correlatie tussen k en het % < 2 um (tabel 4.2).
De oorzaak is vermoedelijk het feit dat de gehalten 2-16 um en < 2 um onderling gecorreleerd zijn (r = 0.7683****); m.a.w. een stijging van het gehalte < 2 um geeft met meer dan 99.5 % waarschijnlijkheid eveneens een hoger % 2 - 16 um. Aangezien het % 2-16 um wel een positieve coëfficiënt heeft zal het eindresultaat een stijging van k zijn.

Een tweede voorbeeld van dit verschijnsel is de positieve coëfficiënt van de CEC in vgl. (20), welke overgaat in een negatieve wanneer het % C in de vergelijking betrokken wordt. Ook hier geldt een onderlinge correlatie van de CEC en het % C (r = 0.9681****).

In tabel 4.3a staan de waarden van k en 1/n zoals die berekend zijn door in resp. vergelijking 24 en 30 de waarden van de bodemkenmerken uit tabel 3.1 in te vullen en, ter vergelijking, de waarden zoals die in werkelijkheid gevonden werden bij de bepaling van de adsorptie-isothermen (tabel 4.1).

Tabel 4.3a Vergelijking van met behulp van regressievergelijkingen berekende waarden van k en 1/n en de experimenteel gevonden waarden

grond	k		1/n	
	berekend	exp. gev.	berekend	exp. gev.
2 enggrond 1	-0.1279	0.0192	0.7989	0.8175
12 enggrond 2	0.3451	0.1120	0.7543	0.7427
3 enggrond 3	0.1151	0.2043	0.7889	0.7781
1 esgrond	0.2749	0.2843	0.8209	0.8273
5 löss 1	0.0031	0.0152	0.8145	0.8165
11 löss 2	1.1599	1.1360	0.8213	0.8098

vervolg tabel 4.3a

grond		k		1/n	
		berekend	exp. gev.	berekend	exp. gev.
4	venige klei	0.2265	0.2322	0.9013	0.9009
6	mosveen	0.8376	0.8305	0.9142	0.9137
8	klei N.O.P.	3.6360	3.6180	0.9142	0.9137
9	komklei	0.4467	0.4186	0.8981	0.8960
10	klei IJp.	4.2131	4.2650	0.8981	0.8960
13	zeeklei Fg.	4.2632	4.2580	0.7357	0.7454

Uit de bovenstaande tabel blijkt dat de experimenteel gevonden en de via regressie berekende waarden vrij goed overeenkomen, met andere woorden : het is goed mogelijk om op grond van de kenmerken van een grond een voorspelling te doen over de parameters van de Freundlich-vergelijking.

De voorspelling van lage waarden van k gaat relatief minder goed, wat veroorzaakt wordt door de regressieprocedure die de absolute, en niet de relatieve afwijkingen tussen meetwaarden en de regressielijn minimaliseert.

4.2 De invloed van verschillende factoren op de vastlegging van cadmium

In de volgende paragrafen worden de resultaten gegeven van een aantal proeven waarin de invloed van verschillende factoren op de vastlegging van cadmium werd onderzocht. Deze factoren zijn respectievelijk : Ionsterkte; grond/vloeistof verhouding; schudtijd; aanwezigheid van Cl^-, SO_4^{2-} of NO_3^- als anion; concurrentie van de kationen Pb^{2+}, Zn^{2+} en Cu^{2+}, de zuurgraad en concurrentie van calcium.
In de meeste proeven werden voor een drietal verschillende waarden van t (de totale hoeveelheid cadmium) de evenwichtswaarden van c en q bepaald; met deze waarden werden voor elk van de 12 gronden adsorptie-isothermen geconstrueerd. Het spreekt voor zich dat deze isothermen een minder goede beschrijving geven van het verband tussen q en c dan de in par. 4.1 vermelde isothermen, welke gebaseerd zijn op zes verschillende waarden van t.
Het is op deze manier echter wel mogelijk om een indruk te krijgen van de invloed van de verschillende factoren op de vastlegging van Cd.

4.2.1 Wijze van beoordeling van de beïnvloeding van de adsorptie

Om de verschillende factoren te beoordelen op de mate van beïnvloeding van de vastlegging van cadmium werd een vergelijking toegepast van de 'nieuw' gevonden waarden van k en 1/n met de waarden van de referentie situatie (RS, par 4.1).
Voor elk van de drie waarden van t werden de evenwichtsconcentraties c gemeten, en hieruit de waarden van q berekend. Vervolgens werd met de waarden van c en q (steeds aan de hand van 3 meetpunten, in duplo bepaald) op twee manieren adsorptie-isothermen berekend, namelijk :

1. volgens de in par. 4.1 beschreven methode, waarbij met behulp van niet-lineaire regressie waarden van k en 1/n worden berekend;
2. volgens een methode waarbij als waarde voor 1/n de waarde uit de RS wordt genomen, en vervolgens eveneens met behulp van niet-lineaire regressie de waarde van k wordt berekend; deze laatste methode vereist enige toelichting.

Wanneer een bepaalde factor een negatieve invloed heeft op de vastlegging van cadmium, dan kan dit in de adsorptie-isotherm op drie verschillende manieren tot uitdrukking komen, namelijk door een lagere waarde van k (de hellingshoek), een hogere waarde van n (sterkere kromming) of een verandering van beide.
Wanneer de waarde van k bijvoorbeeld 20 % lager wordt dan geldt voor elke waarde van c binnen het concentratietraject waarover de isotherm geldig is, dat het gehalte aan de vaste fase, q, 20 % lager is.
Bij een toename van n is het effect duidelijker merkbaar bij hogere waarden van c, wat blijkt uit het volgende voorbeeld, waarin twee isothermen met elkaar vergeleken worden die een waarde voor k van 1 hebben; de waarde van n is resp. 1.25 (1/n = 0.8) en 1.67 (1/n = 0.6). Vergeleken worden de waarden van q bij c = 2 en 50 ug/l (q(2) en q(50)).

	$q = c^{0.8}$	$q1 = c^{0.6}$	$q / q1$
q (2)	1.74	1.52	1.14
q (50)	22.84	10.46	2.18

Wanneer een bepaalde factor een negatieve invloed heeft op de vastlegging van cadmium dan zijn er in principe drie mogelijkheden :

1. de invloed is bij lage evenwichtsconcentraties even groot als bij hoge, wat inhoudt dat alleen k duidelijk verlaagd wordt;
2. de invloed is sterker bij lagere concentraties, dit betekent dat k kleiner en 1/n groter wordt;
3. de invloed is sterker bij hogere waarden van c; uit de te bespreken resultaten blijkt dat dit in de meeste gevallen een verlaging van zowel k als van 1/n inhoudt.

De mogelijkheid dat alleen k verandert houdt in dat voor 1/n de waarde uit de RS genomen kan worden (tabel 4.1), waarna k wordt berekend. De Freundlich-vergelijking kan nu als volgt herschreven worden :

$$q = k1 * c' \qquad (31)$$

waarin : $c' = c^{1/n}$, met voor 1/n de waarde uit de RS

Het constant houden van 1/n betekent dat in vgl. (5) voor q het rechterlid uit (31) ingevuld kan worden, waarna op de gebruikelijke wijze een waarde wordt berekend voor k1.

Uit een vergelijking van de waarden van k uit de RS en de waarde van k1 uit vgl. (31) kan op eenvoudige wijze de invloed van de onderzochte factor afgelezen worden.

Het is duidelijk dat het verband tussen de meetwaarden van c en de berekende waarden van q beter beschreven wordt wanneer zowel k als 1/n vrij berekend worden dan wanneer alleen een waarde voor k berekend wordt. In het eerste geval is het echter moeilijker om de invloed van de onderzochte factor te quantificeren.
Het aannemen van een waarde van 1/n is echter alleen gerechtvaardigd wanneer de afwijking tussen meetwaarden van c en de volgens : $q = k1*c'$ berekende waarden beperkt is.

Uit de waarde van k1 uit vgl. (31) en de (aangenomen) waarde van 1/n kan k1' berekend worden uit de vergelijking :

$$c = k1' * q^{n} \qquad (33)$$

waarin : $k1' = k1^{-n}$

Uit een vergelijking van k1' en k' uit de RS blijkt in welke mate de concentratie in de evenwichtsoplossing verandert t.o.v. de RS, bij een gegeven gehalte in de vaste fase : een verdubbeling van k1' t.o.v. k' geeft een verdubbeling van c, bij eenzelfde waarde van q.

Een probleem is dat uit een verandering van k niet eenvoudig valt af

te lezen wat de invloed is van een onderzochte factor op de procentuele verdeling van Cd over de vaste en vloeibare fase. Bij hoge waarden van k, waarbij dus relatief veel Cd wordt vastgelegd, zal een toename van c de waarde van q weinig beïnvloeden; bij lage waarden van k, met relatief weinig vastlegging, zal de invloed van een toename van c op de verdeling van Cd over vaste en vloeibare fase groter zijn.
Naast de verandering van k en k' werd dan ook de verandering van het vastleggingspercentage gebruikt als criterium voor de invloed van de onderzochte factoren.

4.2.2 De invloed van de ionsterkte

De eerste factor waarvan de invloed op de vastlegging van cadmium werd onderzocht is de ionsterkte van de vloeistof waarin de adsorptie-isotherm wordt bepaald. Op grond van litteratuurgegevens kan verwacht worden dat er bij een hogere ionsterkte relatief minder Cd wordt vastgelegd (zie 2.9.5).
Om de invloed te onderzoeken werd de in de RS gebruikte normaliteit (0.005 N; I = 0.007) verhoogd tot 0.05 N (I = 0.065), waarbij de verhouding tussen de kationen gelijk bleef; op basis van normaliteit was de verhouding Ca : Na : K = 3 : 1 : 1.
De anionensamenstelling werd gewijzigd in verband met een neerslag van $CaSO_4$ dat zou kunnen ontstaan bij een vertienvoudiging van de SO_4^{2-}-concentratie; in plaats van Na_2SO_4 werd $NaNO_3$ gebruikt.
De uiteindelijke samenstelling van de schudvloeistof was als volgt :
0.015 M $Ca(NO_3)_2$; 0.01 M $NaNO_3$; 0.01 M KCl (0.05 N)
Als beginconcentraties van Cd werden gebruikt : 50, 100 en 300 ug/l.
De uitvoering van de proeven verliep verder zoals beschreven in 3.3

In tabel 4.4 zijn de resultaten vermeld van de bij de hoge ionsterkte uitgevoerde proeven; in de tabel zijn opgenomen :
- de gevonden waarden van k1 uit vgl. (30) en k1' uit vgl. (33) met de verhouding tussen resp. k1 en k(RS) en k1' en k'(RS);
- de aangenomen waarden van 1/n uit de RS;
- een correctiefactor (H) voor de pH van de evenwichtsoplossing (zie 4.2.2.1)
- het vastleggingspercentage P bij een waarde van t van 4 ug Cd; dit werd als volgt berekend :
  In vgl. (6) :

$$t - g * k * c^{1/n} - c * v = 0$$

werden de volgende waarden ingevuld voor de variabelen :
g = 2 gram v = 0.04 l t = 4 ug k en 1/n : de waarden uit tabel 4.2

De waarde van c werd berekend m.b.v. de numerieke methode van Newton-Raphson.
De waarde van P wordt berekend volgens :

Fig. 3a Isothermen bij verhoogde ionsterkte

.... I = 0.007 (AS) ____ I = 0.065 vrije 1/n ___ vaste 1/n

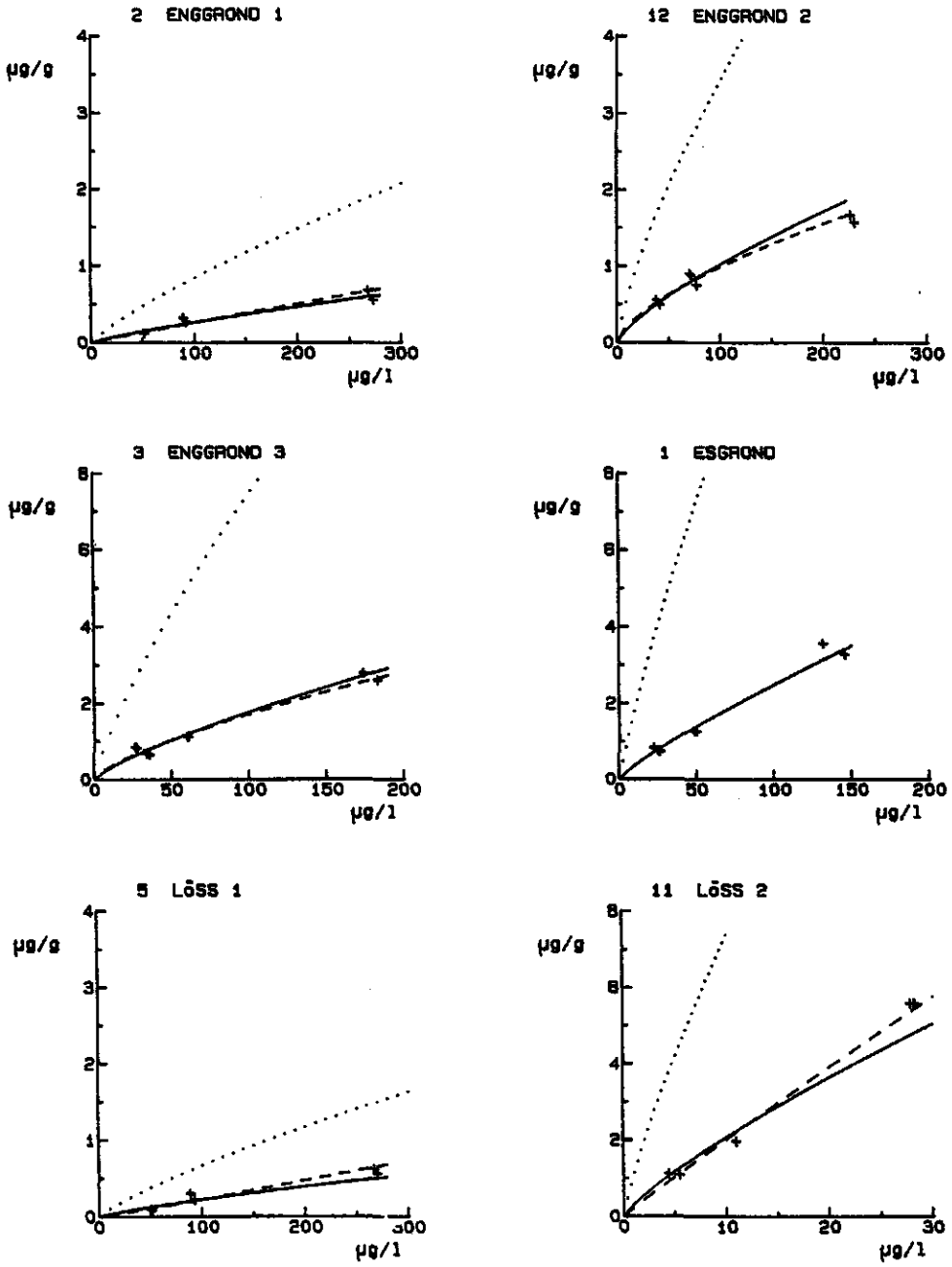
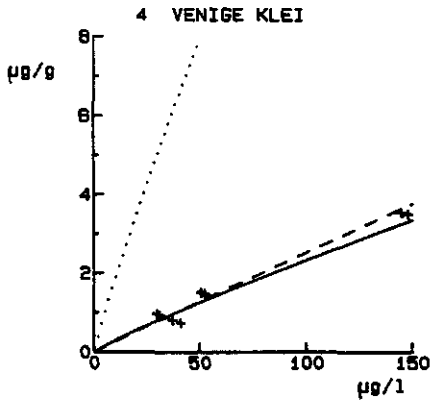
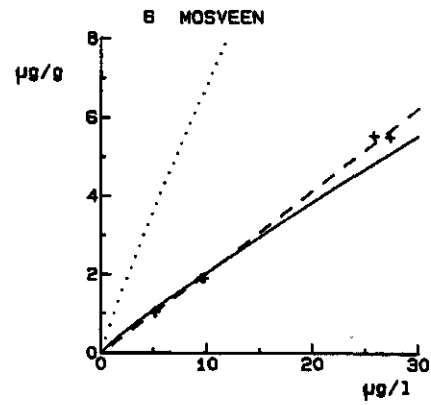
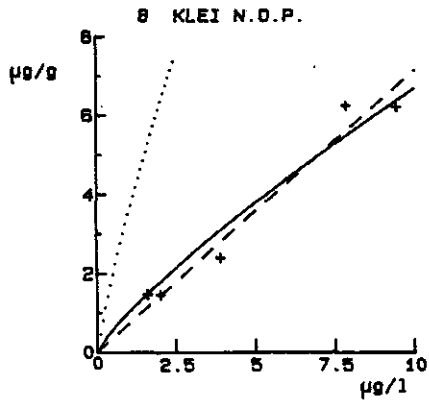


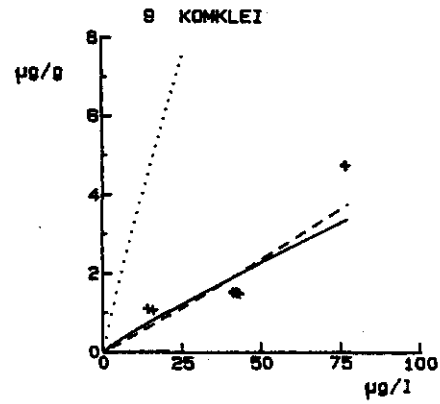
Fig. 3b Isothermen bij verhoogde ionsterkte

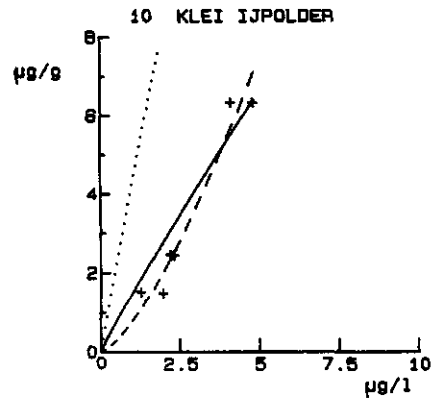
.... I = 0.007 (RS) ---- I = 0.065 vrije 1/n —— vaste 1/n

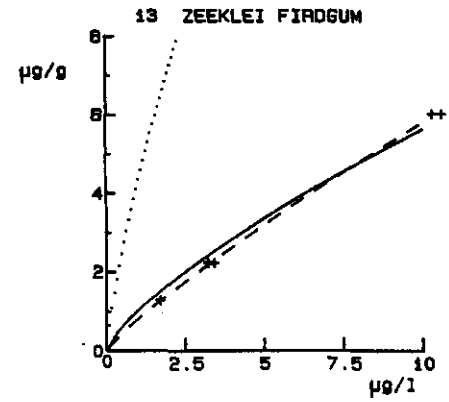












Tabel 4.4 Freundlich parameters en vastleggingspercentages bij verhoogde ionsterkte

Nr.	Grond	k1	k1 / k	1/n	H	$(H*k1/k)^n$	k1'	k1'/k'	P	P(RS)	dP
2	enggrond 1	0.0060	(0.31)	0.8175	1.178	0.30	519.79	(4.1)	11.7	(30.7)	61
12	enggrond 2	0.0333	(0.30)	0.7427	1.297	0.28	97.68	(5.1)	36.4	(70.0)	48
3	enggrond 3	0.0496	(0.24)	0.7781	1.382	0.25	47.43	(6.2)	51.2	(84.8)	39
1	esgrond	0.0549	(0.19)	0.8273	1.262	0.18	33.41	(7.3)	59.1	(90.6)	34
5	löss 1	0.0051	(0.34)	0.8165	1.138	0.31	636.48	(3.8)	10.1	(25.6)	60
11	löss 2	0.3194	(0.28)	0.8098	1.477	0.34	4.09	(4.8)	91.4	(98.0)	6
4	venige klei	0.0378	(0.16)	0.9009	1.394	0.19	37.93	(7.5)	56.5	(90.3)	37
6	mosveen	0.2515	(0.30)	0.9137	1.202	0.33	4.53	(3.7)	91.2	(97.5)	6
8	klei N.O.P.	1.0140	(0.28)	0.8170	2.075	0.52	0.98	(4.7)	97.8	(99.5)	1
9	komklei	0.0677	(0.16)	0.8960	1.927	0.27	20.18	(7.6)	70.4	(94.6)	25
10	klei IJp.	1.4780	(0.35)	0.9388	1.716	0.57	0.66	(3.1)	98.6	(99.6)	0
13	zeeklei Fg.	1.0280	(0.24)	0.7454	1.661	0.29	0.96	(6.7)	97.6	(99.6)	2

k1,n : parameters uit de vergelijking : $q = k1 * c^{1/n}$

k1' : parameter uit de vergelijking : $c = k1' * q^n$

k1/k, k1'/k': verhouding tussen k1 resp. k1' en k resp. k' uit referentie situatie

H : correctiefactor voor de pH

P : vastleggingspercentage bij : 2 g grond; 40 ml vloeistof; 4 ug Cd

P(RS) : idem in referentie situatie

dP : relatieve afname van vastleggingspercentage : 100 * (P(RS) - P) / P(RS)

$$P = 100 * \left(1 - \frac{c * 0.04}{t} \right) \% \qquad (33)$$

- verder is als P(RS) de waarde van P bij de lage ionsterkte opgenomen en het percentage waarmee P is afgenomen, uitgedrukt in procenten van P bij de lage ionsterkte.

In fig. 3a en 3b zijn de resultaten grafisch weergegeven : zowel de 'vrij' berekende isotherm als de met de aangenomen waarde van 1/n berekende isotherm werden in de figuur opgenomen en, ter vergelijking, de isotherm uit de RS. Uit de figuren blijkt dat de meetwaarden van c bij de meeste gronden niet veel afwijken van de volgens $q = k1 * c'$ berekende waarden, zodat voor deze gronden aangenomen mag worden dat deze benadering voldoet.
Bij de gronden 11, 8, 9 en 10 is de afwijking groter; dit kan twee oorzaken hebben, namelijk :

1. de aanname dat 1/n constant blijft bij een verhoging van de ionsterkte is niet juist;
2. door onregelmatigheden bij de uitvoering van de proef is het resultaat minder goed.

De betreffende gronden leggen Cd sterk vast, wat leidt tot lage evenwichtsconcentraties die minder nauwkeurig te bepalen zijn: dit geeft hogere waarden van A(abs).
Voor de betreffende gronden kan dit de gevonden afwijkingen grotendeels verklaren. Uit fig. 3a en 3b blijkt dat voor deze gronden de 'vrij' berekende isotherm een kleinere kromming (hogere waarde van 1/n) vertoont dan de m.b.v. een vaste waarde van 1/n berekende isotherm. Er treedt m.a.w. minder snel verzadiging op dan in de RS.

Uit de uitkomsten blijkt dat de ionsterkte een grote invloed heeft op de vastlegging van Cd. Uit de verhouding tussen k1 en k(RS) blijkt dat de waarde van q bij een gegeven waarde van c gemiddeld 70 % lager ligt dan in de RS. De concentratie in de evenwichtsoplossing wordt (zie k1':k') bij een bepaalde waarde van q : 3 tot 8 maal zo hoog.
Hieruit blijkt dat de in tabel 4.1 vermelde waarden van k en k' sterk

afhankelijk zijn van de ionsterkte van het milieu waarin de adsorptie-isotherm bepaald wordt.

De verandering in de verdeling van Cd over de vaste en vloeibare fase is echter minder groot dan uit de verhouding van k1:k of k1':k' zou kunnen worden geconcludeerd; dit blijkt uit de verandering welke optreedt in het vastleggingspercentage P : dP.
De waarde van dP vertoont grote verschillen tussen de 12 gronden. Gronden die Cd zwak binden, dus een lage waarde van k hebben, ondervinden een grote invloed van de ionsterkte : P kan met 59 % afnemen (grond 2). Gronden die Cd daarentegen sterk vastleggen (hoge waarden van k) worden nauwelijks beïnvloed : bij grond 10 neemt P met 1 % af.

Van de normaliteit : 0.005 N werd aangenomen dat zij representatief is voor een bodemoplossing in een bodem welke met water verzadigd is; een normaliteit van 0.05 N kan voorkomen wanneer de bodem niet verzadigd is of in geval van verontreiniging.
Het feit dat er bij een hogere ionsterkte aanzienlijk meer Cd in oplossing blijft zal in onverzadigde toestand (weinig verticaal vochttransport) niet tot een grotere mobiliteit leiden, wel in geval van verontreiniging (+ verzadiging). In beide gevallen is de kans groot dat er een verhoogde opname door planten plaatsvindt.

Als verklaring voor het feit dat er bij deze hogere ionsterkte minder cadmium wordt vastgelegd komen (onder meer) de volgende factoren in aanmerking :

1. de lagere pH in de evenwichtsoplossing
2. de verlaging van de activiteitscoëfficiënt van het Cd^{2+}-ion
3. de vorming van CdCl-complexen
4. de concurrentie van calcium

4.2.2.1 De zuurgraad (pH) van de evenwichtsoplossing

Uit tabel B2 (bijlage 3) blijkt dat bij deze ionsterkte de pH van de evenwichtsoplossing lager ligt; dit wordt niet veroorzaakt door een lagere pH van de toegevoegde zoutoplossing. De grootte van de pH-

verlaging varieert voor de verschillende gronden.
Een verklaring voor de verlaging kan zijn dat H^+-ionen van het adsorptiecomplex verdrongen worden door de hogere Na, K en Ca-concentraties. In par. 4.2.7 wordt een proef beschreven waarin de invloed van de pH op de vastlegging van Cd wordt onderzocht. In deze paragraaf wordt afgeleid dat de Freundlich parameter k1 voor de variatie in de pH kan worden gecorrigeerd met de factor :

$$H = 10^{b * (pH(RS) - pH(HI))} \qquad (34)$$

waarin : H = correctiefactor voor k1
b = parameter voor het verband tussen k en de pH (zie par. 4.2.7)
pH(RS) = pH in referentie situatie
pH(HI) = pH bij de hogere ionsterkte

Voor de verschillende gronden werd de waarde van H berekend met behulp van de pH-waarden uit bijlage 3 en de waarden van b uit tabel 4.17 (par. 4.2.7). Deze waarden van H werden in tabel 4.4 opgenomen.

4.2.2.2 De verlaging van de activiteitscoëfficiënt

Een tweede mogelijke oorzaak van het veranderde gedrag van Cd is een verlaging van de activiteitscoëfficiënt van cadmium, welke voorkomt in de vergelijking : $a = f * c$
De activiteit a van Cd is bepalend voor de vastlegging, en niet de concentratie. Bij een lage ionsterkte is f ca. 1, en geldt : a = c; bij een toename van de ionsterkte neemt f af, en daarmee a.
De waarde van f kan berekend worden met behulp van de (uitgebreide) Debye-Hückel-vergelijking (35); deze is niet onbeperkt geldig : in de litteratuur worden genoemd als maximale ionsterkte waarvoor de ververgelijking geldig is : 0.1 M (1.96) en 0.2 M (1.97).

$$-\log f_i = A * z_i^2 * \frac{\sqrt{I}}{1 + D_i * B * \sqrt{I}} \qquad (35)$$

In het traject 0.1 (0.2) tot 0.5 M kan de Davies-vergelijking gebruikt worden :

$$-\log f_i = A * z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + D_i * B * \sqrt{I}} - 0.3 * I \right) \quad (36)$$

waarin : f_i = activiteitscoëfficiënt van ion i
z_i = valentie id.
D_i = parameter welke bepaald wordt door de iondiameter
A,B = constanten, voor waterige oplossingen bij 25 °C
resp. 0.51 en 0.33 (1.105)

Voor het Cd^{2+}-ion geldt : D = 5 en z = 2. Voor de beide ionsterkten werd de activiteitscoëfficiënt van Cd berekend met behulp van (35). Dit gaf de volgende uitkomsten :

I = 0.007 : f = 0.708 (100 %) I = 0.065 : f = 0.430 (61 %)

Het blijkt dat door de verhoging van de ionsterkte de activiteitscoëfficiënt van het Cd^{2+}-ion met 39 % is afgenomen, wat een gedeeltelijke verklaring kan zijn voor de verminderde vastlegging van Cd.

4.2.2.3 De vorming van CdCl-complexen

Een derde factor welke van belang is bij deze hogere ionsterkte is het feit dat, in vergelijking met de lage ionsterkte, de Cl-concentratie is toegenomen van 0.001 M tot 0.01 M.
De vorming van CdCl-complexen, welke groter is bij hogere Cl-concentraties, kan een negatieve invloed hebben op de vastlegging van Cd. Hierbij wordt aangenomen dat het $CdCl^+$-complex niet of minder wordt vastgelegd. De vorming van CdCl-complexen kan beschreven worden met de volgende vergelijkingen :

$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftarrows CdCl^+ \qquad K_1^c = [CdCl^+] / [Cd^{2+}] * [Cl^-] \quad (37)$$

$$Cd^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows CdCl_2^0 \qquad K_2^c = [CdCl_2^0] / [Cd^{2+}] * [Cl^-]^2 \quad (38)$$

$$Cd^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows CdCl_3^- \qquad K_3^c = [CdCl_3^-] / [Cd^{2+}] * [Cl^-]^3 \quad (39)$$

De waarden van K_1^c, K_2^c en K_3^c voor een bepaalde ionsterkte kunnen berekend worden uit de waarden van K_1^0, K_2^0 en K_3^0 (de waarden van K bij I = 0). Voor K_1^c geldt bijvoorbeeld :

$$K_1^c = K_1^0 * \frac{f(Cd^{2+}) * f(Cl^-)}{f(CdCl^+)} = K_1^0 * \frac{f(\text{reactanten})}{f(\text{product})} \qquad (40)$$

In de litteratuur worden verschillende waarden voor K^0 opgegeven. Als meest uiteenlopende waarden werden gevonden :

bron :	$\log K_1^0$	$\log K_2^0$	$\log K_3^0$
Hahne-Kroontje (1.76)	1.32	2.22	2.31
van der Weyden (1.69)	2.00	2.7	2.1

Met behulp van vgl. (35) werden de activiteitscoëfficiënten berekend voor de in het CdCl-systeem van belang zijnde ionen, voor beide ionsterkten. De uitkomsten staan in tabel 4.5, evenals de gebruikte waarden voor D uit vgl. (35), welke werden ontleend aan (1.103).

Tabel 4.5 Activiteitscoëfficiënten van CdCl-verbindingen

ionsoort	D	I :	0.007	0.065
		f :	0.708	0.430
Cd^{2+}	5		0.913	0.787
Cl^-	3		0.915	0.799
$CdCl^+$	4		0.992 *	0.928 *
$CdCl_2^0$	-			
$CdCl_3^-$	4		0.915	0.799

* berekend volgens : $\log f = -0.5 * I$ (1.98)

Met behulp van de waarden van K^0 en f kunnen $K_1{}^c$, $K_2{}^c$ en $K_3{}^c$ berekend worden.

De vergelijkingen (37), (38) en (39) kunnen als volgt herschreven worden :

$$\left[CdCl^+\right] = K_1{}^c * \left[Cd^{2+}\right] * \left[Cl^-\right] \qquad (37a)$$

$$\left[CdCl_2{}^0\right] = K_2{}^c * \left[Cd^{2+}\right] * \left[Cl^-\right]^2 \qquad (38a)$$

$$\left[CdCl_3{}^-\right] = K_3{}^c * \left[Cd^{2+}\right] * \left[Cl^-\right]^3 \qquad (39a)$$

Voor de totale Cd-concentratie geldt :

$$\left[Cd_t\right] = \left[Cd^{2+}\right] + \left[CdCl^-\right] + \left[CdCl_2{}^0\right] + \left[CdCl_3{}^-\right] \qquad (41)$$

Na invullen van (37a), (38a) en (39a) :

$$\left[Cd_t\right] = \left[Cd^{2+}\right] * \{ 1 + K_1{}^c * \left[Cl^-\right] + K_2{}^c * \left[Cl^-\right]^2 + K_3{}^c * \left[Cl^-\right]^3 \} \qquad (42)$$

Voor de grootte van de fractie Cd^{2+} F geldt :

$$F = \frac{\left[Cd^{2+}\right]}{\left[Cd_t\right]} = \frac{1}{1 + K_1{}^c * \left[Cl^-\right] + K_2{}^c * \left[Cl^-\right]^2 + K_3{}^c * \left[Cl^-\right]^3} \qquad (43)$$

In tabel 4.6 staan de berekende waarden voor de fractie Cd^{2+}, F, berekend met beide sets waarden voor $K_1{}^0$, $K_2{}^0$ en $K_3{}^0$, voor beide ionsterkten.
In de tabel zijn tevens de bij de berekening gebruikte waarden van de activiteitscoëfficiënten van Cd^{2+} vermeld. Door het vermenigvuldigen van f met de fractie Cd^{2+} wordt de 'vrije Cd^{2+}-activiteit' berekend.

Uit de tabel blijkt dat het verhogen van de ionsterkte resp. de Cl-concentratie leidt tot het verminderen van de 'vrije Cd^{2+}-activiteit' met, afhankelijk van de wijze van berekenen van F, 44 % (1-0.56) tot 55 % (1-0.45); de bijdrage van de vorming van CdCl-complexen bedraagt 5 % (0.61-0.56) tot 16 % (0.61-0.45).

Tabel 4.6 Fractie 'vrij' Cd^{2+} en activiteitscoëfficiënten bij verschillende ionsterkten en Cl-concentraties

K^0- waarden :	I	Cl^-	f Cd^{2+}	F Cd^{2+}	f * F
Hahne-Kroontje	0.007	0.001	0.708 (100%)	0.985	0.698 (1)
	0.065	0.010	0.430 (61%)	0.915	0.394 (0.56)
van der Weyden	0.007	0.001	0.708 (100%)	0.934	0.661 (1)
	0.065	0.010	0.430 (61%)	0.696	0.299 (0.45)

Wanneer de activiteitscoëfficiënt en de fractie Cd^{2+} in de Freundlich-vergelijking verwerkt worden dan wordt deze als volgt :

$$q = \frac{k}{(f * F)^{1/n}} * (f * F * c)^{1/n} = k() * (Cd)^{1/n} \qquad (44)$$

waarin : f = activiteitscoëfficiënt van het Cd^{2+}-ion

F = fractie Cd^{2+} van totaal cadmium in oplossing

k() = $k / (f * F)^{1/n}$: voor complexvorming en ionsterkte gecorrigeerde k-waarde, afhankelijk van de wijze van berekening van F aan te duiden met k(H.K.) of k(vdW.)

(Cd)= 'vrije Cd^{2+}-activiteit'

In het ideale geval zou de afname van de vastlegging van Cd bij een hogere ionsterkte / chlorideconcentratie, welke tot uitdrukking komt in de verlaging van de Freundlich parameter k, voorspeld kunnen worden door i.p.v. de gebruikelijke vergelijking, de gecorrigeerde vgl. (44)

te gebruiken.
Voor de verhouding van de k-waarden bij een hoge (k(h)) resp. lage (k(l)) ionsterkte geldt dan :

$$\left[\frac{H * k(h)}{k(l)}\right]^{n} = \frac{f * F(h)}{f * F(l)} \qquad (45)$$

waarbij tegelijkertijd de correctiefactor H voor de pH verwerkt is (zie 4.2.2.1).
In tabel 4.4 zijn voor de verschillende gronden de waarden van de linker term (l.t.) van vgl. (45) opgenomen. Deze kunnen vergeleken worden met de getallen uit de laatste kolom van tabel 4.6, de waarden van de rechter term (r.t.) uit (45) : 0.45 of 0.56
De waarden van de l.t. lopen uiteen van 0.18 tot 0.57, met als gemiddelde 0.32 (± 0.12). De afname van k1 t.o.v. k is dus groter dan op grond van de Cd-activiteit en de complexvorming voorspeld kan worden : maximaal 81 % van de gemiddelde afname kan verklaard worden met de genoemde factoren. Voor sommige gronden is de voorspelling beter dan voor andere.

4.2.2.4 De concurrentie van calcium

Een vierde mogelijke verklaring voor de verminderde vastlegging van Cd bij de hogere ionsterkte is de concurrentie van calcium; de Ca-concentratie wordt verhoogd van 0.0015 M tot 0.015 M. Bij een begin-concentratie van Cd van 100 ug/l (= 0.89 uM/l) is de verhouding Ca:Cd bij de lage en hoge ionsterkte resp. 1700:1 en 17000:1.
Doordat niet bekend is welke hoeveelheden calcium van oorsprong reeds in de gronden of in oplossing aanwezig waren en in welke mate er een uitwisseling van Na^{+} tegen Ca^{2+} plaatsvindt is het uiteindelijke effect van deze verandering in de Cd/Ca-verhouding moeilijk te schatten; dat deze verandering invloed zal hebben lijkt echter waarschijnlijk. Om de invloed van Ca op de vastlegging van Cd te quantificeren werd een aparte proef uitgevoerd welke in par. 4.2.8 zal worden beschreven.

4.2.3 De invloed van de grond/vloeistof verhouding

Een belangrijke eigenschap van de adsorptie-isotherm is dat zij het verband aangeeft tussen het gehalte in de vaste fase en de concentratie in de evenwichtsoplossing, onafhankelijk van de hoeveelheid vaste fase en vloeistof die in het systeem aanwezig zijn.
In de referentie situatie (RS) werd de adsorptie-isotherm bepaald met 2 gram grond en ca. 40 ml vloeistof, de verhouding grond : vloeistof (g:v) was dus 1:20 (g/ml). De onder deze omstandigheden bepaalde isotherm zou ook bij een andere waarde van g:v geldig moeten zijn.
In een veldsituatie met een watergevuld poriënvolume van ca. 30 vol.% is de waarde van g:v ca. 1:0.2, dus een factor 100 hoger.
Om na te gaan of de isotherm inderdaad bij hogere waarden van g:v geldig is werd een proef uitgevoerd waarbij 4 gram grond werd geschud met 30 ml. vloeistof; de waarde van g:v was dus 1:7.5
Als beginconcentraties van Cd werden gebruikt : 50,100 en 300 ug/l.
De uitvoering van de proef verliep verder zoals beschreven in 3.3

Een aantal factoren welke van belang kunnen zijn bij een verandering van de grond/vloeistof verhouding zijn de volgende :

- De pH van de zoutoplossing welke bij de schudproeven gebruikt wordt is een andere dan die van de grond; wanneer de grond een groot bufferend vermogen bezit dan zal de pH van de evenwichtsoplossing niet veel van die van de grond verschillen. Bij een klein bufferend vermogen zal de pH van de gebruikte zoutoplossing wel invloed hebben, en kan de pH van de evenwichtsoplossing verschillen van die van de grond.
  Wanneer met een grotere g:v verhouding wordt gewerkt zal de invloed van de zoutoplossing op de pH kleiner zijn, wat een andere pH van de evenwichtsoplossing kan geven, wat weer invloed kan hebben op de vastlegging van Cd. Dit laatste heeft tot gevolg dat niet aan de oorspronkelijke adsorptie-isotherm wordt voldaan.
- Bij de berekening van de adsorptie-isotherm werd aangenomen dat het initieel in de grond aanwezige Cd, q(i), zich op dezelfde wijze over de vaste en vloeibare fase verdeelt als het in oplossing toegediende cadmium.
  Wanneer dit niet het geval is, en een deel van het Cd in de vaste

fase achterblijft, dan zal de waarde van q (het gehalte in de vaste fase bij evenwicht) groter zijn dan de adsorptie-isotherm voorspelt; vooral bij lage waarden van t (de totale hoeveelheid Cd die in het systeem aanwezig is) waarbij de bijdrage van q(i) relatief groot is, zal de invloed hiervan merkbaar zijn.
Bij een verhoging van de g:v verhouding neemt de bijdrage van q(i) aan t toe; een afwijking zoals boven geschetst zal dan sterker doorwerken.

- De mogelijkheid bestaat dat in de grond bepaalde verbindingen aanwezig zijn die de vastlegging van Cd verhinderen; dit kunnen bijvoorbeeld oplosbare organische verbindingen zijn. Een gevolg hiervan is dat de verhouding q:c lager wordt dan bij afwezigheid van deze verbindingen.
  Bij een hogere g:v verhouding wordt, vergeleken met t, de hoeveelheid van deze verbindingen relatief groter; hierdoor kunnen de resultaten afwijken in de zin dat hogere waarden van c worden gevonden dan overeenkomt met de oorspronkelijke isotherm.

De resultaten van de proef bij de hogere waarde van g:v werden verwerkt door, volgens de in 4.2 beschreven procedure, de waarde van k1 uit vgl. (31) te berekenen, waarbij dus voor 1/n de waarde uit de RS werd genomen. De waarde van k1 werd vergeleken met de k-waarde uit de referentie situatie.
Verder werd nagegaan in hoeverre de meetwaarden van c afweken van dat wat volgens de RS-isotherm te verwachten was; dit gebeurde als volgt :
In vgl. (6a) werd voor y_i de waarde 0 ingevuld :

$$t_i - g_i * k * c_i^{1/n} - c_i * v_i = 0 \qquad (6b)$$

De proef werd bij 3 verschillende beginconcentraties, dus bij 3 verschillende waarden van t, in duplo uitgevoerd. Voor elk van de 6 deelexperimenten i werden de waarden van t_i, g_i en v_i in (6b) ingevuld.
Wanneer de adsorptie-isotherm uit de RS ook bij deze g:v verhouding geldig is, dan kunnen voor k en 1/n de waarden uit de RS ingevuld worden. Via iteratie kan dan de waarde van c berekend worden die in het

Tabel 4.7 Freundlich parameters bij een grond/vloeistof verhouding van 1:7.5

Nr.	Grond	k1	k	1/n	Afw.	P	P (RS)
2	enggrond 1	0.0166	(0.0192)	0.8175	5	50.8	(54.8)
12	enggrond 2	0.1156	(0.1120)	0.7427	7	88.4	(88.0)
3	enggrond 3	0.1584	(0.2043)	0.7781	30	92.7	(94.6)
1	esgrond	0.2219	(0.2843)	0.8273	22	95.6	(96.7)
5	löss 1	0.0110	(0.0152)	0.8165	6	39.6	(48.2)
11	löss 2	0.5272	(1.1360)	0.8098	123	98.4	(99.4)
4	venige klei	0.1559	(0.2322)	0.9009	47	94.5	(96.4)
6	mosveen	0.2837	(0.8305)	0.9137	159	97.1	(99.1)
8	klei N.O.P.	1.8010	(3.6180)	0.8170	32	99.6	(99.8)
9	komklei	0.5440	(0.4186)	0.8960	27	98.5	(98.1)
10	klei IJp.	4.0031	(4.2650)	0.9388	-26	99.8	(99.8)
13	zeeklei Fg.	2.5284	(4.2580)	0.7454	9	99.8	(99.9)

k1, 1/n : parameters uit de vergelijking : $q = k1 * c^{1/n}$

k en 1/n : waarden uit referentie situatie

Afw. : gemid. rel. afw. tussen gemeten en volgens RS-isotherm berekende waarden van c

P : vastleggingspercentage bij : 4 g grond, 30 ml vloeistof en 4 ug Cd

P (RS) : idem met k-waarde uit referentie situatie

Fig. 4a Isothermen bij een hogere g : v - verhouding

.... g : v = 1 : 20 (RS) —— g : v = 1 : 7.5

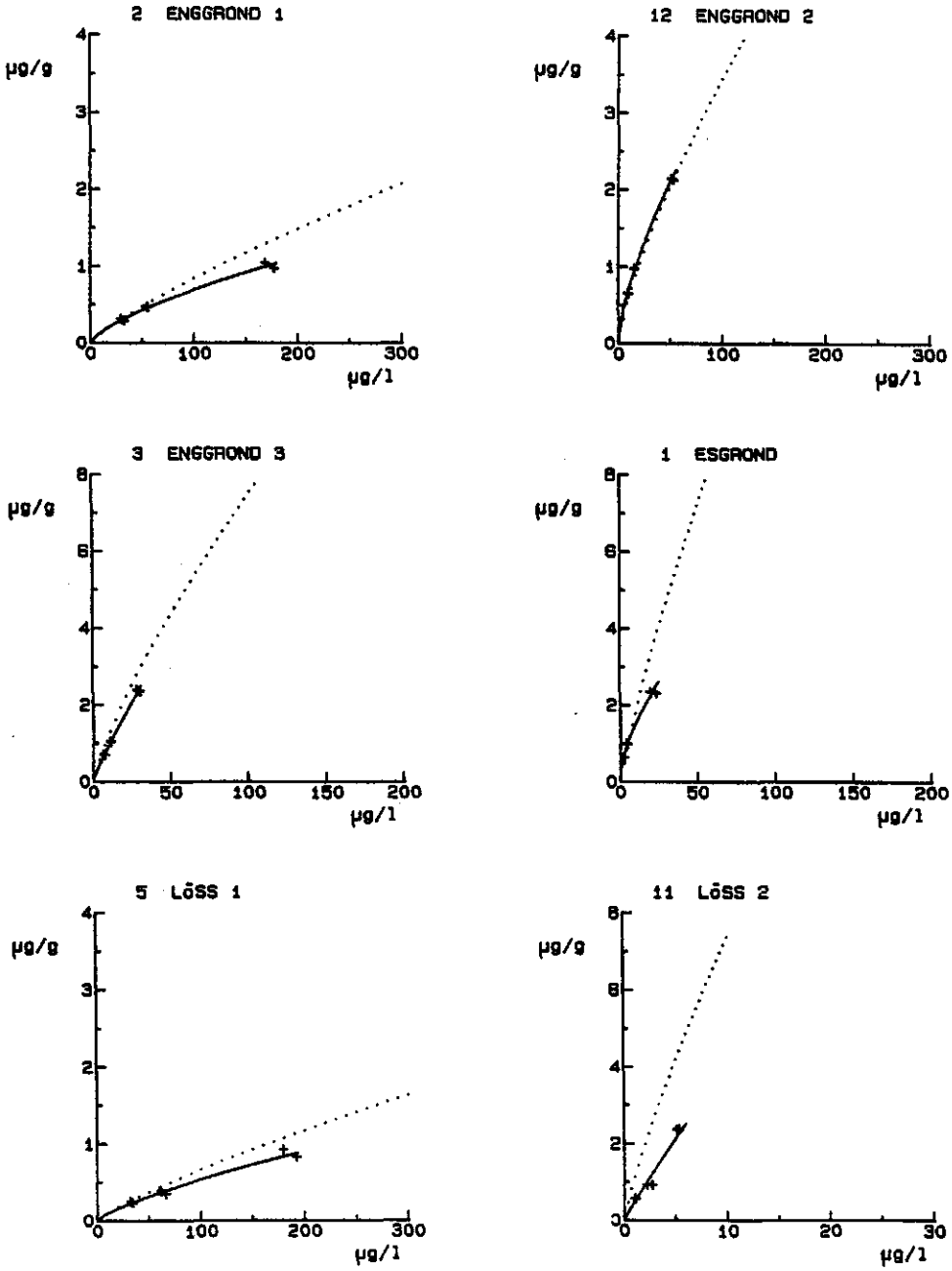
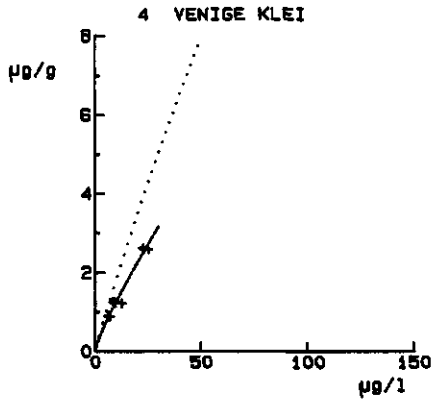
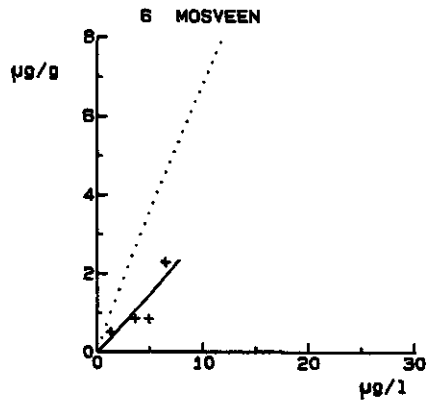
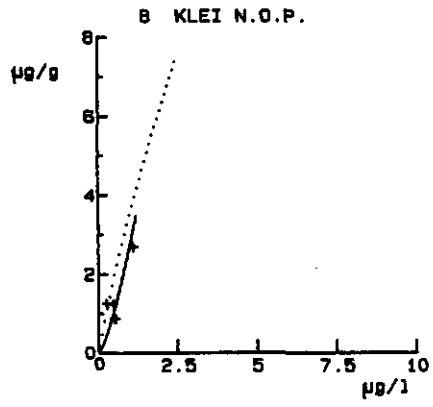


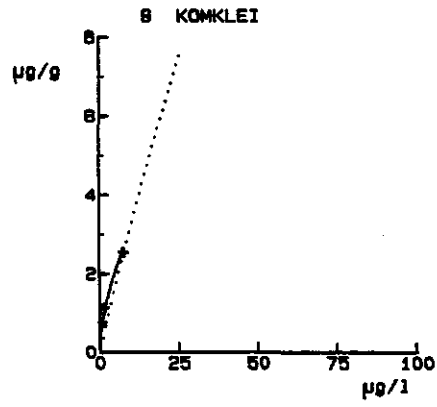
Fig. 4b Isothermen bij een hogere g : v - verhouding

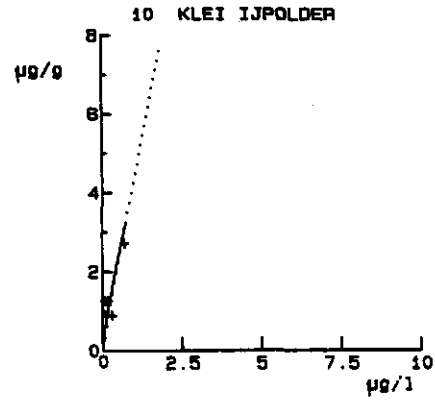
.... g : v = 1 : 20 (RS) —— g : v = 1 : 7.5

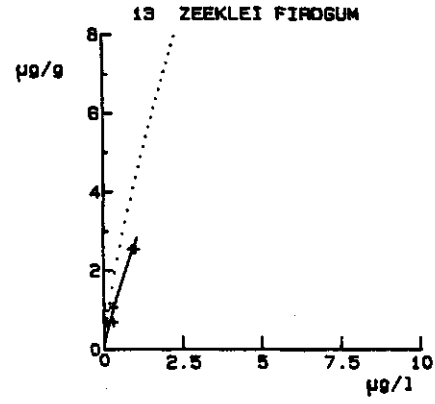












i-de experiment gevonden had moeten worden wanneer aan de voorwaarde van geldigheid van de RS-isotherm zou zijn voldaan.
Wanneer de op deze wijze berekende waarden van c_i (c(ber.)) en de in werkelijkheid gevonden waarden van c_i (c(meet)) systematisch van elkaar verschillen dan duidt dit erop dat bij deze g:v verhouding de isotherm uit de RS niet gevolgd wordt. Niet-systematische afwijkingen kunnen door meetfouten ontstaan zijn.
De afwijkingen tussen c(meet) en c(ber.) werden uitgedrukt in procenten van c(ber.).

De berekende isothermen zijn in fig. 4a,b weergegeven, met, ter vergelijking, de isothermen uit de RS.
De resultaten van de berekeningen staan in tabel 4.7; hierin zijn opgenomen :

- de waarden van k1 van de berekende isotherm met de waarden van k en 1/n uit de RS
- de gemiddelde waarden van de zes volgens (10) berekende waarden van de relatieve afwijking tussen c(meet) en c(ber.)
- het vastleggingspercentage P bij : t = 4 ug, g = 4 gram grond en v = 30 ml.
  Deze waarden van t, g en v werden ingevuld in vgl. (6); via iteratie werd de waarde van c berekend en P volgens vgl. (34).
  Ter vergelijking staat tussen ( ) het vastleggingspercentage P dat berekend werd met dezelfde waarden van t, g en v maar met de waarde van k uit de RS. Dit is dus het vastleggingspercentage zoals het gevonden had moeten worden wanneer de isotherm uit de RS geldig zou zijn bij deze g:v verhouding.

Uit tabel 4.7 blijkt dat, m.u.v. grond 12, 9 en 10, de meetwaarden van c gemiddeld hoger uitvielen dan volgens de RS-isotherm verwacht kon worden. Doordat het traject waarover de nieuwe isotherm bepaald werd vrij klein was is deze niet eenvoudig te beoordelen. Niet vermeld in de tabel zijn de waarden van de pH in de evenwichtsoplossing. Deze vielen door een lagere pH van de toegevoegde zoutoplossing bij de beginconcentratie van 300 ug/l voor alle gronden lager uit dan bij de overige concentraties, en veelal ook lager dan de gemiddelde pH-waarde

uit de RS van de betreffende grond.
Door deze lagere evenwichts-pH was de vastlegging bij deze beginconcentratie bij de meeste gronden wat kleiner dan in de RS, zodat de waarden van c hoger waren.
Voor de gronden 2, 3, 1 en 5 kan dit de gevonden afwijking van de RS-isotherm verklaren. De afwijkingen bij de gronden 12, 8, 9, 10 en 13 zijn minimaal, en vermoedelijk aan meetfouten toe te schrijven.
De gronden löss 2, venige klei en mosveen vertonen een vermindering van de vastlegging over het gehele concentratietraject, welke vooral bij grond 11 en 6 duidelijk zichtbaar is. Bij deze gronden neemt het vastleggingspercentage bij t = 4 ug echter slechts weinig af : bij grond 11 van 99.4 naar 98.3 % en bij grond 4 van 99.0 naar 97.2 %. De hoeveelheid Cd in oplossing verdrievoudigt dus bij beide gronden, maar maakt nog steeds slechts een zeer klein deel uit van de totale hoeveelheid.
Bij grond 6 kan een verhoging van de concentratie aan oplosbaar organisch materiaal een verklaring zijn voor de geringere vastlegging van cadmium.

Samenvattend kan gezegd worden dat de adsorptie-isothermen uit de RS ook bij deze hogere g:v verhouding goed voldoen, maar in sommige gevallen de concentratie in de evenwichtsoplossing onderschatten.

4.2.4 De invloed van een langere contacttijd op de vastlegging van cadmium

Op grond van gegevens uit de litteratuur werd aangenomen dat de in de schudexperimenten gebruikte contacttijd van 23 uur voldoende was om de adsorptie in een veldsituatie te voorspellen.
Aan een veengrond was, bij verschillende beginconcentraties, al na 2 minuten gemiddeld 95 % vastgelegd van de in totaal vastgelegde hoeveelheid cadmium (1.86).
Bij een tweetal bosgronden was de vastlegging na 3 tot 10 uur voltooid (1.101); bij twee lemige kleigronden was de vastlegging na 24 uur vrijwel gestopt (1.107).
Twee minerale gronden vertoonden in schudproeven na 3 uur geen significante afname meer van de evenwichtsconcentratie van cadmium, waaruit blijkt dat geen vastlegging meer plaatsvond (1.102).

Om na te gaan of een langere contacttijd voor de 12 Nederlandse gronden evenmin invloed had op de vastlegging van cadmium werd in de proef waarin de invloed van een 100-voudige overmaat aan zink op de vastlegging van Cd werd onderzocht (zie 4.2.5), bij de beginconcentratie in oplossing van 300 ug/l, zowel bij een schudtijd (s.t.) van 23 als van 46 uur de vastlegging van Cd bepaald.
Van de meetwaarden van de evenwichtsconcentratie c bij een s.t. van 46 uur werd nagegaan of deze significant verschilden van de waarden van c bij een s.t. van 23 uur.
De meetwaarden van c zijn gemiddelden van duplo bepalingen in aparte schudbuizen; de metingen van de concentratie op de A.A.S. werden in triplo of in duplo uitgevoerd, zodat elke waarde van c een gemiddelde is van 4, 5 of 6 metingen.
Van deze 4, 5 of 6 metingen werd de standaardafwijking berekend. Deze standaardafwijking (s) wordt berekend uit s van het gemiddelde Cd-gehalte van het monster en s van het Cd-gehalte van de blanco die in elke standaardreeks werd meegenomen; dit werd afgetrokken van het gehalte van het monster.
De meetwaarde van c is dus niet exact, maar : $c \pm s$. Wanneer nu de gemiddelde waarden van c bij een s.t. van 46 resp. 23 uur van elkaar

verschillen dan moet rekening gehouden worden met de standaardafwijkingen van beide c-waarden. Alleen als de absolute waarde van het verschil tussen beide waarden van c groter is dan de som van beide standaardafwijkingen dan kan gesproken worden van een significant verschil tussen de evenwichtsconcentraties, en dus van de vastlegging, bij de twee contacttijden.

In tabel 4.8 zijn de beide gemiddelde waarden van c : c(23) en c(46) met de bijbehorende standaardafwijkingen s(23) en s(46) opgenomen; verder de som van beide waarden van s en het verschil tussen de waarden van c, met de verhouding tussen genoemde som en verschil (V).

Uit de tabel blijkt dat bij de gronden 12, 3, 1, 4, 6, 10 en 13 bij de s.t. van 46 uur een lagere waarde van c wordt gevonden dan bij een s.t. van 23 uur. Aan de eis dat de afname groter moet zijn dan de som van de standaardafwijkingen van c(23) en c(46) wordt echter alleen bij grond 6 (mosveen) duidelijk voldaan (V = -1.87). De waarden van c(23) en c(46) zijn resp. 12.4 en 11.5 ug/l.
Van de afname van c van 0.9 ug/l kan maximaal 0.48 ug/l door de standaardafwijkingen worden verklaard, zodat voor deze grond een contacttijd van langer dan 23 uur tot een verdere vastlegging van cadmium zou kunnen leiden; de omvang hiervan is echter gering.
Voor de overige gronden geldt dat na 23 uur geen significante vastlegging van Cd meer plaatsvindt.

Uit het feit dat bij de vastlegging van Cd snel een evenwichtssituatie bereikt wordt volgt dat adsorptie als vastleggingsmechanisme in aanmerking komt; dit is een proces dat snel verloopt. Precipitatie verloopt in de bodem over het algemeen trager, en komt om deze reden minder in aanmerking.

Tabel 4.8 Evenwichtsconcentraties van cadmium bij contacttijden van 23 en 46 uur met standaardafwijkingen

Nr.	Grond	c(23)	s(23)	c(46)	s(46)	c(46) - c(23)	s(23) + s(46)	V
2	enggrond 1	242.8	4.61	251.9	5.20	9.15	9.81	0.93
12	enggrond 2	179.6	7.55	170.5	5.72	-9.20	13.27	-0.69
3	enggrond 3	115.3	2.65	112.2	3.77	-3.15	6.42	-0.49
1	esgrond	69.5	2.09	67.4	1.92	-2.15	4.01	-0.54
5	löss 1	240.6	4.09	250.8	3.12	10.20	7.21	1.41
11	löss 2	20.2	0.97	21.6	0.52	1.40	1.49	0.94
4	venige klei	48.0	1.01	46.5	1.40	-1.50	2.41	-0.62
6	mosveen	12.4	0.25	11.5	0.23	-0.90	0.48	-1.87
8	klei N.O.P.	5.7	0.13	6.1	0.08	0.35	0.21	1.67
9	komklei	31.6	0.73	31.9	0.28	0.25	1.01	0.25
10	klei IJp.	3.0	0.21	2.6	0.10	-0.35	0.31	-1.13
13	zeeklei Fg.	13.9	0.27	13.0	0.61	-0.85	0.88	-0.97

c(23), c(46) : gemiddelde evenwichtsconcentraties bij resp. 23 en 46 uur schudtijd

s(23), s(46) : idem standaardafwijkingen

V : verhouding tussen verschil in c-waarden en som van s-waarden

4.2.5 De invloed van de aanwezigheid van een overmaat aan Zn, Pb of Cu

Het komt in de bodem zelden voor dat cadmium als het enige zwaar metaal aanwezig is; er is vaak een overmaat aan andere zware metalen.
De gehalten zoals die van nature voorkomen in de aardkorst zijn voor Zn, Pb, Cu en Cd respectievelijk gemiddeld 50, 10, 20 en 0.06 ug/g grond. De gemiddelde gewichtsverhouding is dus 830:167:333:1.
Voor de meeste wegen waarlangs cadmium in het milieu terechtkomt geldt dat deze ook door andere metalen zoals Zn, Pb en Cu gevolgd worden.
Enkele voorbeelden daarvan zijn :

zuiveringsslib : voor zuiveringsslib dat in de landbouw gebruikt wordt waren in 1979 de gemiddelde gehalten aan Zn, Pb, Cu en Cd respectievelijk 1589, 351, 522 en 7 ug/g ds (227:50:75:1) (1.92)

droge en natte depositie van luchtverontreiniging : de door het RID gemeten totale depositie (zie 2.4) was in de periode 1-7-78 tot 1-7-82 voor Zn, Pb, Cu en Cd gemiddeld resp. 237, 32.5, 32.7 en 1.22 ug/m^2/etmaal (196:27:27:1)

compost : de gemiddelde gehalten aan Zn, Pb, Cu en Cd van vijf onderzochte monsters van huisvuilcompost waren resp. 2420, 1280, 745 en 8.4 ug/g ds (288:152:89:1) (1.90)

Uit bovenstaande cijfers blijkt dat in de bodem, ook in geval van verontreiniging, vrijwel altijd een grote overmaat aan de metalen Zn, Pb en Cu voorkomt.
Aangezien zware metalen, althans gedeeltelijk, aan dezelfde soorten adsorptieplaatsen worden vastgelegd is het mogelijk dat de adsorptie van cadmium negatief wordt beïnvloed door de aanwezigheid van een van de genoemde metalen, door de optredende concurrentie.

Om na te gaan of een dergelijke invloed inderdaad optreedt werd een proef opgezet waarin de adsorptie van Cd werd bepaald in aanwezigheid van een overmaat aan Zn, Pb of Cu. Voor Zn en Pb werd zowel met een 10 als met een 100-voudige overmaat gewerkt; voor Cu alleen met een 100-voudige overmaat.
De overmaat was op gewichtsbasis en hield in dat bij elk van de drie gebruikte beginconcentraties van Cd (50, 100 en 300 ug/l) resp. 10 en

Fig. 5a Isothermen bij een 10-voudige overmaat aan Zn of Pb

+ - - - + Zn o —— o Pb

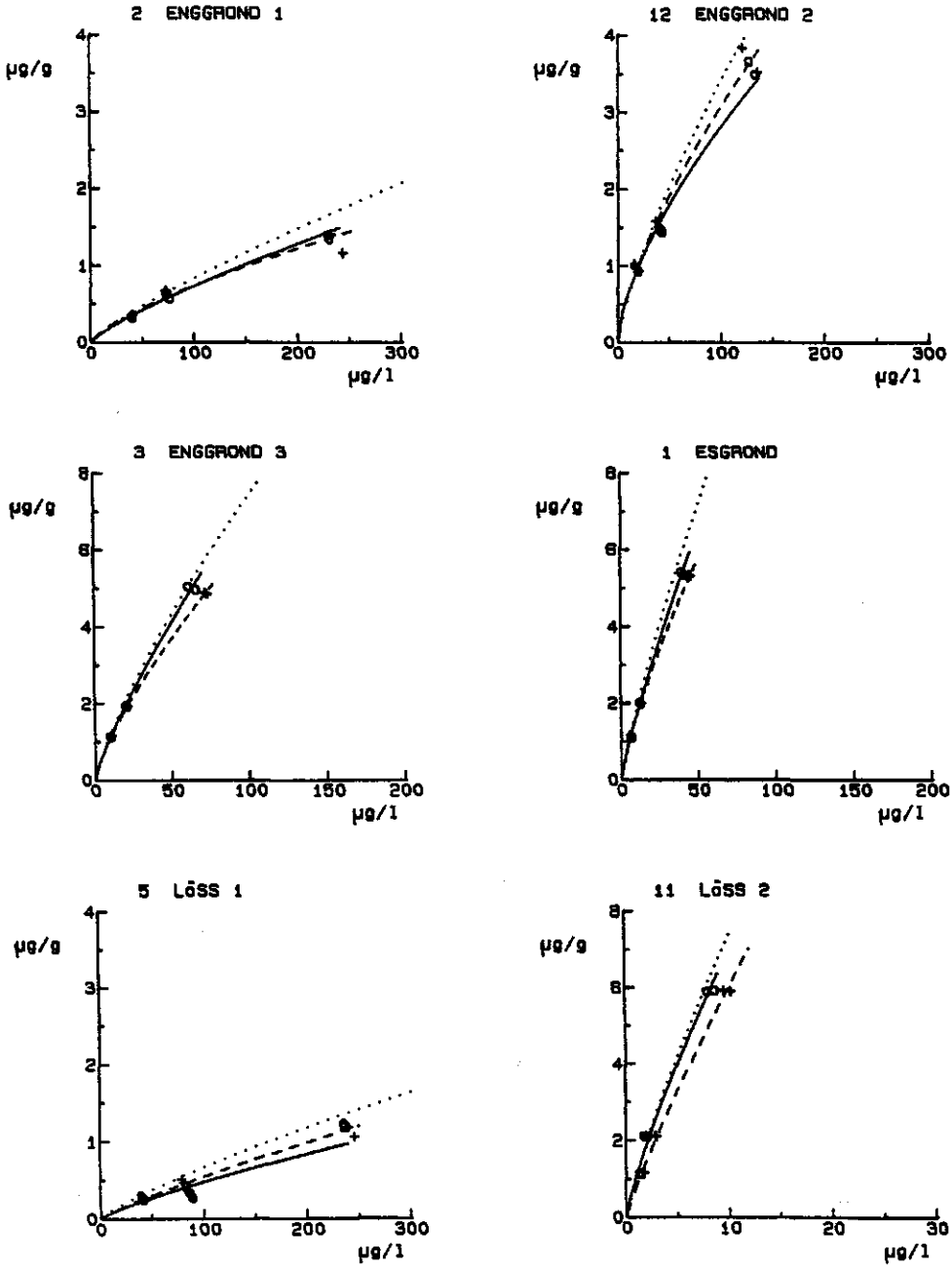
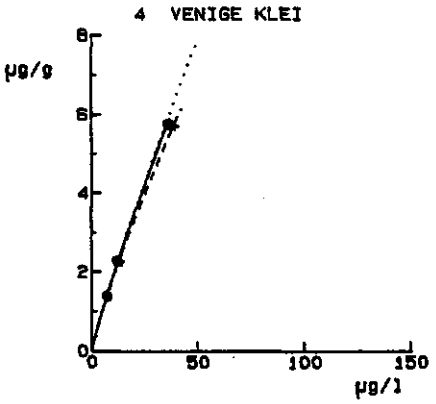
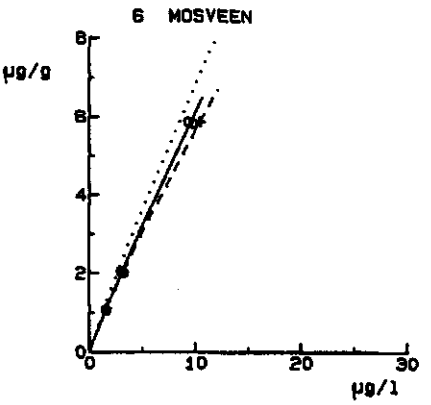
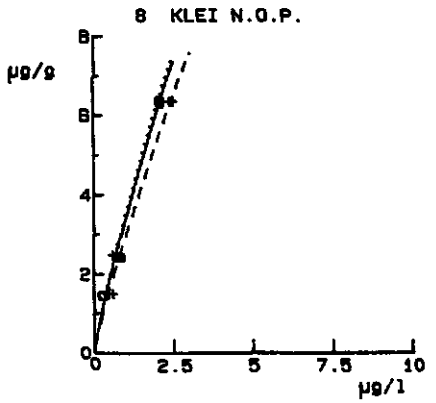


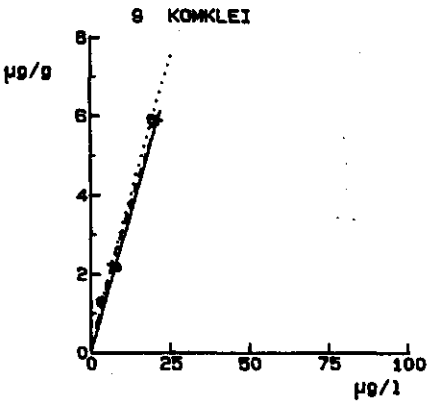
Fig. 5b Isothermen bij een 10-voudige overmaat aan Zn of Pb

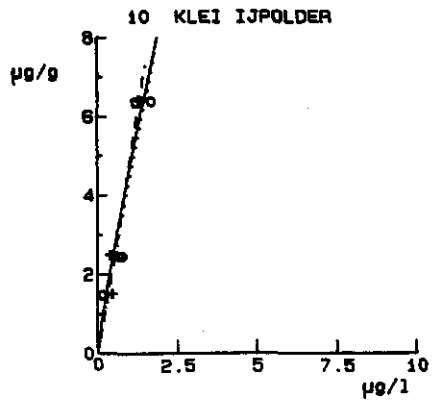
+ - - - + Zn o —— o Pb











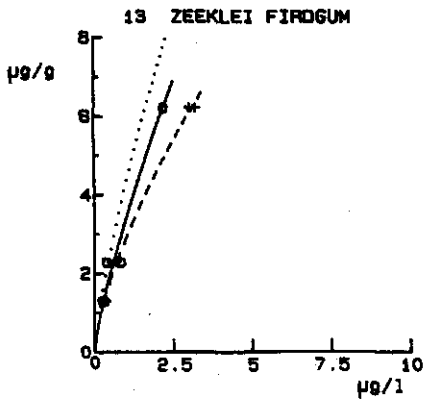


Fig. 5c Isothermen bij een 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu

+ - - - + Zn o —— o Pb x —·— x Cu

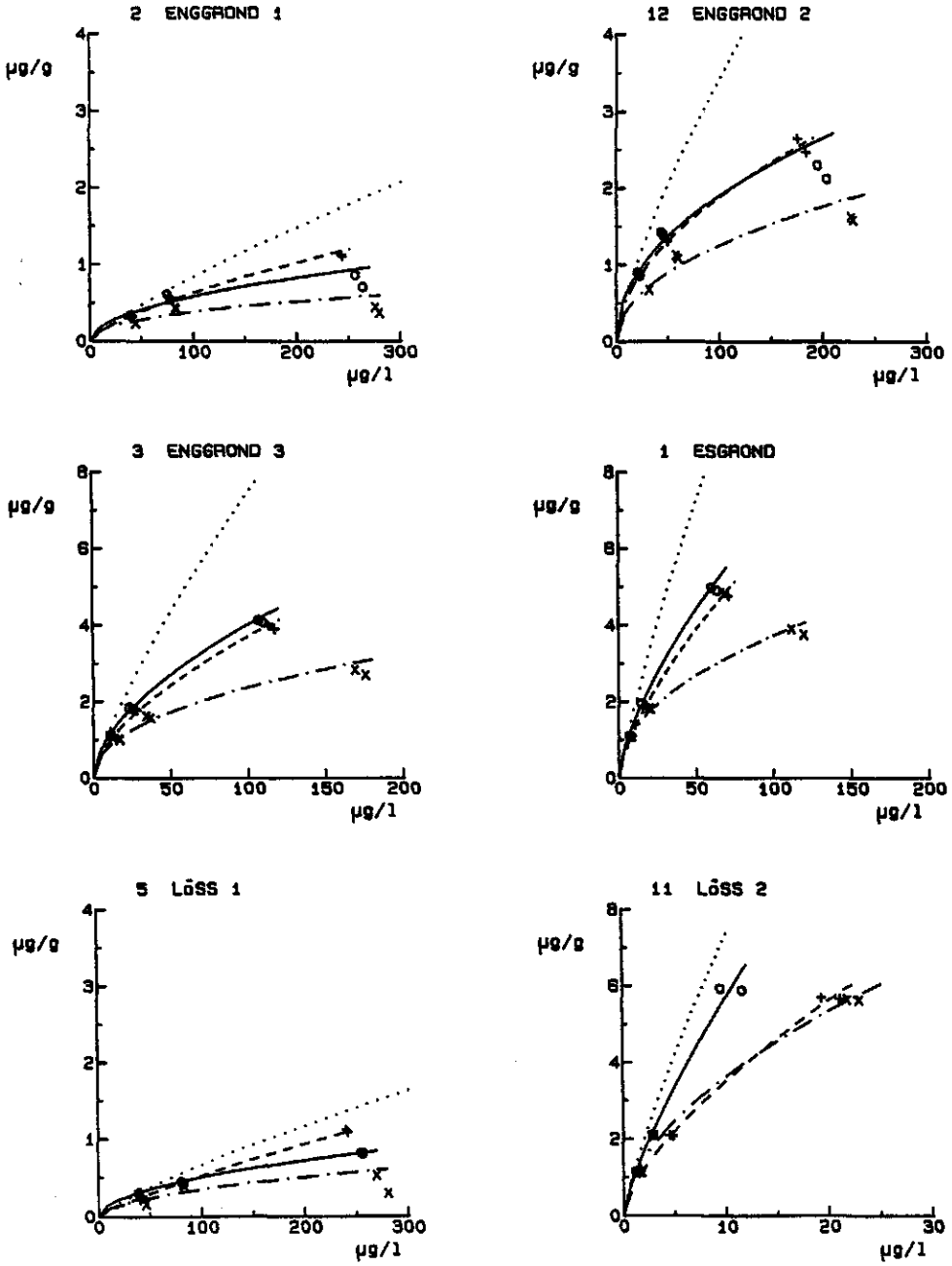
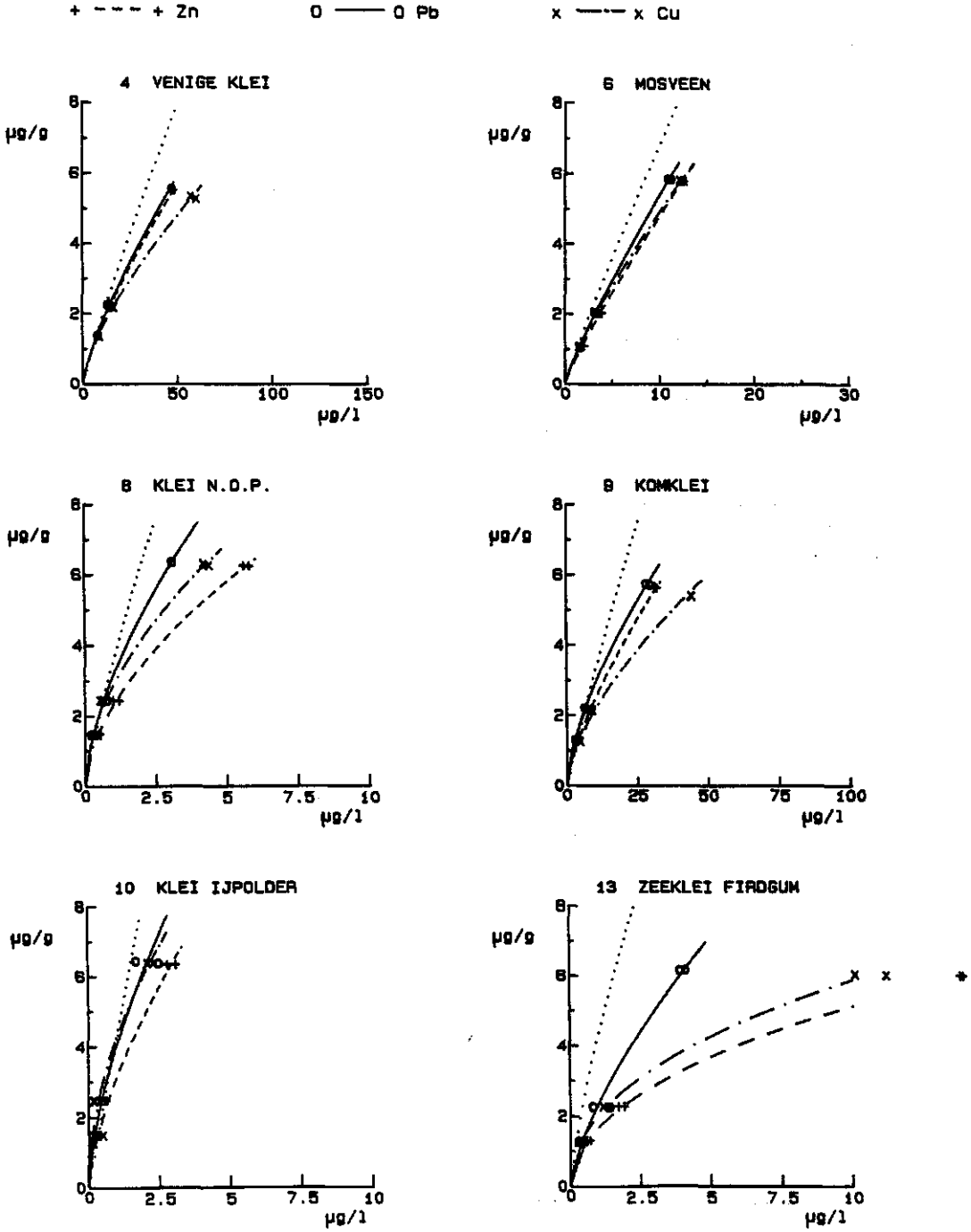


Fig. 5d Isothermen bij een 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu



100 maal zoveel Zn, Pb of Cu werd toegevoegd.
Wanneer met een constante hoeveelheid Zn, Pb of Cu was gewerkt dan zou het verkregen beeld vermoedelijk zijn geweest dat bij hogere beginconcentraties (of hogere waarden van t, de totale hoeveelheid aanwezig cadmium) de invloed van de aanwezigheid van het andere metaal kleiner is dan bij lage waarden van t, vanwege de betere 'concurrentiepositie' van cadmium.
In de gebruikte opzet is de verhouding van Cd t.o.v. het andere metaal constant, en dus de concurrentiepositie gelijk, binnen het concentratietraject.
Het nadeel van het feit dat met een 10 of 100-voudige overmaat op basis van gewicht werd gewerkt is dat, door het verschil in atoomgewicht tussen Zn, Pb en Cu, de overmaat op basis van aantallen atomen verschillend was.
Een 100-voudige gewichtsovermaat aan Zn, Pb en Cu op Cd geeft een overmaat op basis van aantallen atomen van resp. 172, 54 en 177:1. De overmaat aan Pb t.o.v. Cd was in dit opzicht dus kleiner dan die van Zn of Cu.
Een vergelijking van de concurrentie tussen Pb en Cd dan wel Zn of Cu en Cd wordt hierdoor dus wat moeilijker om te beoordelen dan wanneer met een overmaat op basis van atomen was gewerkt.

De uitvoering van de proef verliep verder zoals vermeld in 3.3.
De berekende waarden van de Freundlich parameters k en 1/n zijn vermeld in tabel 4.9; de waarden van de pH in de evenwichtsoplossing staan in tabel B3 van bijlage 3.
Bij de berekening van de parameters werd zowel bij een vaste waarde van 1/n (uit de RS) een waarde voor k berekend als een combinatie van k en 1/n vrij berekend.
Zoals ook blijkt uit de figuren 5a,b,c en d, waarin de berekende isothermen grafisch zijn weergegeven, is de invloed van de aanwezigheid van een overmaat aan Zn, Pb of Cu groter bij hogere waarden van c, dus bij hogere waarden van t, de totale hoeveelheid aanwezig Cd.
Een voorwaarde voor het aannemen van het gelijkblijven van 1/n t.o.v. de RS is dat de invloed van de onderzochte factor op de vastlegging van Cd binnen het onderzochte concentratietraject vrijwel constant moet zijn (zie 4.2.1). Aan deze voorwaarde werd dus niet voldaan, zo-

Tabel 4.9 Freundlich parameters bij aanwezigheid van een 10 of 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu

Proef :		10 * ov.Zn		100 * ov.Zn		10 * ov.Pb		100 * ov.Pb		100 * ov.Cu	
Nr.	Grond	k	1/n	k	1/n	k	1/n	k	1/n	k	1/n
2	enggrond 1	0.0259	0.7276	0.0251	0.6999	0.0180	0.8049	0.0575	0.5040	0.0513	0.4363
12	enggrond 2	0.1279	0.6916	0.1647	0.5298	0.1415	0.6500	0.2132	0.4762	0.1346	0.4855
3	enggrond 3	0.1972	0.7488	0.2325	0.6008	0.1719	0.8113	0.3004	0.5626	0.2899	0.4564
1	esgrond	0.2913	0.7626	0.2662	0.6847	0.2390	0.8440	0.3166	0.6722	0.4300	0.4687
5	löss 1	0.0106	0.8544	0.0111	0.8369	0.0113	0.8113	0.0471	0.5152	0.0288	0.5405
11	löss 2	0.7994	0.8736	0.7395	0.6778	1.0660	0.8137	0.9662	0.7711	1.0070	0.5577
4	venige klei	0.2614	0.8440	0.2841	0.7653	0.2346	0.8948	0.2903	0.7688	0.3130	0.6972
6	mosveen	0.7122	0.8997	0.6391	0.8761	0.6976	0.9432	0.7375	0.8641	0.7631	0.8097
8	klei N.O.P.	2.9600	0.8559	2.2930	0.5769	3.3860	0.8473	3.1350	0.6277	2.8560	0.5447
9	komklei	0.4394	0.8494	0.4721	0.7164	0.2853	0.9904	0.6496	0.6493	0.5039	0.6332
10	klei IJp.	4.7100	1.0704	3.1240	0.6553	4.5800	0.8657	4.0130	0.6356	4.2560	0.5196
13	zeeklei Fg.	2.8850	0.6792	1.6940	0.4816	3.3630	0.7829	2.3490	0.6907	2.0340	0.4608

k, 1/n : parameters uit de vergelijking : $q = k * c^{1/n}$

dat voor 1/n niet de waarde uit de RS genomen mag worden; in tabel 4.9 zijn dan ook uitsluitend de vrij berekende waarden van k en 1/n opgenomen.
In tabel 4.10 zijn voor twee waarden van t, de totale hoeveelheid in het systeem aanwezig cadmium, m.b.v. de Freundlich parameters uit tabel 4.9, berekend welk percentage van t in oplossing is bij evenwicht.

Uit deze waarden, en uit fig. 5a en 5b blijkt dat de aanwezigheid van een 10-voudige overmaat aan Zn of Pb een geringe negatieve invloed heeft op de vastlegging van Cd; vooral in het lage concentratietraject vallen de berekende isothermen vrijwel samen met de isotherm uit de referentie situatie.
De invloed van een 100-voudige overmaat is beduidend groter (fig. 5c en 5d). Ook hier geldt dat de afwijking van de RS-isotherm toeneemt met de totale hoeveelheid Cd. Een verklaring hiervoor is dat met t ook de hoeveelheid van het andere metaal toeneemt, en het adsorptiecomplex voller wordt, de vastleggingscapaciteit vermindert en 1/n (de parameter welke een maat is voor verzadigingseffecten) lager wordt.

Voor de gronden 2,12,3,1 en 5, die een vrij geringe vastleggingscapaciteit voor Cd bezitten, geldt dat de invloed van Cu het grootst is; de invloed van Zn en Pb ontloopt elkaar niet veel, wat opvallend is gezien het feit dat de overmaat aan Zn, op basis van aantallen atomen, ruim driemaal zo groot is als de overmaat aan Pb. Hieruit mag geconcludeerd worden dat de werkelijke concurrentie van Pb groter is dan die van Zn.
Voor de overige gronden geldt dat de invloed van een overmaat aan een ander zwaar metaal geringer is; de oorzaak hiervan is dat door de grotere vastleggingscapaciteit minder snel verzadiging zal optreden. Wat opvalt is dat de invloed van Zn in een aantal gevallen gelijk is aan of zelfs groter is dan de invloed van Cu. Dit treedt alleen op bij gronden met een relatief hoge pH; de vastlegging van Cd zal in deze gronden dan ook mogelijk aan andere typen vastleggingsplaatsen plaatsvinden dan in gronden met een lage pH.

Samenvattend kan gezegd worden dat, vooral bij gronden met een geringe

Tabel 4.10 Percentages in oplossing bij aanwezigheid van een 10 of 100-voudige overmaat aan Zn, Pb of Cu

Proef :		ref. sit.		10 * ov.Zn		100 * ov.Zn		10 * ov.Pb		100 * ov.Pb		100 * ov.Cu	
Nr.	Grond	P(2)	P(12)	P(2)	P(12)	P(2)	P(12)	P(2)	P(12)	P(2)	P(12)	P(2)	P(12)
2	enggrond 1	41.8	50.8	41.7	55.8	45.4	60.8	44.6	54.3	39.9	67.7	51.9	78.9
12	enggrond 2	9.8	16.4	9.3	18.0	10.0	30.3	9.0	19.6	7.6	30.3	15.7	44.5
3	enggrond 3	4.5	7.2	4.9	8.4	4.9	13.8	5.2	7.7	3.5	11.9	4.5	23.4
1	esgrond	2.9	4.1	2.9	5.0	3.6	7.7	3.5	4.7	2.8	6.4	2.0	12.0
5	löss 1	48.3	57.2	54.4	61.2	54.8	62.4	56.8	65.4	45.4	71.1	58.3	78.5
11	löss 2	0.5	0.8	0.9	1.1	0.8	1.9	0.6	0.9	0.6	1.1	0.4	1.7
4	venige klei	3.4	4.1	3.1	4.3	3.0	5.1	3.4	4.1	2.9	4.9	2.8	5.9
6	mosveen	0.9	1.0	1.0	1.2	1.1	1.4	1.0	1.2	0.9	1.2	0.9	1.3
8	klei N.O.P.	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3
9	komklei	1.8	2.2	1.7	2.3	1.6	3.2	2.6	2.6	1.0	2.5	1.4	3.9
10	klei IJp.	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1
13	zeeklei Fg.	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.8	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.6

P(2) : percentage in oplossing bij : 2 g grond; 40 ml vloeistof; 2 ug Cd

P(12) : percentage in oplossing bij : 2 g grond; 40 ml vloeistof; 12 ug Cd

vastleggingscapaciteit, de aanwezigheid van een grote overmaat aan Zn, Pb of Cu een duidelijk negatieve invloed heeft op de vastlegging van cadmium. Gezien het feit dat zowel van nature als in verontreinigingssituaties vrijwel altijd een grote overmaat van deze metalen aanwezig is kan de vastlegging van Cd overschat worden wanneer met een adsorptie isotherm gewerkt wordt die in afwezigheid van genoemde metalen is bepaald.

Een voorbeeld van een situatie waarin de aanwezigheid van een ander metaal tot problemen zou kunnen leiden is het toedienen van drijfmest die Cu bevat; dit gebeurt veelal op arme zandgronden, waar de negatieve invloed van Cu op de vastlegging van Cd het grootst is. De toediening van drijfmest zou dientengevolge tot een mobilisatie en een verhoogde opname van Cd door planten kunnen leiden.

4.2.6 De invloed van de aanwezigheid van verschillende anionen op de vastlegging van cadmium

Bij de bespreking van de negatieve invloed van de ionsterkte op de vastlegging van Cd werd als een van de mogelijke verklaringen genoemd de vorming van CdCl-complexen (zie 4.2.2.3). Over het algemeen wordt in de litteratuur aangenomen dat de vorming van dergelijke complexen de vastlegging negatief beïnvloedt (zie 2.9.2.2).
Behalve met Cl kan Cd ook complexen vormen met andere ionen welke in de bodemoplossing voorkomen; een voorbeeld hiervan is het SO_4^{2-}-ion. Van het NO_3^--ion wordt aangenomen dat het niet of nauwelijks complexen vormt met Cd.
In de in deze paragraaf beschreven proef werd, bij eenzelfde ionsterkte (I=0.05), de vastlegging van Cd vergeleken in aanwezigheid van respectievelijk Cl, SO_4 of NO_3. De verwachting was dat in aanwezigheid van Cl of SO_4 minder Cd zou worden vastgelegd dan bij aanwezigheid van NO_3.
De proef werd uitgevoerd met beginconcentraties aan Cd van 50, 100 en 300 ug/l; de zoutgehalten van de schudvloeistof waren resp. 0.05 M NaCl of $NaNO_3$ en 0.0167 M Na_2SO_4.

Aan de hand van de gevonden waarden van c en q werden isothermen berekend m.b.v. de waarden van 1/n uit de RS; voor elk van de drie anionen werd dus een waarde van k1 gevonden uit vgl. (31) :

$$q = k1 * c' \qquad (c' = c^{1/n}) \qquad (31)$$

Deze waarden van k1 werden onderling vergeleken.
In par. 4.2.2.3 werd vgl. (44) afgeleid, een voor de ionsterkte en complexering gecorrigeerde versie van de Freundlich-vergelijking. Bij het vergelijken van de vastlegging in aanwezigheid van Cl, SO_4 of NO_3 werd de ionsterkte van de oplossing constant gehouden, zodat alleen een correctie voor complexering nodig is.

Vergelijking (31) wordt dan als volgt :

$$q = k1 * F^{-1/n} * (F * c)^{1/n} \qquad (46)$$

waarin : F = fractie vrij Cd^{2+} in oplossing

Wanneer complexvorming geen invloed zou hebben dan zouden de gevonden waarden van k1 voor de drie anionen aan elkaar gelijk moeten zijn, en geldt bijvoorbeeld :

$$k1\ (Cl) = k1\ (NO_3)$$

Wanneer dit niet het geval is dan kan k1 voor de complexvorming gecorrigeerd worden volgens vgl. (46); in het ideale geval geldt dan :

$$k1\ (Cl) * F^{-1/n} = k1\ (NO_3) * F^{-1/n}$$

of :

$$\left[\frac{k1\ (Cl)}{k1\ (NO_3)}\right]^n = \frac{F\ (Cl)}{F\ (NO_3)} \qquad (47)$$

waarin : k1 (Cl) = berekende waarde van k1 bij anion : Cl

F (Cl) = berekende fractie vrij Cd^{2+} bij idem

Wanneer op bovenstaande wijze de quotiënten van de bij de verschillende anionen gevonden waarden van k1 berekend worden en vergeleken met de quotiënten van de fracties vrij Cd^{2+} dan blijkt in hoeverre complexering als verklaring kan dienen voor gevonden verschillen in de waarden van k1.

De berekening van de grootte van de fractie vrij Cd^{2+} gebeurde analoog aan par. 4.2.2.3 .

De activiteitscoëfficiënten f van de verschillende ionen welke in het systeem voorkwamen werden berekend m.b.v. de Debye-Hückel-vergelijking (35); voor ongeladen complexen volgens : $\log f = -0.5 * I$ (1.98).

In tabel 4.11 staan de in de DH-vergelijking gebruikte waarden van de iongrootte-parameter D, en de berekende waarden van f.

Tabel 4.11 Iongrootte-parameters (D) en activiteitscoëfficiënten (f)

Ion	D	f	Ion	D	f
Cl^-	3	0.807	$CdCl^+$	4	0.816
SO_4^{2-}	4	0.444	$CdCl_2^0$	-	0.944
NO_3^-	3	0.807	$CdCl_3^-$	4	0.816
			$CdSO_4^0$	-	0.944
Cd^{2+}	5	0.464	$CdNO_3^+$	4	0.816

De uiteindelijke berekening van de fractie vrij Cd^{2+} gebeurde met de aan het betreffende ion aangepaste vgl. (43). De gebruikte waarden van K^0, de evenwichtsconstanten van de vergelijkingen waarmee de vorming van de complexen wordt beschreven bij I = 0, zijn opgenomen in tabel 4.12; voor Cl en NO_3 werden twee (sets van) waarden gebruikt, omdat de in de litteratuur gevonden waarden sterk uiteenlopen.

Tabel 4.12 Evenwichtsconstanten voor de vorming van verschillende cadmiumcomplexen

complex :	log K^0	bron	log K^0	bron
$CdCl^+$	1.32	(1.76)	2.0	(1.69)
$CdCl_2^0$	2.22	(1.76)	2.7	(1.69)
$CdCl_3^-$	2.31	(1.76)	2.1	(1.69)
$CdSO_4^0$	-	-	2.3	(1.69)
$CdNO_3^+$	0.31	(1.97)	0.41	(1.104)

De berekende fracties Cd^{2+} zijn opgenomen in tabel 4.13, met daarbij

de litteratuur waaraan de K^0-waarden werden ontleend welke bij de berekening werden gebruikt.

Tabel 4.13 Fractie vrij Cd^{2+} in aanwezigheid van verschillende anionen

anion :	F Cd^{2+}	lit.	F Cd^{2+}	lit.
Cl^-	0.623	(1.76)	0.273	(1.69)
SO_4^{2-}	-	-	0.579	(1.69)
NO_3^-	0.955	(1.97)	0.945	(1.104)

Uit tabel 4.13 blijkt het grote verschil in de grootte van de berekende fractie Cd^{2+} welke wordt gevonden met de verschillende waarden van K^0 voor het anion Cl. Voor het anion NO_3 is het verschil verwaarloosbaar.
Verder blijkt er een groot verschil te bestaan in de grootte van de fractie Cd^{2+} wanneer de drie anionen met elkaar worden vergeleken : met NO_3 worden nauwelijks complexen gevormd, met SO_4 en Cl is de complexvorming vrij groot.
Hierbij moet worden aangetekend dat de molariteit van SO_4 eenderde was van die van Cl; dit vanwege het feit dat bij eenzelfde ionsterkte werd gewerkt, en SO_4 door zijn tweewaardigheid een hogere bijdrage levert aan de ionsterkte, waardoor een lagere molariteit moet worden genomen.

In tabel 4.14 staan de verhoudingen tussen de fracties vrij Cd^{2+} voor de verschillende anionen. Deze verhouding werd gebruikt in vgl. (47), en gerelateerd aan de verhouding tussen de k1-waarden.
Voor NO_3 werd het gemiddelde genomen van beide waarden uit de tabel 4.13

Tabel 4.14 Verhouding tussen fracties Cd^{2+} voor verschillende anionen

anion	F Cd^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-(1.69)	Cl^-(1.72)
NO_3^-	0.950	-	0.61	0.29	0.66
SO_4^{2-}	0.579	1.64	-	0.47	1.08
Cl^- (1.69)	0.273	3.48	2.12	-	-
Cl^- (1.72)	0.623	1.52	0.93	-	-

Uit fig. 6a en 6b, waarin de berekende isothermen grafisch zijn weergegeven, blijkt voor vrijwel alle gronden dat de vastlegging in aanwezigheid van SO_4 niet veel verschilt van de vastlegging bij NO_3; in vrijwel alle gevallen is de waarde van k1 voor SO_4 (iets) groter dan voor NO_3.
Dit blijkt ook uit tabel 4.15, waarin de verhouding tussen beide waarden van k1 is opgenomen. Opgemerkt moet worden dat de zuurgraad van de evenwichtsoplossing bij SO_4 in de meeste gevallen wat hoger uitviel dan bij NO_3 (zie tabel B2, bijlage 3). Bij de gronden 2 en 5 was het verschil in pH resp. 0.25 en 0.18, wat de oorzaak kan zijn voor het verschil in vastlegging bij deze gronden. Geconcludeerd mag worden dat er geen significant verschil bestaat tussen de vastlegging van Cd in aanwezigheid van resp. SO_4 en NO_3. Dit is opmerkelijk gezien het feit dat er in het geval van NO_3 1.6 maal zoveel vrij Cd^{2+} aanwezig is als bij SO_4; hieruit blijkt dat $CdSO_4$-complexen vermoedelijk wel worden vastgelegd.

Het valt uit de fig. 6a en 6b en uit de k1-waarden uit tabel 4.15 af te lezen dat er in aanwezigheid van Cl duidelijk minder Cd wordt vastgelegd dan met SO_4 of NO_3; dit geldt niet of nauwelijks voor de gronden 11, 8, 10 en 13, welke alle een vrij hoge pH bezitten : hier wordt geen significant verschil gevonden.
Voor de overige gronden ligt de verhouding tussen de k1-waarden voor

Fig. 6a Isothermen in aanwezigheid van de anionen NO_3, SO_4 en Cl

+ - - - + NO_3 o —·—·— o SO_4 x —— x CL

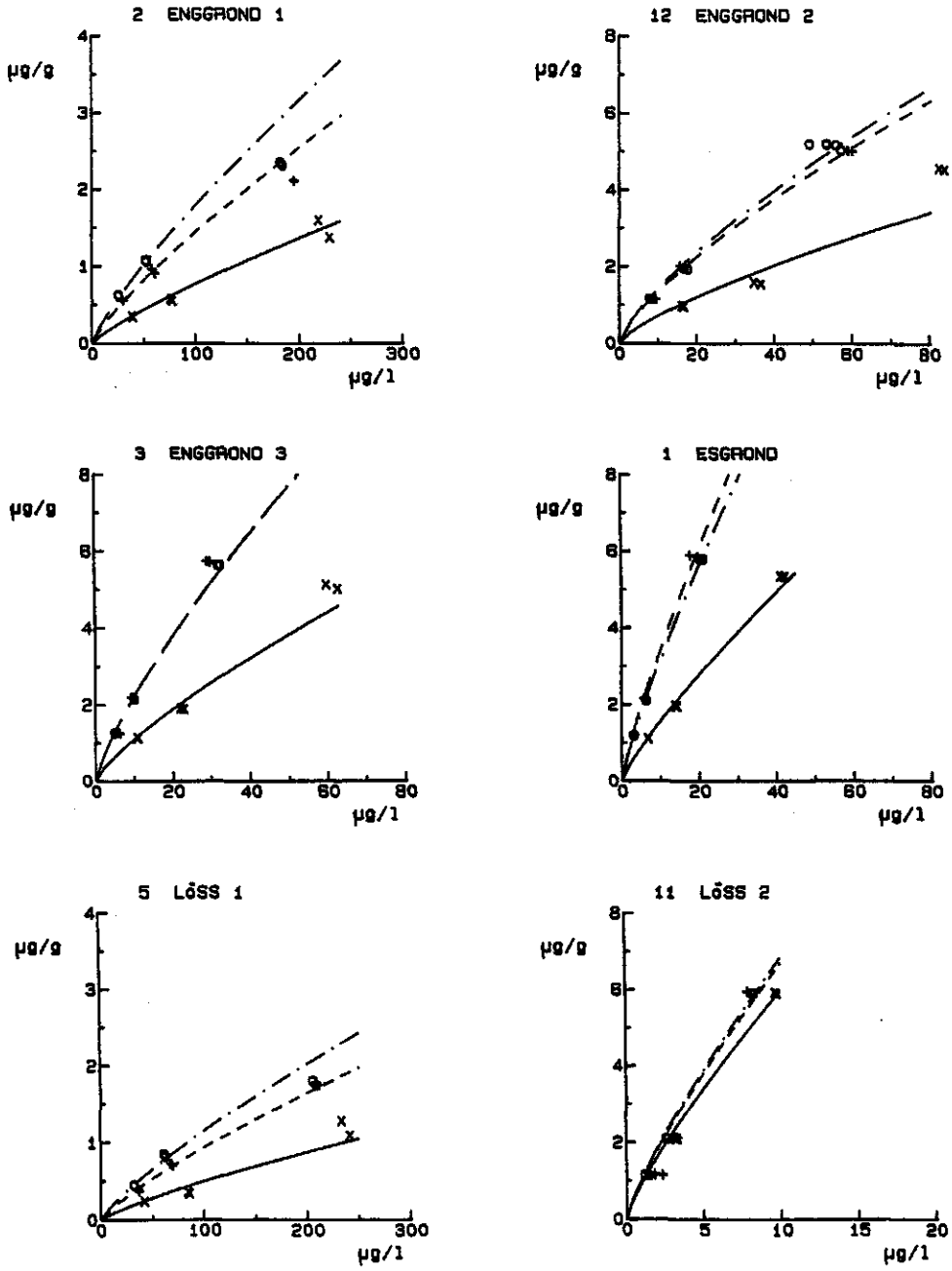
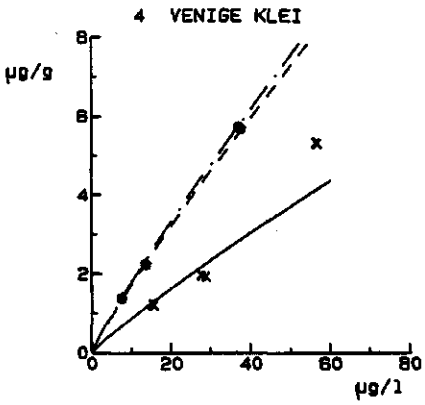
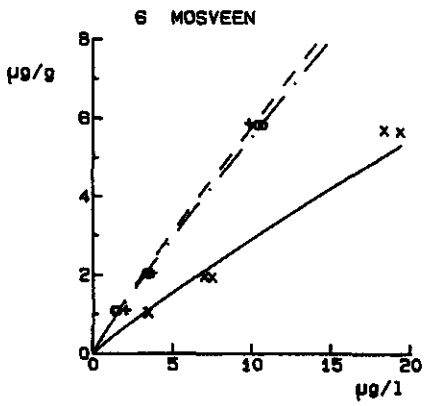
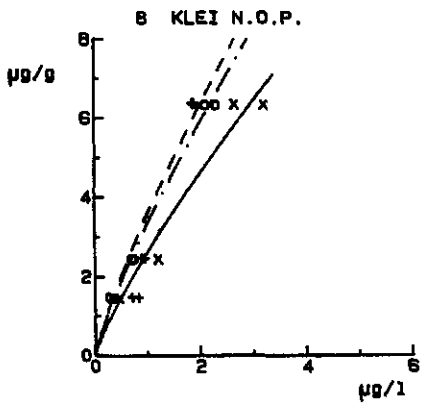


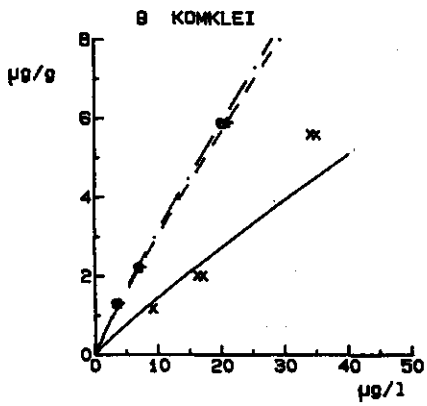
Fig. 6b Isothermen in aanwezigheid van de anionen NO_3, SO_4 en Cl

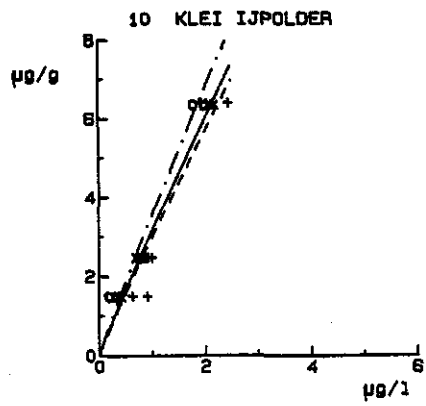
+ - - - + NO_3 o —·— o SO_4 x —— x CL

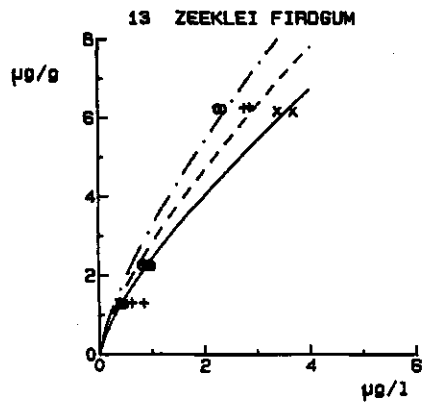












Tabel 4.15 Freundlich parameters in aanwezigheid van verschillende anionen

Nr.	Grond	$k1(NO_3)$	$k1(SO_4)$	$k1(Cl)$	$1/n$	$\left[\frac{k1(NO_3)}{k1(SO_4)}\right]^n$	$\left[\frac{k1(NO_3)}{k1(Cl)}\right]^n$	$\left[\frac{k1(SO_4)}{k1(Cl)}\right]^n$
2	enggrond 1	0.0325	0.0404	0.0175	0.8175	0.77	2.14	2.79
12	enggrond 2	0.2446	0.2560	0.1310	0.7427	0.94	2.32	2.46
3	enggrond 3	0.3685	0.3693	0.1836	0.7781	1.00	2.45	2.46
1	esgrond	0.5054	0.4679	0.2316	0.8273	1.10	2.57	2.34
5	löss 1	0.0214	0.0264	0.0114	0.8165	0.78	2.17	2.79
11	löss 2	1.0290	1.0530	0.9197	0.8098	0.97	1.15	1.18
4	venige klei	0.2206	0.2287	0.1122	0.9009	0.96	2.12	2.20
6	mosveen	0.7131	0.6826	0.3584	0.9137	1.05	2.12	2.02
8	klei N.O.P.	3.5950	3.3460	2.6190	0.8170	1.09	1.47	1.35
9	komklei	0.3844	0.3997	0.1850	0.8960	0.96	2.26	2.36
10	klei IJp.	2.9750	3.5400	3.1360	0.9388	0.83	0.95	1.14
13	zeeklei Fg.	2.8010	3.2370	2.4130	0.7454	0.82	1.22	1.48

$k1(NO_3)$: parameter uit de vergelijking : $q = k1 * c^{1/n}$ bij NO_3 als anion

NO_3 resp. SO_4 en Cl tussen 2.02 en 2.70, met als gemiddelde 2.35. Op grond van de grootte van de fractie vrij Cd^{2+} bij de resp. anionen werd voor $k1(NO_3)$: k1(Cl) een waarde van 3.48 of 1.52 voorspeld (gemiddeld 2.5, zie tabel 4.14) en voor $k1(SO_4)$: k1(Cl) een waarde van 1.52 . Doordat $CdSO_4$-complexen vermoedelijk wel worden vastgelegd (zie boven) is de verhouding SO_4/Cl hoger dan voorspeld; de verhouding NO_3/Cl komt goed overeen met de voorspelde waarde.

De conclusie is dat bij gronden met een pH-KCl groter dan 6 complexering door NO_3, SO_4 of Cl weinig of geen invloed heeft. Bij de overige gronden is, bij een gelijke ionsterkte, geen verschil te vinden tussen de vastlegging van cadmium in aanwezigheid van NO_3 of SO_4, waaruit blijkt dat eventueel gevormde complexen normaal kunnen adsorberen.
Voor het chloride-ion geldt dat complexvorming een duidelijke negatieve invloed heeft op de vastlegging van cadmium; de invloed hiervan op de Freundlich parameter k1 kan vrij goed voorspeld worden op grond van de fractie vrij Cd^{2+} die in oplossing aanwezig is.

4.2.7 De invloed van de zuurgraad op de vastlegging van cadmium

Bij de bepaling van de correlatie tussen de bodemkenmerken en de waarden van de Freundlich parameters bleek dat de pH-KCl (zuurgraad) van de grond sterk gecorreleerd is met de parameter k, welke een maat is voor de bindingssterkte van een grond voor cadmium.
Door deze grote invloed van de pH en door het feit dat de gebruikte serie gronden sterk uiteenlopen in de pH-KCl was het moeilijk om de invloed van andere bodemfactoren op de vastlegging van Cd te bepalen. Het leek daarom wenselijk om de bindingssterkte voor Cd van de verschillende gronden bij eenzelfde pH te kennen. Daarnaast is het nuttig om het gedrag van de gronden bij andere waarden dan de eigen pH te onderzoeken.

Om deze redenen werd een proef opgezet waarin de 12 gronden op verschillende pH's werden gebracht met resp. HCl of $Ca(OH)_2$, afhankelijk van de oorspronkelijke pH van de grond.
De voor het bereiken van een eind-pH benodigde hoeveelheid zuur of loog werd afgelezen uit een voor elke grond m.b.v. een automatische buret bepaalde titratiecurve.
Aangezien voor het bereiken van verschillende eind-pH's verschillende hoeveelheden zuur of loog toegevoegd moeten worden bestaat de mogelijkheid dat er verschillen ontstaan in de ionsterkte van de schudvloeistof, wat consequenties kan hebben voor de vastlegging van Cd.
Bij de proefopzet werd er van uitgegaan dat dit effect niet optreedt bij de toevoeging van $Ca(OH)_2$, doordat het OH^--ion combineert met een H^+-ion en verdwijnt uit de oplossing, en het Ca^{2+}-ion aan het adsorptiecomplex wordt vastgelegd en eveneens 'verdwijnt' : m.a.w. de ionsterkte verandert niet.
Eveneens werd aangenomen dat bij de toevoeging van HCl het H^+-ion combineert met een OH^--ion, en het Cl^--ion in oplossing blijft, waardoor de ionsterkte toeneemt. Voor dit effect werd een correctie toegepast : bij toevoegingen van $Ca(OH)_2$ werd een constante hoeveelheid $Ca(NO_3)_2$ toegevoegd, en bij het toevoegen van HCl een hoeveelheid die afnam naarmate er meer HCl werd toegediend, zodanig dat de eindnormaliteit van de schudvloeistof constant was.

De uitvoering van de proef was als volgt : er werd gewerkt met 2 gram grond, een schudtijd van 23 uur en begin-Cd-concentraties van 50, 300 en 600 ug/l, in de in par. 3.3 beschreven zoutoplossing van 0.005 N, en verder wisselende hoeveelheden $Ca(NO_3)_2$ en HCl of $Ca(OH)_2$.
De toevoeging van HCl of $Ca(OH)_2$ gebeurde stapsgewijs, om de pH geleidelijk te laten veranderen; te grote schommelingen in de pH zouden tot irreversibele omzettingen in de grond kunnen leiden. Na de toevoeging van zuur of loog werd de grond gedurende een weekend de gelegenheid gegeven om op evenwicht te komen.
Er werd naar gestreefd om een viertal evenwichts-pH-waarden te bereiken, nl. pH 4, 5, 6 en 7. Dat dit niet bij alle gronden lukte kan ten dele geweten worden aan de onnauwkeurigheid van de titratiecurve op grond waarvan de toe te voegen hoeveelheid zuur of loog werd bepaald.

Met de meetwaarden van c werden bij de verschillende pH-waarden Freundlich-isothermen berekend; de meetdata en deze isothermen zijn grafisch weergegeven in fig. 7a en 7b, met de gemiddelden van de gemeten evenwichts-pH-waarden voor de respectievelijke beginconcentraties. Wat duidelijk opvalt is de voor alle gronden toenemende vastlegging van Cd bij een stijging van de pH. Uitzonderingen op deze regel zijn de gronden 2 en 3, twee enggronden die van hetzelfde proefveld afkomstig zijn maar in het verleden op een verschillende pH-KCl werden gebracht.
Grond 2 vertoonde bij pH 6.6 een afname van de vastlegging t.o.v. pH 6.1, vooral bij lage evenwichtsconcentraties. Grond 3 gaf bij pH 6.0 en 6.8, ook met name in het lage concentratietraject, niet de verwachte toename in de vastlegging t.o.v. lagere pH's.
Een mogelijke verklaring hiervoor is het bij hogere pH in oplossing gaan van organische verbindingen, welke het Cd in oplossing houden. Bij een toename van de totale hoeveelheid Cd neemt het percentage dat gecomplexeerd is af, en daarmee het effect.
Bij grond 5 trad bij pH 3.9 eenzelfde verschijnsel op : kleinere hoeveelheden Cd werden relatief slechter vastgelegd dan grotere, zodat i.t.t. de gebruikelijke, een holle isotherm werd gevonden, met een waarde voor 1/n groter dan 1.
Grond 8, een kalkrijke kleigrond (10 % $CaCO_3$) gaf bij pH 4 dermate uiteenlopende resultaten dat geen isotherm berekend kon worden.

Fig. 7a Isothermen bij verschillende pH

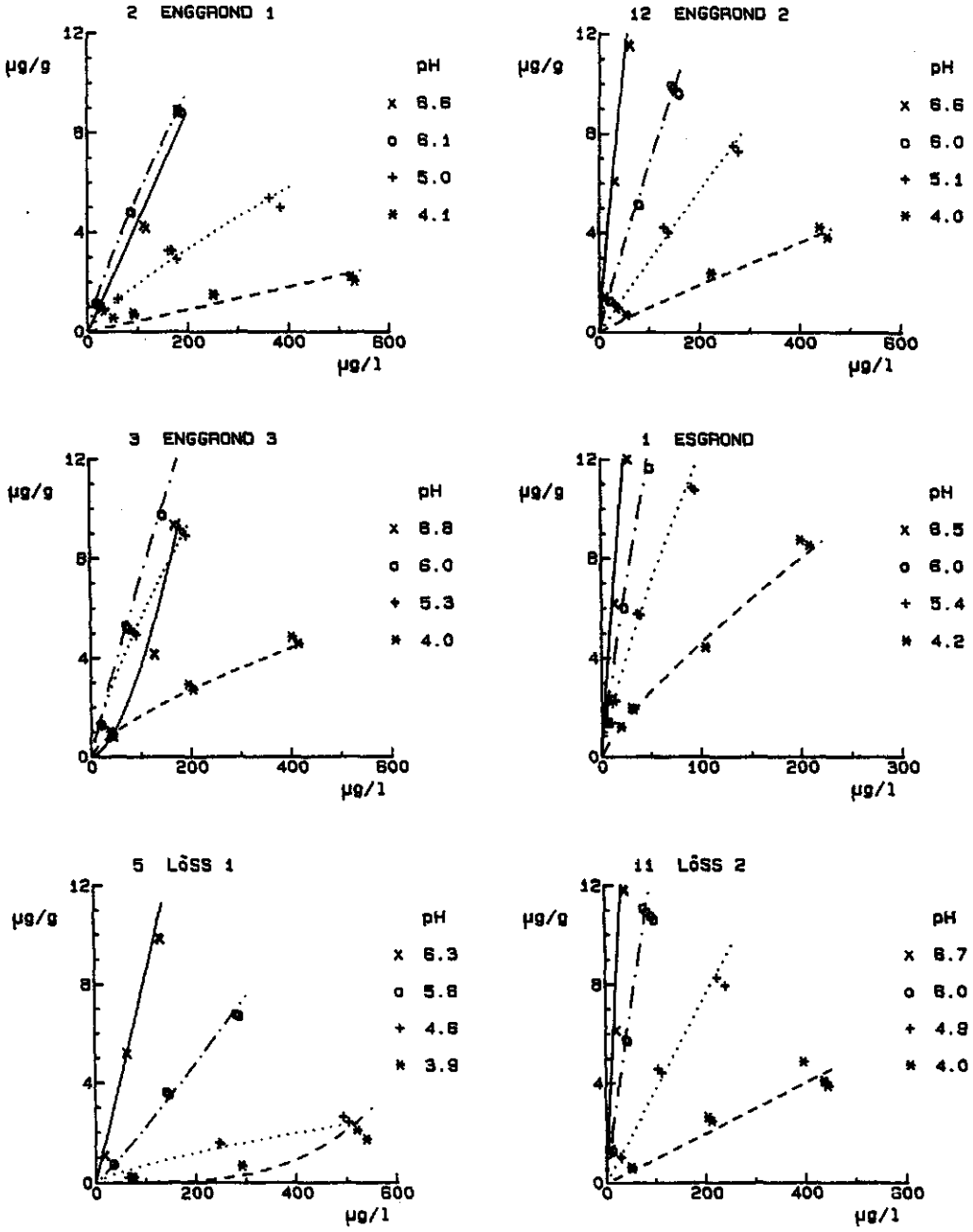
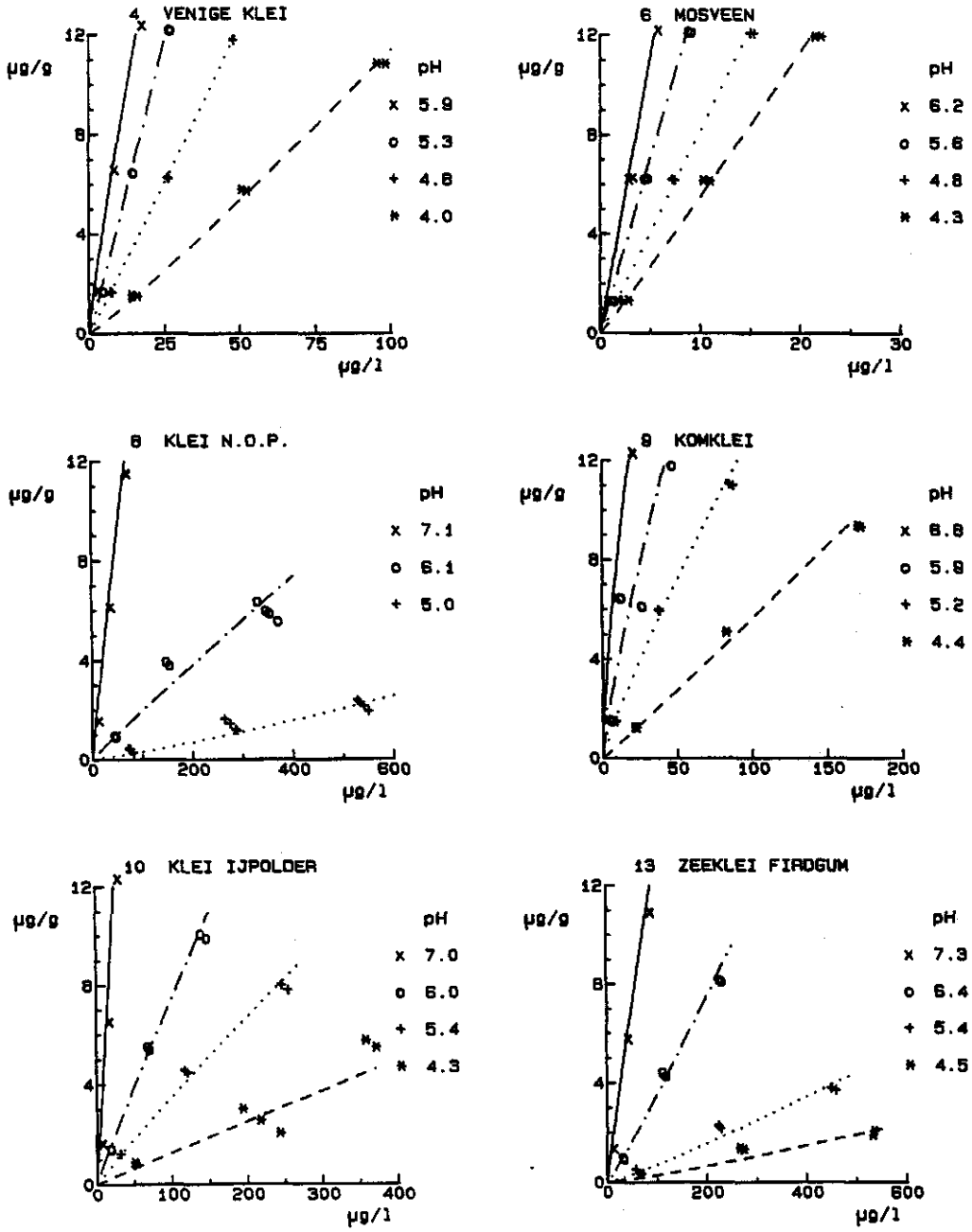


Fig. 7b Isothermen bij verschillende pH



Tabel 4.16a Freundlich parameters bij verschillende waarden van de pH

Grond	2 enggrond 1				12 enggrond 2				3 enggrond 3			
pH	4.10	4.98	6.05	6.61	3.98	5.11	5.99	6.63	4.04	5.35	6.04	6.82
k	0.0038	0.0488	0.1257	0.0396	0.0140	0.0336	0.0975	0.3148	0.0672	0.1723	0.1089	0.0020
1/n	1.0298	0.7963	0.8193	1.0214	0.9270	0.9708	0.9228	0.9126	0.6987	0.7569	0.9106	1.6293
k1	0.0118	0.0437	0.1248	0.0863	0.0328	0.0820	0.1956	0.4965	0.0477	0.1576	0.1645	0.0588
C(H.K.)	1.055	1.055	1.055	1.055	1.073	1.050	1.050	1.050	1.092	1.053	1.053	1.053
k1(H.K.)	0.0125	0.0461	0.1317	0.0911	0.0352	0.0861	0.2054	0.5214	0.0521	0.1659	0.1731	0.0619
C(vdW.)	1.055	1.063	1.074	1.084	1.073	1.050	1.056	1.066	1.092	1.053	1.058	1.069
k1(vdW.)	0.0125	0.0464	0.1340	0.0936	0.0352	0.0861	0.2065	0.5293	0.0521	0.1659	0.1740	0.0629
Ca-conc.	3.11	3.20	3.33	3.42	2.98	3.02	3.12	3.23	3.32	3.33	3.49	3.68
	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$
vgl.1	0.9857	9.36E-5	0.5218	0.0116	0.9838	5.42E-4	0.4368	0.0763	1.0000	1.20E-3	0.3962	0.1362
vgl.2	0.9860	9.99E-5	0.5210	0.0123	0.9823	6.00E-4	0.4330	0.0810	1.0000	1.46E-3	0.3840	0.1440
vgl.3	0.9863	9.62E-5	0.5248	0.0122	0.9817	5.86E-4	0.4353	0.0812	1.0000	1.46E-3	0.3840	0.1440
ref.sit.	pH :	4.01	k :	0.0192	pH :	4.92	k :	0.1120	pH :	5.19	k :	0.2043
$\hat{k}$ / k(RS)		1: 0.60	2: 0.64	3: 0.64		1: 0.68	2: 0.72	3: 0.73		1: 0.67	2: 0.70	3: 0.70

Verklaring : zie tekst par. 4.2.7

Tabel 4.16b Freundlich parameters bij verschillende waarden van de pH

Grond	1 esgrond				5 löss 1				11 löss 2			
pH	4.17	5.38	5.95	6.50	3.92	4.56	5.57	6.26	3.97	4.91	5.98	6.69
k	0.1168	0.3199	0.4672	0.6550	2.4500	0.0221	0.0133	0.0724	0.0083	0.0371	0.1956	0.3716
1/n	0.7988	0.7936	0.8427	0.9291	2.1473	0.7493	1.1111	1.0288	1.0333	1.0052	0.9166	1.0077
k1	0.0969	0.2714	0.4632	0.7556	0.0065	0.0121	0.0454	0.1431	0.0285	0.0895	0.3005	0.5852
C(H.K.)	1.114	1.056	1.056	1.056	1.212	1.212	1.212	1.212	1.370	1.306	1.253	1.210
k1(H.K.)	0.1080	0.2866	0.4891	0.7979	0.0079	0.0147	0.0550	0.1734	0.0390	0.1169	0.3765	0.7079
C(vdW.)	1.114	1.056	1.070	1.088	1.212	1.219	1.226	1.235	1.370	1.306	1.253	1.210
k1(vdW.)	0.1080	0.2866	0.4955	0.8219	0.0079	0.0147	0.0556	0.1767	0.0390	0.1169	0.3765	0.7079
Ca-conc.	3.00	3.02	3.14	3.36	8.80	9.00	9.13	9.24	8.97	9.16	9.18	9.40
	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$
vgl.1	0.9996	2.42E-3	0.3832	0.1857	0.9907	3.26E-5	0.5738	0.0064	0.9977	3.55E-4	0.4850	0.7453
vgl.2	0.9988	2.97E-3	0.3724	0.2019	0.9910	3.95E-5	0.5745	0.0078	0.9975	5.69E-4	0.4663	0.8902
vgl.3	0.9982	2.81E-3	0.3777	0.2027	0.9910	3.83E-5	0.5780	0.0079	0.9975	5.69E-4	0.4663	0.8902
ref.sit.	pH :	4.92	k :	0.2843	pH :	4.00	k :	0.0152	pH :	6.85	k :	1.1360
$\hat{k}$ / k(RS)		1: 0.65	2: 0.71	3: 0.71		1: 0.42	2: 0.51	3: 0.52		1: 0.66	2: 0.78	3: 0.78

Verklaring : zie tekst par. 4.2.7

Tabel 4.16c Freundlich parameters bij verschillende waarden van de pH

Grond	4 venige klei				6 mosveen				8 klei N.O.P.			
pH	3.98	4.80	5.35	5.87	4.30	4.84	5.59	6.22	-	4.96	6.12	7.09
k	0.0752	0.2244	0.3966	0.8951	0.4276	0.6547	1.2699	2.2579	-	0.0128	0.0259	0.2349
1/n	1.0902	1.0243	1.0528	0.9490	1.0995	1.0992	1.0566	0.9938	-	0.8038	0.9424	0.9367
k1	0.1471	0.3191	0.5569	0.9715	0.5799	0.8333	1.4231	2.2986	-	0.0142	0.0534	0.3596
C(H.K.)	1.061	1.061	1.061	1.061	1.062	1.062	1.062	1.062	6.261	6.056	4.204	1.945
k1(H.K.)	0.1561	0.3386	0.5909	1.0308	0.6158	0.8849	1.5113	2.4410	-	0.0860	0.2245	0.6993
C(vdW.)	1.061	1.123	1.175	1.240	1.062	1.161	1.255	1.330	6.261	6.056	4.204	1.945
k1(vdW.)	0.1561	0.3582	0.6543	1.2049	0.6158	0.9671	1.7857	3.0565	-	0.0860	0.2245	0.6993
Ca-conc.	2.97	3.48	3.92	4.42	5.69	5.98	6.29	6.91	67.57	68.24	74.89	74.90
	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$
vgl.1	0.9991	2.73E-3	0.4329	0.1473	0.9994	2.62E-2	0.3115	0.5806	0.9761	7.13E-6	0.6537	0.8048
vgl.2	0.9991	2.90E-3	0.4328	0.1564	0.9940	2.78E-2	0.3115	0.6174	0.9894	5.43E-4	0.4330	1.2069
vgl.3	0.9988	2.09E-3	0.4683	0.1559	0.9999	1.70E-2	0.3626	0.6268	0.9894	5.43E-4	0.4330	1.2069
ref.sit.	pH :	4.00	k :	0.2322	pH :	4.32	k :	0.8305	pH :	7.73	k :	3.6180
$\hat{k}$ / k(RS)		1: 0.63	2: 0.67	3: 0.67		1: 0.70	2: 0.74	3: 0.75		1: 0.22	2: 0.33	3: 0.33

Verklaring : zie tekst par. 4.2.7

Tabel 4.16d Freundlich parameters bij verschillende waarden van de pH

Grond	9 komklei				10 klei IJp.				13 zeeklei Fg.			
pH	4.36	5.20	5.93	6.80	4.26	5.36	5.95	7.03	4.54	5.37	6.42	7.28
k	0.0498	0.2584	0.4604	1.8510	0.0134	0.0487	0.1008	0.3489	0.0012	0.0038	0.0241	0.1788
1/n	1.0271	0.8524	0.8989	0.6414	0.9883	0.9302	0.9355	1.1128	1.1930	1.1363	1.0831	0.9388
k1	0.0868	0.2293	0.4151	1.1000	0.0184	0.0405	0.0874	0.4748	0.0081	0.0178	0.0695	0.2518
C(H.K.)	1.216	1.135	1.135	1.135	4.952	4.373	3.585	2.147	2.570	2.431	2.063	1.835
k1(H.K.)	0.1056	0.2603	0.4712	1.2487	0.0911	0.1771	0.3133	1.0195	0.0208	0.0433	0.1434	0.4619
C(vdW.)	1.216	1.135	1.146	1.163	4.952	4.373	3.585	2.147	2.570	2.431	2.063	1.835
k1(vdW.)	0.1056	0.2603	0.4756	1.2797	0.0911	0.1771	0.3133	1.0195	0.0208	0.0433	0.1434	0.4619
Ca-conc.	4.85	5.09	5.31	5.49	69.35	70.90	74.01	74.89	73.12	74.67	76.00	76.67
	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$	r	a1	b	$\hat{k}$
vgl.1	0.9962	1.04E-3	0.4438	0.3308	0.9624	9.60E-5	0.5116	0.7683	0.9921	2.34E-5	0.5475	0.5134
vgl.2	0.9968	1.38E-3	0.4327	0.3809	0.9775	2.11E-3	0.3756	1.5519	0.9928	1.30E-4	0.4861	0.9282
vgl.3	0.9969	1.32E-3	0.4371	0.3844	0.9775	2.11E-3	0.3756	1.5519	0.9928	1.30E-4	0.4861	0.9282
ref.sit.	pH :	5.64	k :	0.4186	pH :	7.63	k :	4.2650	pH :	7.93	k :	4.2580
$\hat{k}$ / k(RS)		1: 0.79	2: 0.91	3: 0.92		1: 0.18	2: 0.36	3: 0.36		1: 0.12	2: 0.22	3: 0.22

Verklaring : zie tekst par. 4.2.7

Omdat bleek dat de waarden van 1/n niet veel afweken van die uit de RS werden behalve de 'normale' isotherm bij de verschillende pH's ook isothermen berekend met de waarde voor 1/n uit de referentie situatie, om een vergelijking tussen de pH's beter mogelijk te maken.
De op deze wijze berekende waarden van k1 werden, met de waarden van de pH, k en 1/n, opgenomen in tabel 16a,b,c en d.

De waarden van k1 werden volgens de in 4.2.2.3 afgeleide vgl. (44) :

$$q = \frac{k1}{(f * F)^{1/n}} * (f * F * c)^{1/n} \qquad (44)$$

gecorrigeerd voor de waarde van de activiteitscoëfficiënt van het Cd^{2+}-ion (f) en de fractie vrij Cd^{2+} in oplossing (F).
De activiteitscoëfficiënten werden berekend met de Debye-Hückel-vergelijking (par. 4.2.2.2).
Bij de berekening van de ionsterkte van de zoutoplossingen werden voor de Ca-concentratie de in de evenwichtsoplossing gemeten concentraties gebruikt, deze zijn opgenomen in tabel 16 (mMol/l); de ionsterkte werd dus niet berekend met behulp van de toegevoegde hoeveelheid Ca.
Voor het gebruik van deze waarde werd gekozen omdat het niet vaststaat in welke mate de Ca^{2+}-ionen uit het $Ca(OH)_2$ worden uitgewisseld tegen H^+-ionen van het adsorptiecomplex en in welke mate zij de ionsterkte verhogen; bovendien kan op deze manier rekening gehouden worden met het vrijkomen van Ca^{2+}-ionen uit $CaCO_3$ bij de gronden 8,10 en 13.
Van de H^+- en OH^--ionen uit de HCl en $Ca(OH)_2$ werd aangenomen dat zij geen bijdrage aan de ionsterkte leverden, door de vorming van H_2O.
De fractie niet-gecomplexeerd Cd werd zowel berekend m.b.v. de set van waarden voor K^0 welke werd ontleend aan Hahne-Kroontje (H.K.) als met de waarden ontleend van der Weyden (vdW.) (zie 4.2.2.3).
Voor de term (f * F) uit (44) werden dus voor de respectievelijke pH-waarden telkens 2 waarden gebruikt, aangeduid met H.K. of vdW., afhankelijk van de wijze van berekenen van de complexvorming.
Voor de voor activiteit en complexvorming gecorrigeerde waarde van k1 geldt (bij berekening volgens H.K.) :

$$k1(H.K.) = \left[\frac{1}{(f * F)}\right]^{1/n} * k1 = C(H.K.) * k1 \quad (48)$$

waarin : f = activiteitscoëfficiënt van Cd

F = fractie Cd^{2+}, berekend volgens Hahne-Kroontje

Analoog werd een waarde voor C(vdW.) berekend. In tabel 16 zijn voor alle gronden voor de verschillende pH's de waarden van C(H.K.) en C(vdW.) opgenomen.

Aan de (kalkrijke) kleigronden 8,10 en 13 werden, met name voor het bereiken van lage pH-waarden, grote hoeveelheden HCl toegevoegd, wat tot hoge ionsterkten en Cl-concentraties leidt en tot hoge waarden voor C, oplopend tot 8.96

De gronden 2,12,3 en 1 bezitten een klein bufferend vermogen, waardoor de toegevoegde hoeveelheden zuur of loog klein waren; dit heeft lage waarden van C tot gevolg (1.41 tot 1.65).

In fig. 8a en 8b zijn de logaritmen van de waarden van k1, k1(H.K.) en k1(vdW.) uitgezet tegen de pH-waarden van de evenwichtsoplossing.

Door deze wijze van weergeven zijn eventuele verschillen tussen k1 en k1(H.K.) of k1(vdW.) weinig opvallend : alleen bij grond 8,10 en 13 zijn ze duidelijk zichtbaar.

Uit deze figuren blijkt dat het verband tussen log k1(H.K.) (en idem van k1(vdW.)) en de pH goed beschreven kan worden met een rechte lijn; de getrokken lijnen in de figuren geven het verband weer tussen de pH en log k1(H.K.).

De berekening van de lijn is om eerder aangegeven redenen bij grond 2 en 3 alleen gebaseerd op respectievelijk de 3 en 2 laagste pH-waarden met bijbehorende k1; bij grond 8 op 3 punten.

In de figuren is verder de k-waarde met bijbehorende pH uit de RS aangegeven, welk punt in alle gevallen boven genoemde lijn ligt.

Een rechtlijnig verband betekent dat er voor elke grond een verband berekend kan worden van de vorm :

Fig. 8a Verband tussen pH en k1(*), k1(H.K.) (o) of k1(vdW.) (x); (+) k in referentie situatie

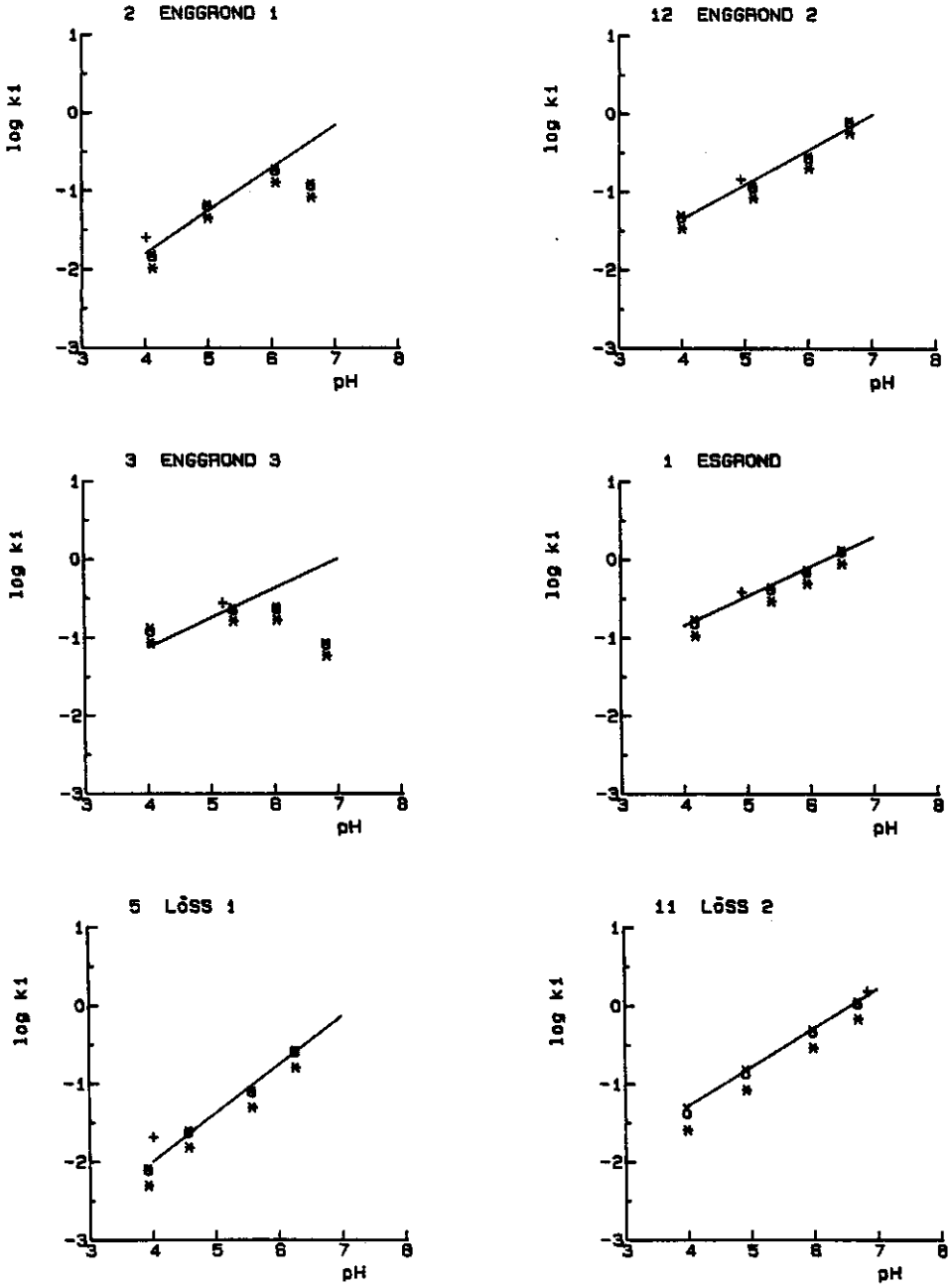
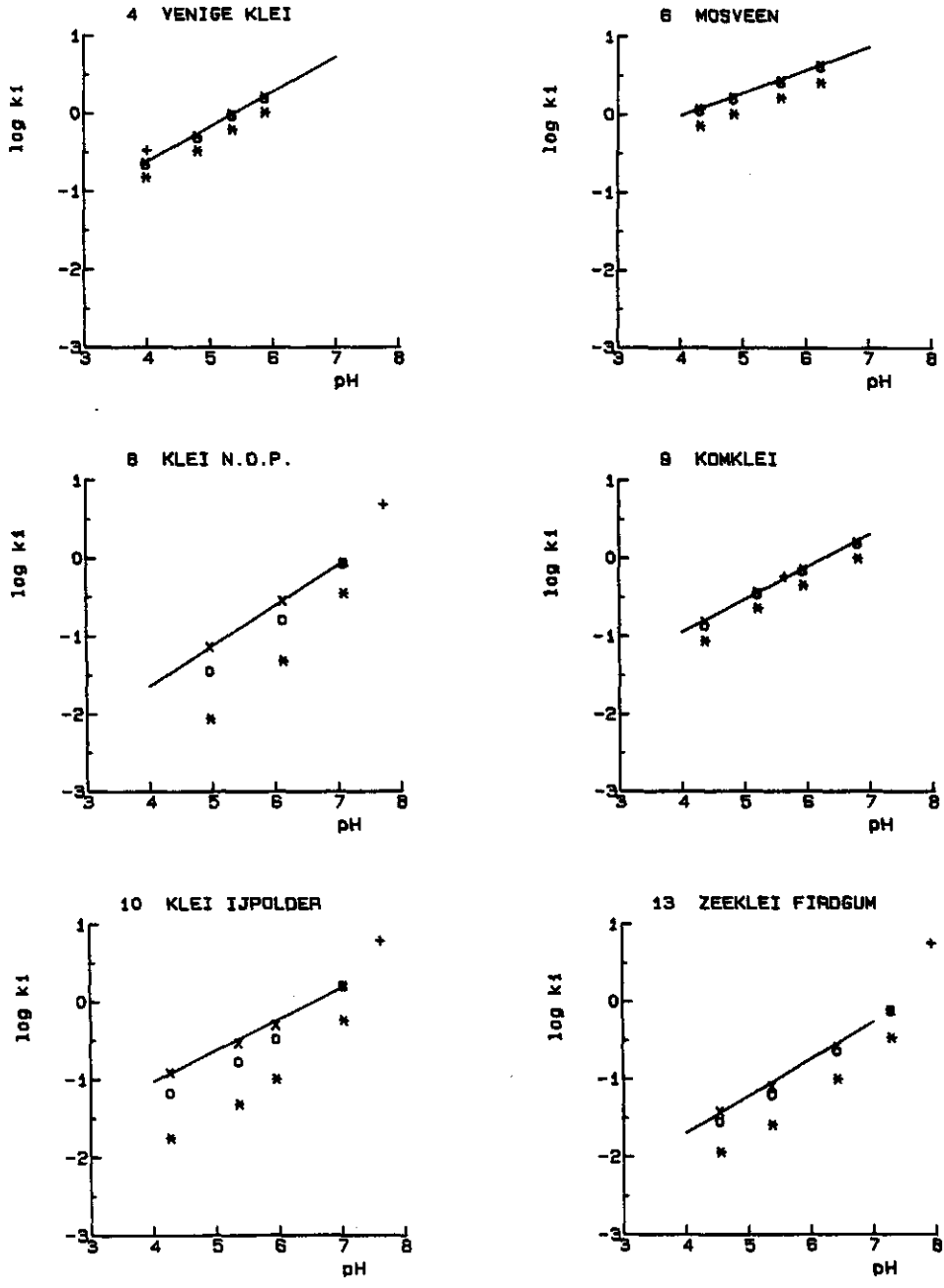


Fig. 8b Verband tussen pH en k1(*), k1(H.K.) (o) of k1(vdW.) (x); (+) k in referentie situatie



$$\log k1 = a + b * pH \qquad (49)$$

of : $$k1 = 10^{a + b * pH} = a1 * 10^{b * pH} \qquad (49a)$$

Wanneer in de Freundlich-vergelijking rekening gehouden wordt met de genoemde pH-afhankelijkheid van k dan wordt de volgende vergelijking verkregen :

$$q = a1 * 10^{b * pH} * (f * F * c)^{1/n} \qquad (50)$$

waarin : $a1 = 10^{a}$

De berekende waarden voor de parameters a1 en b zijn in tabel 4.16 opgenomen; de in deze tabel genoemde vgl.1 werd berekend voor het verband tussen k1 en de pH, vgl. 2 voor k1(H.K.) en vgl.3 voor k1(vdW.). Voor elke vergelijking werd de correlatiecoëfficiënt bepaald (r) en de waarde van k, die voorspeld wordt voor de RS door in (49a) a1, b en pH(RS) in te vullen; deze waarde wordt aangeduid als $\hat{k}$.
Deze pH(RS) werd, met de waarde van k(RS), volgens (44) gecorrigeerd voor activiteit en complexering, eveneens in de tabel vermeld, met de verhouding tussen $\hat{k}$ en k(RS); deze zou idealiter gelijk aan 1 moeten zijn.
De verhouding voor $\hat{k}$ van vgl.1 wordt in de tabel aangeduid met 1: ; van vgl.2 met 2:, en van vgl. 3 met 3: . Uit deze verhouding blijkt in hoeverre de vergelijking de waarde van k(RS) juist kan voorspellen.
Het blijkt dat voor alle gronden $\hat{k}$ lager is dan k(RS); vgl.1 voorspelt in alle gevallen het minst goed. Met name bij de gronden 8,10 en 13 ligt $\hat{k}$ veel lager dan k(RS) (vgl.2: verh. resp. 0.44, 0.47 en 0.29).
Een mogelijke verklaring voor het feit dat de $\hat{k}$-waarden bij deze gronden zoveel lager zijn dan k(RS) is het vrijkomen van Ca^{2+}, doordat het in deze gronden voorkomende $CaCO_3$ bij lage pH in oplossing gaat; dit verhoogt de ionsterkte.

Bovendien werden aan deze gronden grote hoeveelheden $Ca(NO_3)_2$ toegevoegd, ter compensatie van de verschillen in toegevoegd HCl. Deze calciumionen kunnen concurrerend werken met cadmium om de vastleggingsplaatsen.
Uit de in tabel 16 vermelde Ca-concentraties in de evenwichtsoplossing blijkt dat deze beduidend hoger lagen dan de in de referentiesituatie gevonden concentraties; deze was gemiddeld 1.82 mMol Ca/l.
Voor de overige gronden ligt de verhouding $\hat{k}$/k(RS) voor vgl.2 tussen 0.48 en 1.00, met als gemiddelde 0.76 (s=0.16). Ook bij deze gronden kan de verhoogde Ca-concentratie als verklaring dienen voor de afwijking tussen $\hat{k}$ en k(RS).
De afwijking is het kleinst bij grond 6 en 9; beide gronden bezitten een grote CEC, waardoor de concurrentie van Ca^{2+} geen groot effect zal hebben.

Uit het feit dat door de berekende vergelijkingen k(RS) niet juist voorspeld kan worden op grond van de pH(RS) blijkt dat het verband tussen pH en k (of k1) niet zonder meer bij andere ionsterkten of Ca-concentraties gebruikt kan worden. Een correctie op basis van activiteit en fractie vrij Cd^{2+} blijkt, zeker bij hoge Ca-concentraties, onvoldoende te zijn.
Een mogelijke oplossing is dat de aanname wordt gedaan dat de parameter b uit vgl. (49), de helling van de lijnen in fig. 8, constant is bij verschillende ionsterkten en/of Ca-niveau's. Wanneer dan bij een pH-waarde een waarde van k of k1 bekend is, dan kan daarmee de waarde van de parameter a uit (49) (en van a1 uit (50)), het niveau van de lijn in fig. 8, berekend worden.
Een k-waarde bij een andere pH (k(2) bij pH(2)) kan uit een bekende waarde van k (k(1)) met de bijbehorende pH (pH(1)) berekend worden volgens :

$$k(2) = k(1) * 10^{b * \left[pH(2) - pH(1)\right]} \qquad (51)$$

Uit (51) blijkt dat wanneer pH(2) lager is dan pH(1), k(2) inderdaad kleiner is dan k(1), doordat de exponent negatief wordt.
De waarde van de parameter b uit vgl. (51) loopt voor de verschillende

gronden uiteen van 0.2956 tot 0.6605 (tabel 4.16, vgl. 2 en 3).
Grond 6 is het minst pH-gevoelig (de laagste waarde voor b), grond 8 het meest, althans volgens vgl.2.
Het gemiddelde van de waarden van b voor alle gronden bedraagt :
0.4815 (s = 0.10, vgl. 2, H.K.) of 0.4535 (s = 0.09, vgl. 3, vdW.)
In par. 4.11 werden meervoudige regressievergelijkingen berekend voor het verband tussen de Freundlich parameters k en 1/n en de bodemkenmerken, waaronder de pH-KCl van de grond. In de vergelijking voor k kwam een pH-term voor die ontleend was aan vgl. 50; voor de parameter b uit deze vergelijking werd een waarde berekend van 0.4438. De overeenkomst tussen deze waarde en de bovengenoemde waarden (0.4815 $\pm$ 0.10 resp. 0.4535 $\pm$ 0.09) is groot.
De waarde van de Freundlich-parameter k neemt dus bij een pH-daling met 1 eenheid volgens vgl. 2 (H.K.) gemiddeld af met een factor 0.33 ($=10^{-0.4815}$.)
De afname van het percentage Cd dat is vastgelegd loopt voor de 12 gronden sterk uiteen, en is groter naarmate de oorspronkelijke k-waarde lager was.

In par. 4.2.8 wordt afgeleid dat de waarde van k1 sterk afhankelijk is van de Ca-activiteit in de evenwichtsoplossing en wel volgens een verband van de vorm :

$$k1 = a * (Ca)^{h} \qquad (52)$$

waarin : (Ca) = Ca-activiteit in de evenwichtsoplossing, mMol/l
h = helling van een rechtlijnig verband tussen log (Ca) en log k1 (gecorr. voor act., complexv. en pH)

Om te compenseren voor de invloed van de voor de 12 gronden sterk uiteenlopende Ca-concentraties, (en daarmee Ca-activiteiten) in de evenwichtsoplossing op de waarde van k1, werd a1 uit (50) gecorrigeerd voor de Ca-activiteit; voor de gronden waarvoor een waarde van h werd bepaald werd de waarde uit tabel 4.22 genomen, voor de overige gronden werd de gemiddelde waarde genomen : 0.4112 . Verder werd een omrekeningsfactor toegepast om over te gaan van ug naar uMol, volgens :

$$K = (Ca)^{-h} * 112.4^{(1/n - 1)} * a1 \qquad (53)$$

waarin : (Ca) = Ca-activiteit in de evenwichtsoplossing, gemiddeld over de respectievelijke pH-waarden

112.4 = molecuulgewicht van Cd

In tabel 4.17 zijn voor de 12 gronden de waarden voor a1 uit (49a) en van (Ca) en K uit (53) opgenomen.
Met vgl. (49a) en K werden waarden berekend voor k bij pH 5; ook deze staan in de tabel.

Tabel 4.17 Parameters a1 en b uit de vergelijking voor het verband tussen k1 en de pH, gemiddelde Ca-activiteit en daarvoor gecorrigeerde waarden van a1 en waarden van k bij pH 5 berekening volgens Hahne-Kroontje

Grond		a1	b	(Ca)	~~K~~ a1 gecorrigeerd	k(5)
2	enggrond 1	9.87 E-5	0.5482	2.096	6.25 E-5	0.0344
12	enggrond 2	6.65 E-4	0.4519	1.989	2.69 E-4	0.0489
3	enggrond 3	1.9 E-3	0.3901	2.202	9.01 E-4	0.0804
1	esgrond	3.65 E-3	0.3884	2.013	2.12 E-3	0.1851
5	löss 1	3.1 E-5	0.6236	5.132	3.61 E-5	0.0474
11	löss 2	4.09 E-4	0.5131	5.159	3.88 E-4	0.1428
4	venige klei	3.59 E-3	0.4507	2.343	3.28 E-3	0.5880
6	mosveen	6.11 E-2	0.2958	3.703	5.98 E-2	1.8006
8	klei N.O.P.	1.69 E-5	0.6605	24.290	5.83 E-5	0.1171
9	komklei	1.91 E-3	0.4315	3.152	1.93 E-3	0.2776
10	klei IJp.	4.38 E-4	0.4988	25.110	1.64 E-3	0.5117
13	zeeklei Fg.	1.1 E-4	0.5248	26.194	1.83 E-4	0.0771
			gem. 0.48			

de gebruikte eenheden in (50) en (53) zijn c : uMol/l, q : uMol/g
(Ca) : mMol/l, pH : -log(Mol/l)

In par. 4.1.1 werden correlatiecoëfficiënten bepaald tussen de Freundlich-parameters uit de referentie situatie en de bodemkenmerken, waaruit naar voren kwam dat de pH van de grond sterk met k gecorreleerd is en mogelijk de correlatie met andere kenmerken overschaduwt.
Door nu de correlatie te bepalen tussen de bodemkenmerken en de voor de pH gecorrigeerde waarden van a1 en K kan het belang van andere kenmerken dan de pH naar voren komen.
De berekende correlatiecoëfficiënten voor resp. a1, b, K en k(5) uit tabel 4.17 staan in tabel 4.18.

Tabel 4.18 Correlatiecoëfficiënten tussen bodemkenmerken en waarden van a1, b, K en k-waarden bij pH 5

kenmerk	a1	b	K	k(5)
CEC (Bascomb)	0.9051 ****	-0.5905 *	0.9111 ****	0.9853 ****
% C	0.9576 ****	-0.5987 *	0.9590 ****	0.9808 ****
% 2 tot 16 um	-0.2611	0.1097	-0.2382	0.0107
% <2 um	-0.2693	0.1255	-0.2576	-0.0910
Al-geh.	-0.4116	-0.0956	-0.4134	-0.2616
Fe-geh.	-0.0376	-0.1378	-0.0332	0.2286

significantie van r :

0.5 % overschrijdingskans	r > 0.708	aanduiding : ****
5 %	> 0.521	id. *

Uit de tabel blijkt dat zowel de CEC als het percentage koolstof sterk gecorreleerd zijn met a1, K en met de k-waarden bij pH 5. Uit tabel 4.2 bleek dat de CEC en het % C niet gecorreleerd waren met k in de referentie situatie; K zou beschouwd kunnen worden als een waarde van k waaruit de invloed van de pH van de grond is verdwenen.
Uit de sterke correlatie tussen het % C en K blijkt het grote belang van organische stof voor de vastlegging van cadmium.

4.2.8 De invloed van de concurrentie van calcium

In par. 4.2.2 werd de invloed van het verhogen van de ionsterkte op de vastlegging van Cd behandeld. Het bleek dat de vastlegging sterker afnam bij een verhoging van de ionsterkte dan verklaard kon worden uit de afname van de activiteit van het Cd-ion, de toename van de vorming van CdCl-complexen en het veranderen van de pH.

Als een mogelijke verklaring voor deze extra afname werd genoemd het feit dat, met de ionsterkte, de Ca-concentratie werd vertienvoudigd. Er wordt aangenomen dat Cd preferent adsorbeert t.o.v. Ca, en dat er geen normale ionenwisseling plaatsvindt; wanneer dit wel het geval zou zijn dan zou het verhogen van de Ca-concentratie een veel sterkere invloed hebben op het adsorptiegedrag van Cd.

Om de juistheid van deze verklaring te toetsen werd een zevental proeven uitgevoerd waarin bij drie ionsterkten variatie werd aangebracht in de Ca-concentratie. Als contrôle op de veronderstelde invloed van de vorming van CdCl-complexen op de Freundlich parameter k (zie par. 4.2.2.3) werd bovendien het Cl-gehalte van de oplossingen gevarieerd. De proeven werden uitgevoerd met 6 van de 12 gronden (nrs. 12,1,11,4,9 en 13); de resultaten werden vergeleken met die uit de RS en met de resultaten uit par. 4.2.2 (invloed ionsterkte).
In de tabellen en grafieken in deze paragraaf zijn om deze reden ook de gegevens en uitkomsten opgenomen van deze twee proeven, waarmee het aantal in deze paragraaf te behandelen proeven per grondsoort op negen komt.
In tabel 4.19 is de samenstelling opgenomen van de schudvloeistof in de verschillende proeven.
Proef 1 komt overeen met de RS, proef 5 met de proef uit par. 4.2.2.

In proef 1 (RS) werden de anionen NO_3^-, Cl^- en SO_4^{2-} gebruikt; bij de overige proeven werd van het gebruik van SO_4^{2-} afgezien vanwege een neerslag van $CaSO_4$ dat zou kunnen ontstaan; in plaats hiervan werd een grotere hoeveelheid NO_3^- of Cl^- toegevoegd.

Tabel 4.19 Samenstelling van de schudvloeistof tijdens de 9 proeven

proef	I	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
	Mol/l	mMol/l					
1	0.007	1.5	1	1	3	1	.5
2	0.0065	2.17	-	-	3.26	1.08	-
3	0.065	1.5	30.25	30.25	62.5	1	-
4	0.067	1.5	31	31	55	10	-
5	0.065	15	10	10	40	10	-
6	0.065	21.7	-	-	32.6	10.8	-
7	0.65	217	-	-	434	-	-
8	0.65	150	100	100	400	100	-
9	0.65	217	-	-	326	108	-

Voor alle proeven werden adsorptie-isothermen bepaald op de gebruikelijke wijze, zowel vrij berekende waarden voor k en 1/n als een waarde van k met de waarde voor 1/n uit de RS (= proef 1), als eerder aangeduid met k1.
Zoals vermeld werden in de negen proeven behalve de Ca-concentratie ook de ionsterkte en het chloridegehalte gevarieerd; bovendien bleek er een variatie op te treden in de pH van de evenwichtsoplossing (de waarden van de gemiddelden van de gemeten pH zijn opgenomen in bijlage 3, tabel B4).

Om nu de invloed van de Ca-concentratie op de waarde van k1 te onderscheiden van de invloed van ionsterkte, de vorming van CdCl-complexen en pH, werd gewerkt met k1*, die onafhankelijk is van deze factoren.

k1* werd als volgt berekend :

Tabel 4.20a Freundlich parameters bij verschillende ionsterkten en Ca- en Cl-concentraties

	enggrond 2					esgrond				
Proef	k	1/n	k1	k1*	k1**	k	1/n	k1	k1*	k1**
1	0.1120	0.7427	0.1120	0.001050	0.001090	0.2843	0.8273	0.2843	0.005340	0.005590
2	0.0775	0.7832	0.0904	0.000825	0.000863	0.2182	0.8268	0.2178	0.000458	0.000482
3	0.09041	0.7233	0.0839	0.001240	0.001270	0.2128	0.8179	0.2067	0.006260	0.006430
4	0.1358	0.5916	0.0753	0.001250	0.001530	0.2432	0.7654	0.2023	0.006770	0.008530
5	0.0486	0.6543	0.0333	0.000625	0.000769	0.0537	0.8333	0.0549	0.002100	0.002640
6	0.1897	0.3080	0.0306	0.000501	0.000625	0.0726	0.7097	0.0455	0.002030	0.002600
7	0.1461	0.2632	0.0179	0.000337	0.000337	0.0381	0.6140	0.0149	0.000703	0.000703
8	-	-	0.0065	0.000335	0.000743	-	-	0.0061	0.000754	0.001840
9	-	-	0.0035	0.000168	0.000377	-	-	0.0058	0.000751	0.001860

k1*, k1** : voor pH, ionsterkte en vorming van CdCl-complexen gecorrigeerde waarden van k1
complexvorming berekend volgens resp. Hahne-Kroontje en van der Weyden

Tabel 4.20b Freundlich parameters bij verschillende ionsterkten en Ca- en Cl-concentraties

	löss 2					venige klei				
Proef	k	1/n	k1	k1*	k1**	k	1/n	k1	k1*	k1**
1	1.1360	0.8098	1.1360	0.000973	0.001020	0.2322	0.9009	0.2322	0.004300	0.005590
2	0.6968	0.9183	0.8803	0.000842	0.000882	0.2029	0.8916	0.1974	0.003990	0.004210
3	0.5474	0.9985	0.8307	0.001150	0.001180	0.1237	0.8779	0.1145	0.003970	0.004080
4	0.5837	0.9791	0.8469	0.001230	0.001520	0.1411	0.8009	0.0997	0.003820	0.004880
5	0.2207	0.9580	0.3194	0.000604	0.000748	0.0272	0.9838	0.0378	0.001650	0.002120
6	0.2036	0.8455	0.2251	0.000466	0.000586	0.1092	0.6463	0.0385	0.001680	0.002180
7	0.0665	0.7703	0.0570	0.000172	0.000172	0.0340	0.6940	0.0133	0.000628	0.000628
8	0.0222	0.8542	0.0268	0.000194	0.000442	0.0428	0.4668	0.0056	0.000582	0.001500
9	0.0196	0.8240	0.0209	0.000159	0.000368	0.0703	0.4130	0.0073	0.001040	0.002720

k1*, k1** : voor pH, ionsterkte en vorming van CdCl-complexen gecorrigeerde waarden van k1
complexvorming berekend volgens resp. Hahne-Kroontje en van der Weyden

Tabel 4.20c Freundlich parameters bij verschillende ionsterkten en Ca- en Cl-concentraties

	komklei					zeeklei Fg.				
Proef	k	1/n	k1	k1*	k1**	k	1/n	k1	k1*	k1**
1	0.4186	0.8960	0.4186	0.00192	0.002010	4.2580	0.7454	4.2580	0.000802	0.000838
2	0.3470	0.9480	0.3977	0.00202	0.002120	2.1600	0.8551	2.4260	0.004960	0.000520
3	0.1508	0.8681	0.1382	0.00170	0.001750	1.1700	1.2369	2.1740	0.000665	0.000684
4	0.1522	0.8226	0.1199	0.00157	0.001990	1.5910	0.8774	1.9280	0.000671	0.000841
5	0.0608	0.9080	0.0636	0.000921	0.001180	0.8121	0.8549	1.0280	0.000497	0.000624
6	0.1069	0.7457	0.0627	0.000778	0.001010	0.5055	0.8124	0.5914	0.000322	0.000410
7	0.1220	0.4491	0.0175	0.000301	0.000301	0.1496	0.8098	0.1858	0.001340	0.001340
8	0.0651	0.3836	0.0063	0.000358	0.000913	0.07832	0.7877	0.09183	0.000163	0.000389
9	0.1955	0.1613	0.0072	0.000345	0.000892	0.060490	0.8093	0.077470	0.000139	0.000336

k1*, k1** : voor pH, ionsterkte en vorming van CdCl-complexen gecorrigeerde waarden van k1
complexvorming berekend volgens resp. Hahne-Kroontje en van der Weyden

$$k1^* = \frac{k1}{(f * F)^{1/n} * 10^{b * pH}} \qquad (54)$$

waarin : f = activiteitscoëfficiënt van het Cd-ion
F = fractie vrij Cd^{2+} (i.v.m. vorming CdCl-complexen)
b = parameter voor het verband tussen k1 en pH (zie 4.2.7)

De berekening van F, de fractie vrij Cd^{2+}, werd uitgevoerd m.b.v. de waarden van K^0 gegeven door Hahne-Kroontje en met de waarden gegeven door van der Weyden (zie par. 4.2.2.3). De met deze 2 waarden van F omgerekende waarden van k1 worden aangeduid met respectievelijk k1* en k1**.
In tabel 4.20a,b en c zijn voor de zes gronden van alle 9 proeven opgenomen : de waarden van k, 1/n en van k1, en de met behulp van bovenstaande vergelijking berekende waarden van k1* en k1**.
In de figuren 9a,b en c zijn adsorptie-isothermen weergegeven, overeenkomend met de waarden van k en 1/n uit tabel 4.20; wat duidelijk opvalt is dat bij alle gronden de vastlegging sterk afneemt bij oplopend proefnummer, dus bij oplopende ionsterkte en/of calciumconcentratie.
Het enige verschil tussen de proeven 7 en 9 is de Cl-concentratie in de schudvloeistof; uit een vergelijking van de resultaten van deze 2 proeven blijkt het duidelijke effect van Cl op de vastlegging van Cd.
Voor de gronden 1 en 2 konden bij proef 8 en 9 geen isothermen berekend worden met vrije k en 1/n; in de figuren zijn isothermen weergegeven berekend met de RS-waarde voor 1/n.

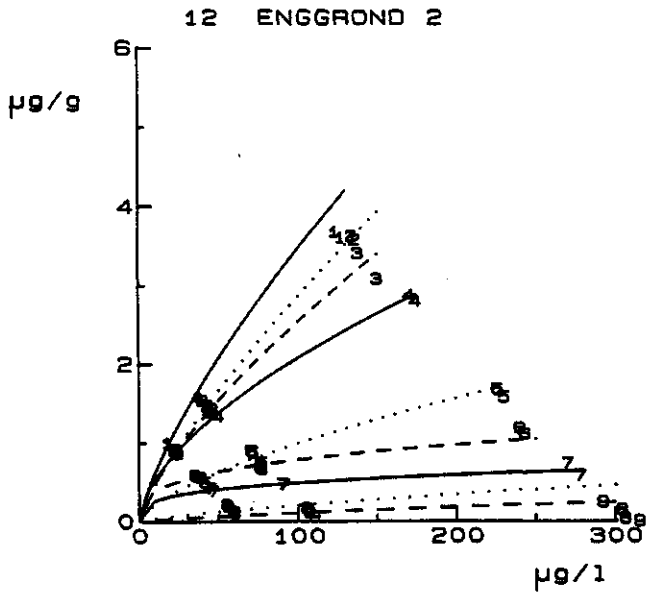
Analoog aan Cd werd de invloed van Ca gerelateerd aan de met (Ca) aangeduide Ca-activiteit en niet aan de Ca-concentratie in de evenwichtsoplossing.
In fig. 10a zijn voor de zes gronden de waarden van k1* dubbellogarithmisch uitgezet tegen de Ca-activiteit; in fig. 10b de waarden van k1**; met een getrokken lijn is in de figuren het verband aangegeven dat met lineaire regressie werd berekend.

De hellingen van deze lijnen vertonen een vrij grote overeenkomst; om deze reden werd tevens lineaire regressie toegepast op alle meetpunten

Fig. 9a Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend met vrije k en 1/n

proef, lijntype : —— 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9



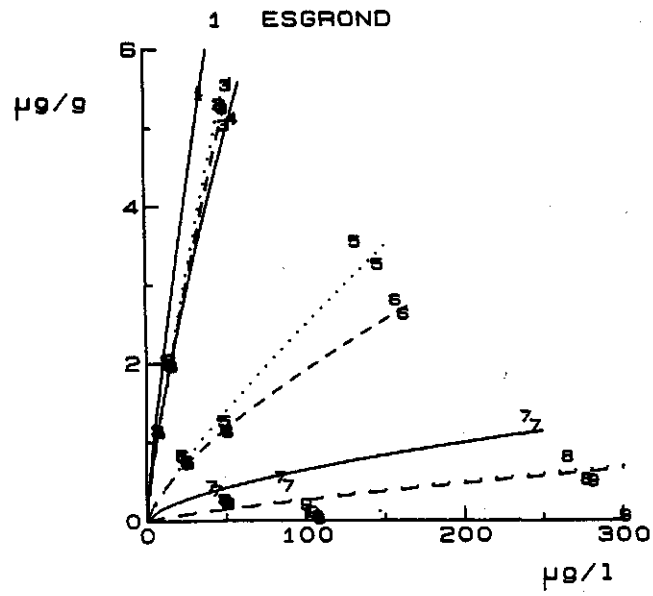
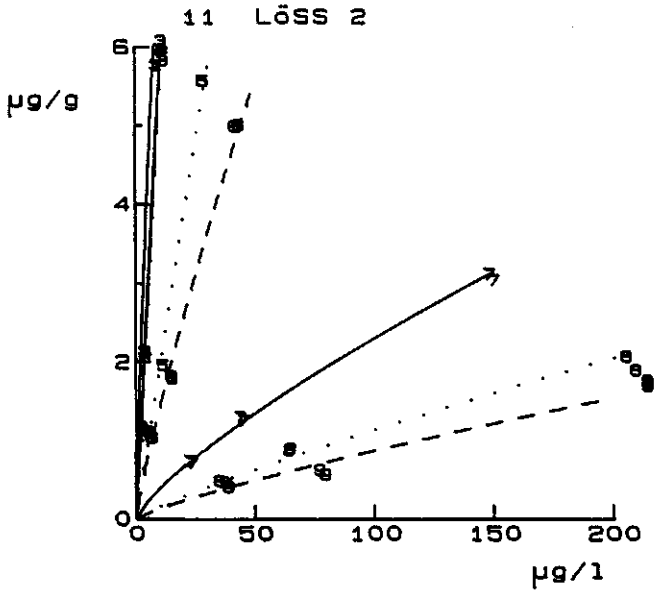


Fig. 9b Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend met vrije k en 1/n

proef, lijntype : ——— 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9



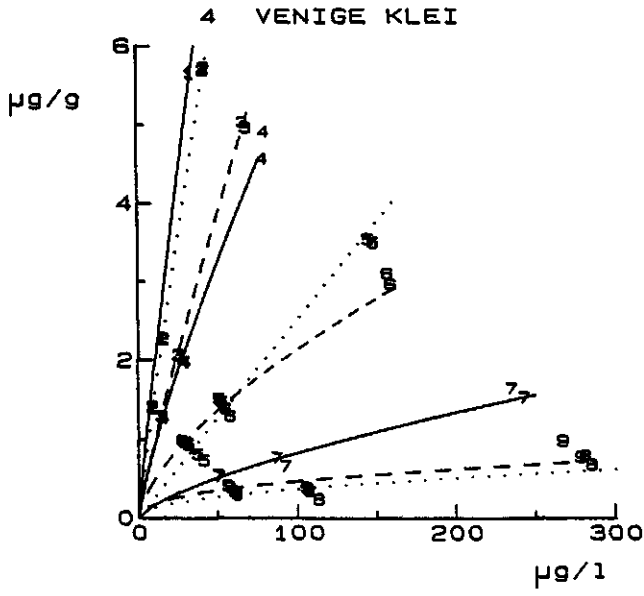
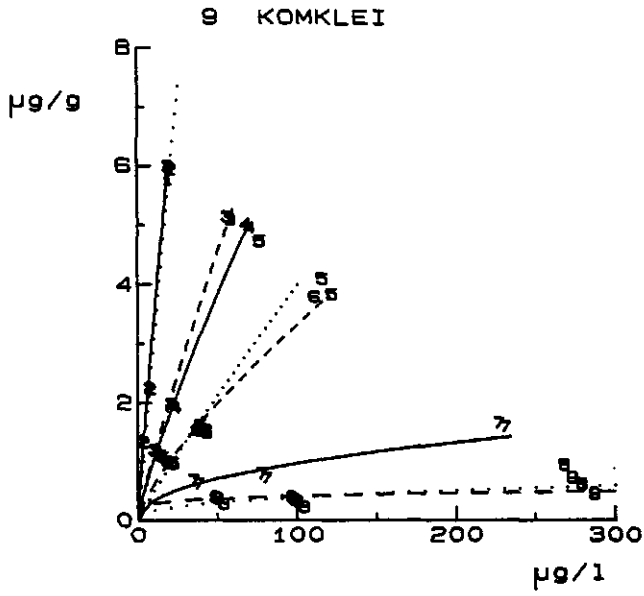


Fig. 9c Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend met vrije k en 1/n

proef, lijntype : ——— 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9



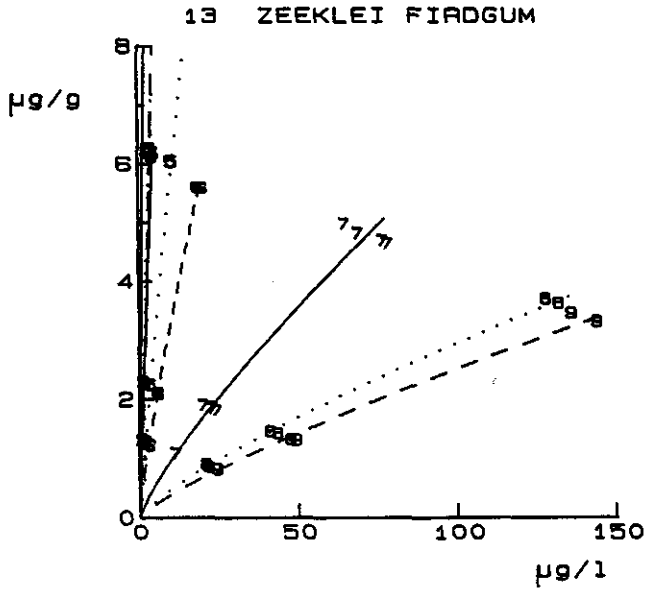


Fig. 10a Verband tussen Ca-activiteit en k1, gecorrigeerd voor Cd-activiteit, fractie Cd^{2+} en pH

Cl-complexering berekend volgens Hahne-Kroontje

——— lijn per grond berekend --- met gemiddelde helling

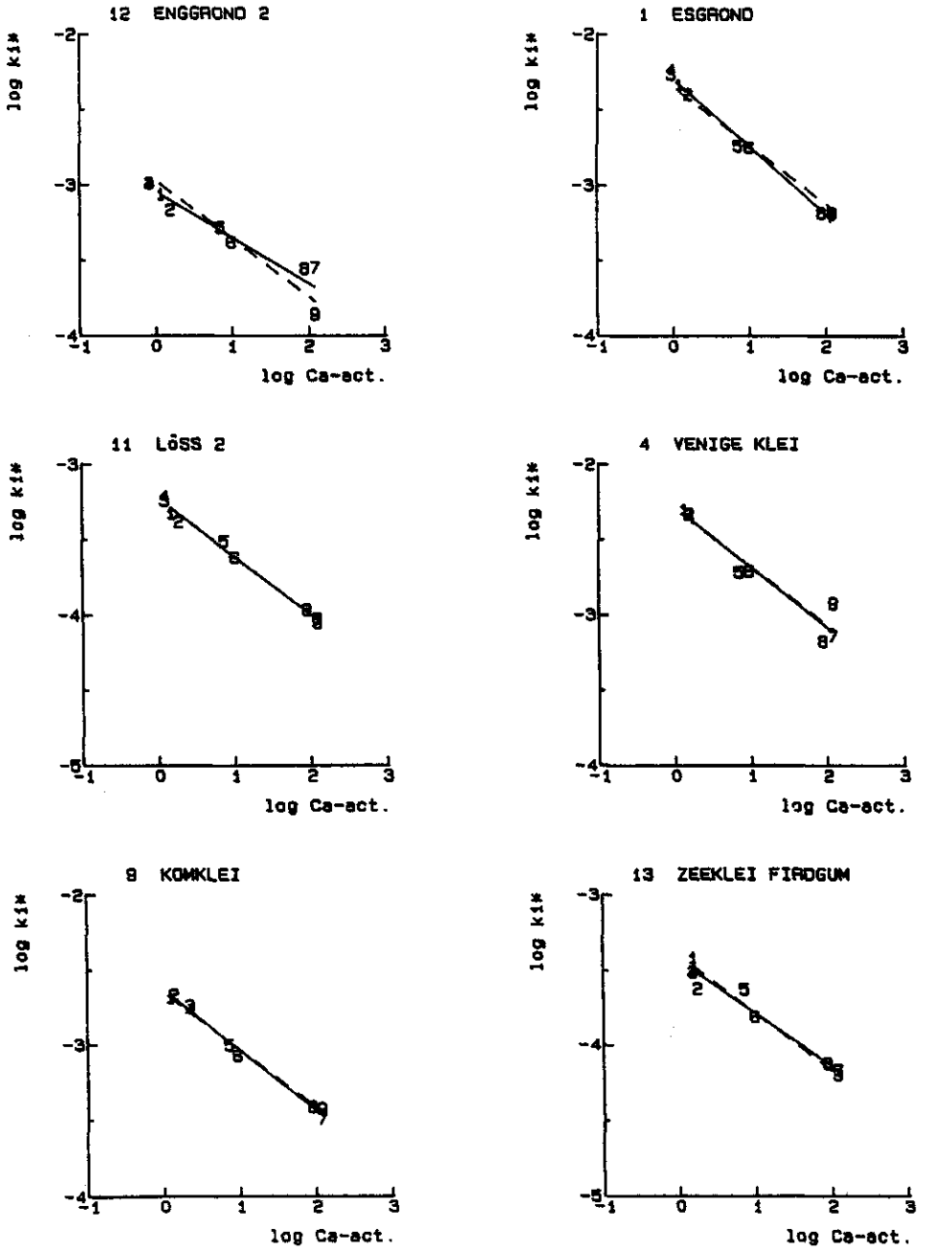
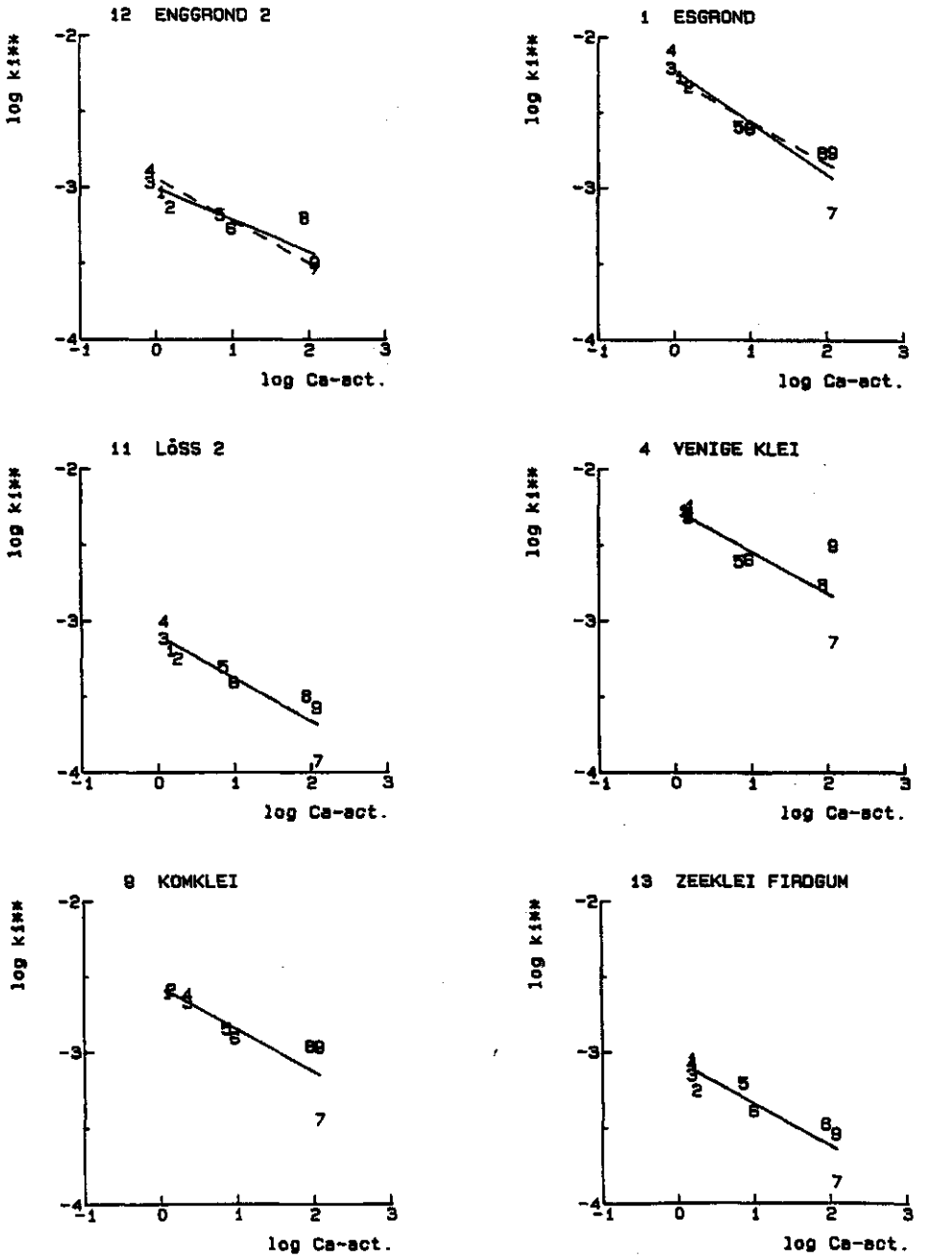


Fig. 10b Verband tussen Ca-activiteit en k1, gecorrigeerd voor Cd-activiteit, fractie Cd^{2+} en pH

Cl-complexering berekend volgens van der Weyden

—— lijn per grond berekend --- met gemiddelde helling



gezamenlijk, waarmee een gemiddelde helling berekend kan worden.
Voor elke grond werd ook een lijn berekend met de gemiddelde helling; deze is gestippeld weergegeven. Het blijkt dat voor de meeste gronden deze stippellijn weinig afwijkt van de getrokken lijn.
Uit de figuren 10a en 10b blijkt dat het rechtlijnige verband voor log k1** veel slechter is dan voor log k1*.
Dit blijkt ook uit tabel 4.21, waarin de berekende correlatiecoëfficiënten voor de lijnen zijn weergegeven; deze is voor k1* gemiddeld over de zes gronden 0.9816, voor k1** 0.8836 .
In de tabel zijn verder de berekende hellingen van de lijnen vermeld.

Tabel 4.21 Correlatiecoëfficiënten en hellingen voor een lineair verband tussen log (Ca) en log k1* of log k1**

	k1*		k1**	
grond	corr.c.	helling	corr.c.	helling
12	0.9543	- 0.304	0.8953	- 0.212
1	0.9966	- 0.446	0.9318	- 0.345
11	0.9949	- 0.385	0.9008	- 0.285
4	0.9684	- 0.398	0.8161	- 0.274
9	0.9959	- 0.404	0.8622	- 0.281
13	0.9796	- 0.356	0.8954	- 0.274
gemiddeld	0.9816	- 0.382	0.8836	- 0.279

Uit figuur 10b en de gemiddelde correlatiecoëfficiënten in tabel 4.21 blijkt dat het gebruik van k1**, dus het gebruiken van de K^0-waarden volgens van der Weyden, leidt tot een weinig fraai verband tussen k1 en de Ca-activiteit : de invloed van de vorming van CdCl-complexen lijkt te worden overschat.

Een rechtlijnig verband tussen log k1* en log (Ca) betekent dat er een verband bestaat tussen k1* en de Ca-activiteit van de vorm :

$$k1^* = K * (Ca)^h \qquad (55)$$

K is berekend uit het intercept van de lijnen in fig 10a; h is de helling van de lijnen (zie tabel 4.21).

De algemene adsorptie-vergelijking waarin rekening gehouden wordt met de Ca-activiteit, pH, ionsterkte en complexvorming is weergegeven in vgl. (56), (57) en (58) :

$$q = K * 10^{b * pH} * (Ca)^h * (f * F)^{1/n} * c^{1/n} \qquad (56)$$

of :

$$q = K * 10^{b * pH} * (Ca)^h * (Cd)^{1/n} \qquad (57)$$

of :

$$q = K * (H)^{-b} * (Ca)^h * (Cd)^{1/n} \qquad (58)$$

waarin : c = totale Cd-concentratie in oplossing
(Cd) = activiteit van het vrije Cd^{2+}-ion
(H) = activiteit van het H^+-ion

De waarden van de Ca-parameter h werden na berekening van k1*, dus via een omweg bepaald, wat niet de optimale waarden oplevert.
De waarden van K, 1/n en h werden tevens bepaald door de meetpunten van alle negen proeven in één regressieberekening te betrekken.
Dit werd gedaan door in vergelijking (5) uit par. 4.2 :

$$t - g * q - c * v = 0$$

voor q de rechterterm uit (56) te substitueren, en voor alle meetpunten de waarden voor t, g, c, v, pH, (Ca), f en F in te vullen.
Voor b, de pH-parameter, werd de waarde genomen uit tabel 4.17 (par. 4.2.7). In theorie is het ook mogelijk om deze parameter eveneens via de regressie te bepalen; de variatie in de pH was echter wel significant maar relatief klein (zie tabel B4, bijlage 3).

In tabel 4.22 staan de uitkomsten van deze regressieberekening : de waarden van K, 1/n en h en de (aangenomen) waarden voor b. Na de berekening van deze parameters werd voor alle meetpunten de 'relatieve modelfout' berekend (zie par. 4.1).
Het gemiddelde van deze 'relatieve modelfout' voor alle meetpunten is een indicatie voor de juistheid van het uitgebreide Freundlich model. Deze gemiddelden (A) zijn voor alle gronden opgenomen in tabel 4.22
Ter vergelijking zijn onder A(vdW.) de waarden van A opgenomen welke werden verkregen na het berekenen van de Cl-complexering volgens van der Weyden.

Tabel 4.22 Parameters uit de uitgebreide Freundlich-vergelijking (57) met de gemiddelde relatieve meetfout voor alle modelpunten berekening Cl-complexering volgens Hahne-Kroontje [1]

grond	K	1/n	h	b	A	A(vdW.)
12	0.817	0.7361	- 0.3052	0.4519	3.9	4.8
1	6.894	0.8262	- 0.4912	0.3884	2.2	4.7
11	0.846	0.7829	- 0.3679	0.5131	5.9	13.9
4	27.18	0.8862	- 0.4689	0.4507	4.1	5.0
9	10.29	0.8622	- 0.4291	0.4315	6.5	7.1
13	0.919	0.8254	- 0.4049	0.5248	5.7	26.7
gemiddeld			- 0.4112		4.7	10.4

1 De eenheden van de variabelen waarvoor bovenstaande waarden gelden zijn : q : Mol/g (Cd) : Mol/l (H) : Mol/l (Ca) : Mol/l

---

Uit een vergelijking van de waarden van A en A(vdW.) uit bovenstaande tabel blijkt dat het berekenen van de Cl-complexering volgens van der Weyden inderdaad leidt tot een slechter resultaat bij de regressie.

De waarden van q uit fig. 9 zijn in fig. 11 opnieuw uitgezet, als functie van de 'vrije Cd-activiteit'; de lijnen werden aan de hand van tabel 4.22 met behulp van vgl. (57) berekend.

Uit de lage gemiddelde waarde van A voor de 6 gronden (4.7 %) blijkt dat het mogelijk is om met de uitgebreide Freundlich-vergelijking (56) over een groot traject van ionsterkte (0.0065-0.65 Mol/l), chloride- (1-108 mMol/l) en calciumconcentratie (1.5-217 mMol/l) het vastleggingsgedrag van cadmium met een vrij grote nauwkeurigheid te voorspellen.
Dit geeft de mogelijkheid om op grond van een beperkt aantal experimenten onder bekende omstandigheden (pH, ionsterkte, Cl- en Ca-concentratie) een schatting te maken van de vastlegging onder geheel andere omstandigheden.
Voor de waarden van de pH-parameter (b) en de Ca-parameter (h) kunnen de gemiddelden genomen worden van de waarden zoals die voor de twaalf respectievelijk zes gronden gevonden werden : -0.48 en 0.41.

Uit een combinatie van de eenvoudige Freundlich-vergelijking :

$$q = k * c^{1/n}$$

en de uitgebreide vergelijking (56) volgt :

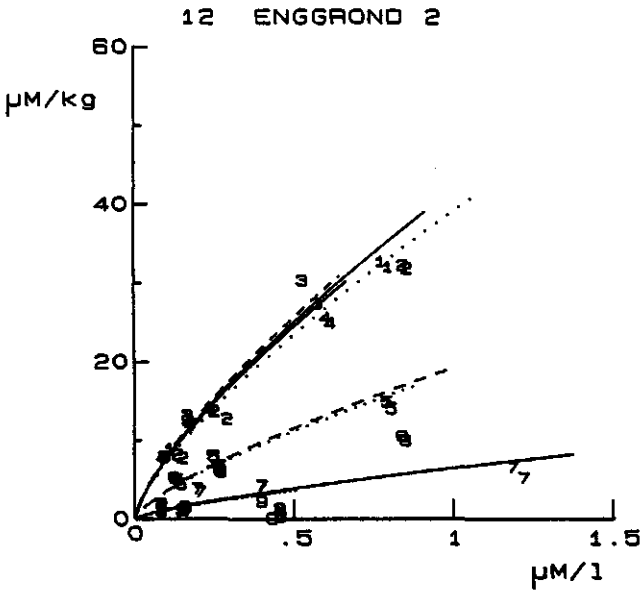
$$K = \frac{k}{10^{b * pH} * (Ca)^{h} * (f * F)^{1/n}} \qquad (59)$$

waarbij opgemerkt moet worden dat c en q in dit geval de dimensie uMol/l en uMol/kg hebben, en k dientengevolge l/kg.
Uit (59) volgt dat K uit een waarde van k berekend kan worden, als de overige variabelen uit de vergelijking bekend zijn.
In par. 4.1.1 werden een aantal vergelijkingen afgeleid waarmee de waarden van k en 1/n voor de referentie situatie voorspeld kunnen worden op grond van de bodemkenmerken. In tabel 4.3a werden de waarden opgenomen van de op deze wijze voorspelde waarden van k en 1/n. Voor de gronden 1 en 9 werden waarden van K berekend volgens (59) met deze voorspelde waarden van k en 1/n, de waarden van f * F en

Fig. 11a Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend volgens $q = K * 10^{b*pH} * (Ca)^{h} * (Cd)^{1/n}$

proef, lijntype : —— 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9



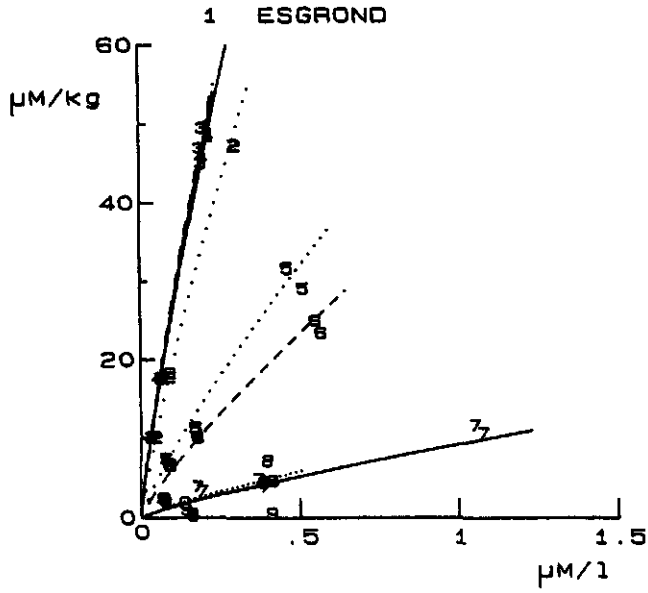
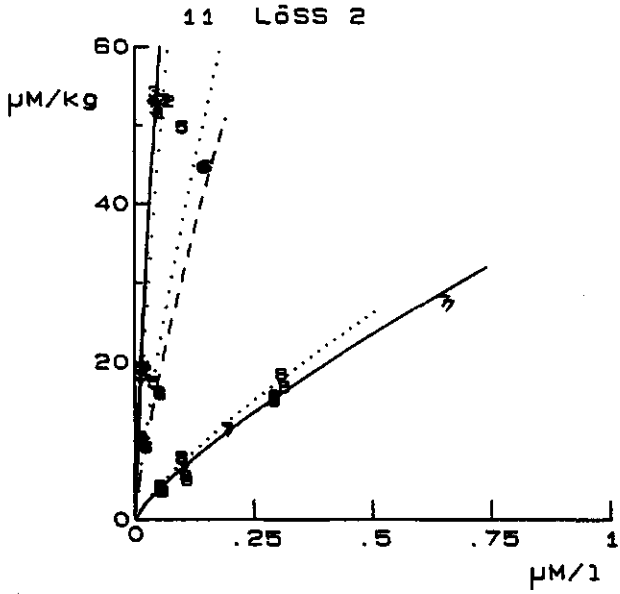


Fig. 11b Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend volgens $q = K * 10^{b*pH} * (Ca)^{h} * (Cd)^{1/n}$

proef, lijntype : ——— 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9



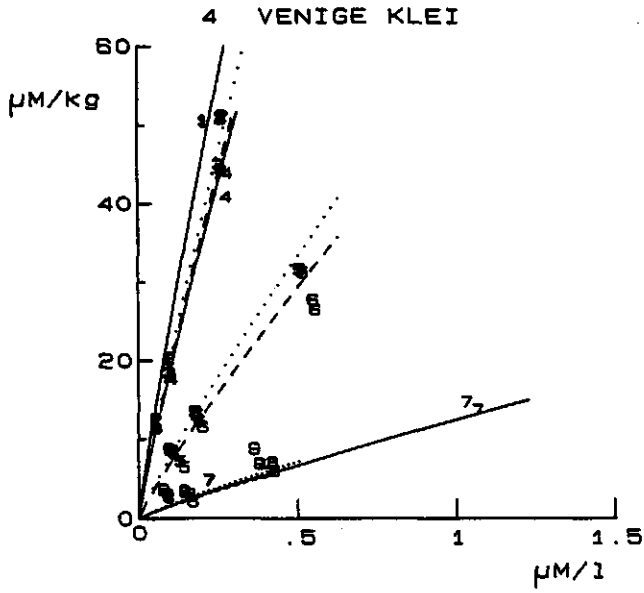
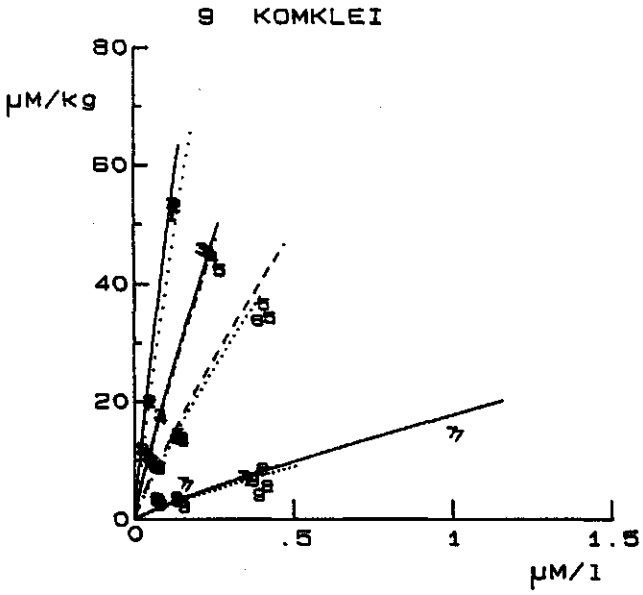
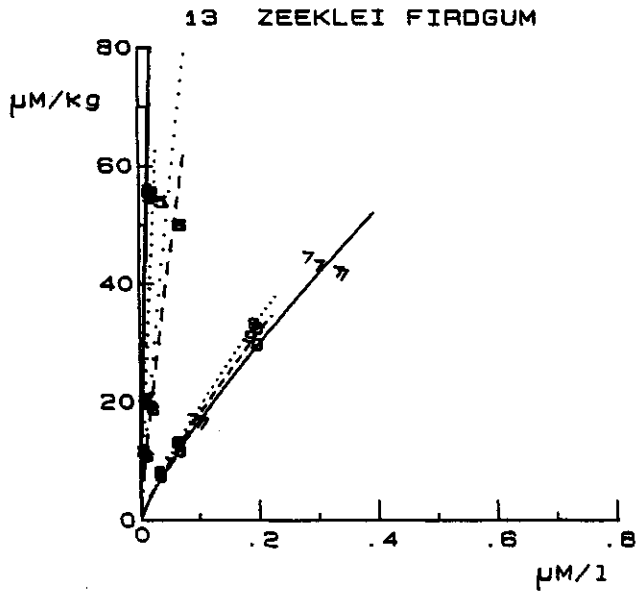


Fig. 11c Isothermen bij verschillende ionsterkte, calcium- en chlorideconcentraties

berekend volgens $q = K * 10^{b*pH} * (Ca)^{h} * (Cd)^{1/n}$

proef, lijntype : ____ 1, 4, 7 ... 2, 5, 8 --- 3, 6, 9





(Ca) voor de RS, en de gemeten pH in de evenwichtsoplossing in de RS voor deze gronden (zie tabel B2).
De voorspelde waarde van k moet omgerekend worden van gram naar Mol en van gram grond naar kg volgens :

$$k\ (Mol) = 112^{(1/n - 1)} * 1000 * k\ (gram) \qquad (60)$$

Voor de waarden van h en b uit (59) werden zowel de waarden uit tabel 4.22 gebruikt als de genoemde gemiddelde waarden van deze parameters voor alle gronden (resp. 0.41 en -0.48).

De bruikbaarheid van de op deze wijze berekende K werd getoetst door de waarde te bepalen van A (de gemiddelde relatieve modelfout voor alle meetpunten) voor de 9 in deze paragraaf behandelde proeven.
In tabel 4.23 staan de waarden van de hierbij gebruikte parameters uit (59) en de berekende waarde van K, en de gevonden waarden van A.

Tabel 4.23 Relatieve modelfout bij gebruik van op grond van bodemkenmerken berekende waarden van K, bij gebruik van optimale (opt.) of gemiddelde (gem.) waarden van h en b

grond	1		9	
	opt.	gem.	opt.	gem.
k	0.2749	0.2749	0.4467	0.4467
1/n	0.8209	0.8209	0.8981	0.8981
pH	4.92	4.92	5.64	5.64
(Ca)	1.071	1.071	1.071	1.071
f * F	0.698	0.698	0.698	0.698
h	- 0.4912	- 0.48	- 0.4291	- 0.48
b	0.3884	0.41	0.4315	0.41
K	2.014	1.575	1.447	1.920
A	5.3	5.4	7.2	6.3

eenheden k : l/g pH : -log(Mol/l) (Ca) : mMol/l

Uit de waarden van A blijkt dat het gebruik van een op grond van de bodemkenmerken berekende K bij deze twee gronden slechts weinig grotere waarden van A oplevert dan een gewone regressieprocedure (zie ook tabel 4.22); het gebruiken van de gemiddelde waarden voor h en b heeft geen negatieve invloed op dit resultaat.

Dit maakt het mogelijk om voor een niet onderzochte grond het adsorptiegedrag van Cd ruwweg te voorspellen voor zeer uiteenlopende milieuomstandigheden m.b.v. (56). Hiertoe kunnen dan de gemiddelde waarden van de parameters h en b genomen worden, en kunnen K en 1/n worden geschat op grond van de bodemeigenschappen zoals hierboven aangegeven.

5 Rekenmodel voor de simulatie van cadmiumtransport in de bodem

Om op basis van de uitgevoerde schudproeven te kunnen voorspellen wat het gedrag zal zijn van cadmium in een veldsituatie werd een rekenmodel ontwikkeld waarmee de verplaatsing van Cd in een grondkolom kan worden gesimuleerd.
Als basis voor het model diende een bestaand model uit de litteratuur (Frissel et al, 1.111,112).
Een aantal veranderingen die werden aangebracht zijn de volgende :

- afhankelijk van het in de schudproeven gevonden verband tussen het gehalte in de vaste fase (q) en de concentratie in oplossing (c) kan een lineair, een Freundlich of een Langmuir verband in het model gebruikt worden.
- wanneer het verband tussen de parameters uit de adsorptie-isotherm en de pH bekend is dan kan voor een variatie van de pH in de kolom tijdens de percolatie gecorrigeerd worden;
- het model is zowel bruikbaar voor een (variabele) cadmiumtoediening via de percolatievloeistof als voor een eenmalige toediening bij de aanvang van de percolatie.

Het programma werd geschreven in de computertaal CSMP, met als integratiemethode : Milne; de tekst van het programma is in bijlage 4a opgenomen.

5.1 Opbouw van het model

Het principe van het model is als volgt :
De grondkolom (met lengte : L, cm), waarvoor de berekening wordt uitgevoerd, wordt verdeeld in N compartimenten, met een dikte DX (= L/N), en een oppervlakte van 1 cm^2. De in het programma gebruikte variabelen zijn hierdoor automatisch uitgedrukt in hoeveelheden per cm^2; de op de gesimuleerde situatie betrekking hebbende parameters (zoals de percolatiesnelheid WFU, $cm^3/cm^2/h$) moeten echter wel in eenheden per cm^2 opgegeven worden.
Voor elk compartiment wordt een massabalans bijgehouden, zodat op elk moment afgelezen kan worden welke totale hoeveelheid Cd (T, ug) in het

compartiment aanwezig is. Deze totale hoeveelheid bepaalt de concentratie in oplossing (C, ug/cm^3), via het opgegeven verband tussen C en Q (ug/g). De berekening van T en C gebeurt in het model respectievelijk in de subroutines FINDT en FINDC.
Het transport van cadmium kan met de volgende vergelijking beschreven worden (Bolt, 1.126) :

$$j_k = J^V * c_k + j_k^D$$

waarin j_k = totaal massatransport, ug/cm^2/h; J^V = vochttransport (in model WFU, cm^3/cm^2/h); c_k = concentratie in oplossing, ug/cm^3 en j_k^D = autonoom massatransport t.g.v. diffusie en dispersie.
De termen $J^V * c_k$ en j_k^D worden in respectievelijk par. 5.1.4 en 5.1.5 verder uitgewerkt.
De waarden van WFUF en C bepalen dus welke hoeveelheid Cd via het vochttransport (in dit model uitsluitend in neerwaardse richting), uit een compartiment verdwijnt (FD = flux downwards, ug/cm^2/h).
De waarden van C in het boven- en onderliggende compartiment bepalen of en in welke richting er diffusie plaatsvindt (DU of DD = diffusion upwards or downwards, ug/cm^2/h).
De totale waarden van FD, DU en DD tot een tijdstip X worden voor alle compartimenten via integratieroutines bijgehouden (resp. IFD, IDU en IDD, ug/cm^2). Dit gebeurt tevens voor de totale additie via de percolatievloeistof (IADD, ug).

5.1.1 Berekening van de totale hoeveelheid Cd in een compartiment

In de subroutine FINDT worden voor het compartiment K (waarbij K varieert van 1 tot N) de waarden van de totale hoeveelheden in- en uitgegaan cadmium (resp. TIN en TOUT) tot tijdstip X berekend als :

TIN = IFD(K-1) + IDD(K-1) + IDU(K+1) ug/cm^2
TOUT = IFD(K) + IDD(K) + IDU(K) ug/cm^2

de totale hoeveelheid op het moment X in dit compartiment is dan :

$$T = T0(K) + AREA * (TIN - TOUT)$$

waarin : T0 = de initieel in compartiment K aanwezige hoeveelheid Cd

Voor het eerste compartiment geldt :

$$TIN = IADD + IDU(2)$$

waarin : IADD = de in totaal via de percolatievloeistof toegediende hoeveelheid cadmium

aangezien naar dit compartiment geen massastroming of diffusie uit een bovenliggend compartiment mogelijk is; naar het laatste (N^e) compartiment kan geen opwaardse diffusie vanuit een onderliggend compartiment plaatsvinden, en geldt :

$$TIN = IFD(N-1) + IDD(N-1)$$

5.1.2 Berekening van de concentratie in oplossing

In de subroutine FINDC wordt C berekend met behulp van de totale hoeveelheid Cd (T), de in een compartiment aanwezige hoeveelheid grond (G) en idem vloeistof (V), en het opgegeven verband tussen C en Q. De waarden van G en V worden berekend met behulp van het volume van het compartiment (VOLCOM, cm^3), het vochtgehalte (TETA, cm^3/cm^3) en de bulkdichtheid van de kolom (BD, g/cm^3), volgens :

$$VOLCOM = AREA * DX$$
$$G = VOLCOM * BD$$
$$V = VOLCOM * TETA$$

waarin : AREA = oppervlakte van een compartiment (1 cm^2)
DX = dikte van een compartiment (cm)

De waarde van C wordt gevonden door het nulpunt te berekenen van (in het geval van een Freundlich-verband tussen Q en C) de vergelijking :

$$G * A * C0^{B} + V * C0 - T(K) = 0$$

waarin : A,B = parameters uit de Freundlich-vergelijking (resp. k en 1/n)

C0 = de berekende waarde van C

T(K) = totale hoeveelheid Cd in het compartiment waarvoor C wordt berekend

De berekening van het nulpunt van bovenstaande functie gebeurt m.b.v. de Newton-Raphson iteratie procedure; als beginschatting wordt de laatstberekende waarde van C(K) gebruikt.
De keuze voor een lineair, Freundlich of Langmuir verband tussen C en Q wordt gedaan door de parameter CURVE respectievelijk de waarde 1, 2 of 3 te geven.

5.1.3 Correctie voor verandering van de pH tijdens de percolatie

Wanneer het verband tussen de Freundlich-parameter k en de pH bekend is dan kan, wanneer de pH tijdens de percolatie afwijkt van de pH uit de schudexperimenten, de waarde van k hiervoor gecorrigeerd worden volgens de in par. 4.2.7 afgeleide vergelijking (51) :

$$A = A0 * 10^{A1 * (PH - PH0)}$$

waarin : A = voor de pH gecorrigeerde waarde van k

A0,PH0 = waarden van k en pH in referentie situatie

PH = waarde van pH tijdens de percolatie

A1 = parameter voor verband tussen pH en k (b in tabel 4.17, par. 4.2.7)

De voor de pH gecorrigeerde waarde van k werd bij de berekening van C gebruikt.
De invloed van een verandering van de pH op de vastlegging van cadmium blijkt uit het volgende rekenvoorbeeld, waarin de verandering van de distributiecoëfficiënt R_d (q/c, l/g) werd berekend bij een verlaging van de pH.
Voor de lössgrond werd de verandering van R_d met de pH, $d(R_d)$, uitgedrukt in % van de R_d bij de hogere pH.

Bij de berekening werden de waarden van de parameters uit bijlage 4b gebruikt. Voor c werd een waarde van 100 ug/l genomen.
Bij een verlaging van de pH van 4.1 naar 4.0 blijkt R_d volgens bovenstaande vergelijking af te nemen van 539 naar 471, en is de relatieve afname van R_d :

$$\frac{d(R_d)}{R_d(4.1)} = \frac{539 - 471}{539} * 100\ \% = 12.5\ \%$$

Een fundamenteel probleem is dat de pH in de kolom tijdens de percolatie niet gemeten werd, en dus niet bekend is. Alleen de pH van het effluent werd gemeten, en deze is niet meer dan een indicatie voor de pH binnen de kolom.
Een stijging van de pH van het effluent tijdens de percolatie betekent vermoedelijk dat de pH in de kolom eveneens stijgt; of deze stijging hoger dan wel lager ligt is de vraag. Ook kan er binnen de kolom een (onbekend) pH-verloop met de diepte optreden.
Bij de simulatie werd gerekend met de pH van het effluent, als zijnde de pH binnen de gehele kolom.

5.1.4 Berekening van de massastroming

De massastroming, of convectief transport, FLOW ($ug/cm^2/h$) wordt berekend m.b.v. de percolatiesnelheid WFU ($cm^3/cm^2/h$) en de concentratie in het verplaatste vloeistoflaagje C(x) (ug/cm^3) volgens :

$$FLOW = WFU * C(x)$$

C(x) uit deze vergelijking wordt berekend m.b.v. de waarde van C in compartiment I (= C(I)), en van C in het onderliggende compartiment I+1 (= C(I+1)), zodat bovenstaande vergelijking verandert in :

$$FLOW = WFU * 0.5 * \{ (C(I)+C(I+1)) + RTWL * (C(I)-C(I+1)) \}$$

$$\text{waarin : } RTWL = \frac{WFU * DELT}{TETA} * \frac{1}{DX}$$

= relative thickness of waterlayer

DELT = tijdsinterval waarmee de simulatie wordt uitgevoerd

De waarde van FLOW voor het laatste (N^e) compartiment wordt als volgt berekend :

$$FLOW = WFU * 0.5 * \{ (3*C(N)-C(N-1)) + RTWL * (C(N-1)-C(N)) \}$$

De betekenis van RTWL blijkt uit figuur 12, waarin een schematische voorstelling wordt gegeven van de compartimenten en het cadmiumtransport daartussen.

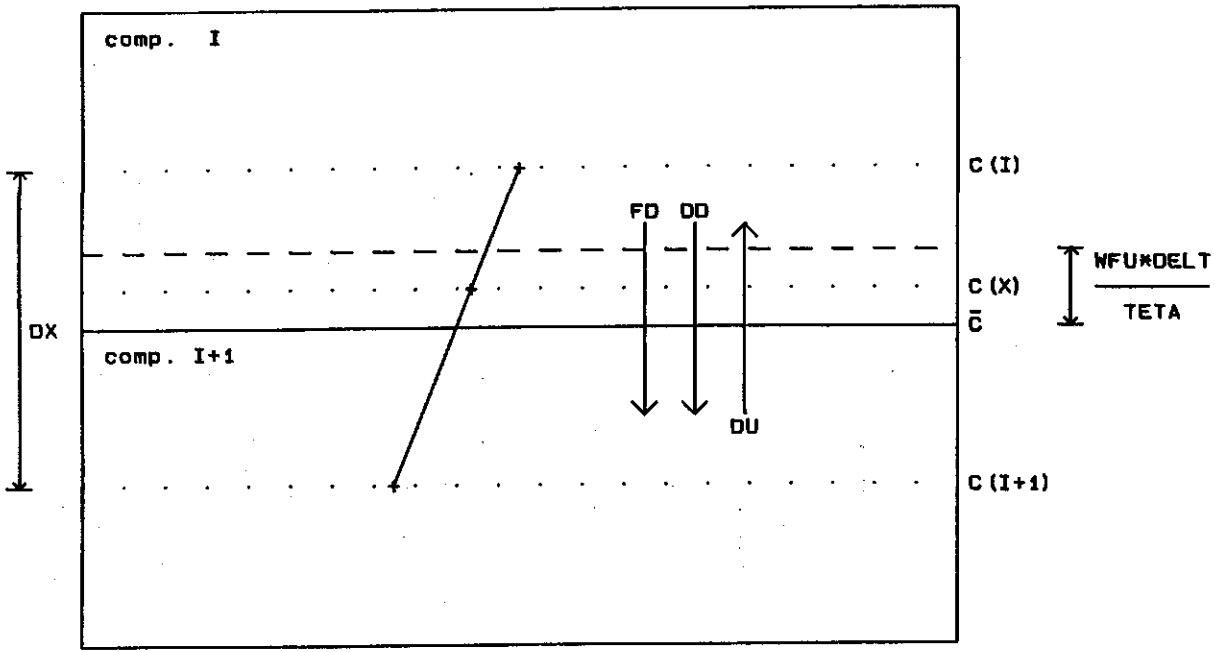
De factor WFU * DELT staat voor de dikte van het in het tijdsinterval DELT verplaatste vloeistoflaagje ($cm^3/cm^2/h$ * h = cm).

Rekening houdend met het vochtgehalte TETA van het compartiment, is de dikte TWL van de laag grond van waaruit het vocht verplaatst wordt : WFU * DELT / TETA ; doordat TETA kleiner is dan 1 is de laatstgenoemde factor groter dan de eerdergenoemde.

De verhouding RTWL tussen TWL en DX, de dikte van het compartiment, bepaalt de gemiddelde concentratie in oplossing binnen het verplaatste vloeistoflaagje (C(X)); deze ligt tussen C(I) en C(I+1), de gemiddelde concentratie in respectievelijk compartiment I en I+1.

Wanneer RTWL gelijk is aan 1, wat betekent dat alle vloeistof in het tijdsinterval uit het compartiment verplaatst wordt, dan is C(X) ge-

Fig. 12 Schematische voorstelling van compartimenten in transportmodel



lijk aan C(I); naarmate RTWL kleiner wordt nadert C(X) naar het gemiddelde C van C(I) en C(I+1).
Wanneer C(I+1) groter is dan C(I), wat kan voorkomen wanneer uitspoeling van Cd gesimuleerd wordt, en er een scherpe concentratiegradiënt bestaat, dan is het mogelijk dat de berekende waarde van de hoeveelheid uit een compartiment getransporteerd cadmium groter is dan de aanwezige hoeveelheid.
Dit wordt getoetst door AREA * FLOW * DELT (cm^2 * $ug/cm^2/h$ * h = ug) te vergelijken met T(I), de totale hoeveelheid Cd in compartiment I vóór de massastroming. Wanneer genoemde factor groter is dan T(I) dan wordt FLOW gelijkgesteld aan T(I)/(AREA*DELT), om te voorkomen dat er negatieve waarden ontstaan voor T(I).

5.1.5 Berekening van diffusie en dispersie

Diffusie en dispersie tussen de compartimenten I en I+1 worden berekend met behulp van de 'apparent diffusion coefficient' DA :

DA = TETA * GAM * D + DISP * WFU

waarin :	GAM =	labyrinth factor	0.25	
	D =	diffusiecoëfficiënt	0.0018	cm^2/h
	DISP =	dispersie-afstand	0.5	cm

Het massatransport door diffusie en dispersie DIFF ($ug/cm^2/h$) wordt berekend als DIFF = DA * dC/dX, waarin dC/dX het concentratieverloop met de diepte voorstelt; in het model :

$$DIFF = DA * \frac{C1 - C2}{DX}$$

waarin : C1,C2 = respectievelijk C(I) en C(I+1)

In het geval dat C(I) groter is dan C(I+1) dan vindt de diffusie in neerwaardse richting plaats en is DD(I) (diffusion downwards uit compartiment I) gelijk aan DIFF; als daarentegen C(I) kleiner is dan C(I+1) dan is DU(I+1) (diffusion upwards) gelijk aan de absolute waar-

de van DIFF.
Tengevolge van de massastroming FD verandert de grootte van T(I) en van T(I+1), en daarmee van C(I) en C(I+1). De waarde van FD wordt in het model berekend vóór DD of DU, terwijl de processen gelijktijdig plaatsvinden.
Voor de veranderingen in C tengevolge van FD wordt in het model gecorrigeerd door voor C(I) het gemiddelde te nemen van de waarden voor en na de massastroming : C1, en idem voor C(I+1) : C2.

De neerwaardse diffusie uit het laatste compartiment (DD(N)) wordt gelijkgesteld aan DD uit het voorlaatste compartiment.
Evenals bij de massastroming wordt na de berekening van DIFF nagegaan of AREA * DIFF * DELT groter is dan de totale hoeveelheid in het compartiment; in dat geval wordt DIFF gelijkgesteld aan T(I)/(AREA*DELT).

5.1.6 Concentratie in het effluent en massabalans

De concentratie in het effluent (CEFF, ng/cm^3, (ppb)) wordt berekend m.b.v. de massastroming en de diffusie uit het laatste compartiment :

$$CEFF = 1000 * \frac{FD(N) + DD(N)}{WFU} = \frac{ng/cm^2/h}{cm^3/cm^2/h} = ng/cm^3$$

De totale hoeveelheid uitgespoeld cadmium bedraagt :

$$TEFF = SURF * (IFD(N)+IDD(N)) = cm^2 * ug/cm^2 = ug$$

Voor de massabalans voor het gehele systeem geldt dat de totale INPUT (= initieel in de grond aanwezig Cd + tot dat moment via de percolatievloeistof toegediend Cd + (eventueel) eenmalig als PULSE opgebracht Cd), gelijk moet zijn aan de OUTPUT (= op dat tijdstip in de grond aanwezig Cd + het uitgespoelde Cd) :

$$INPUT = SURF * (N * G * Q0 + IADD + PULSE)$$
$$OUTPUT = SURF * (T(1) + T(2) + ... + T(N)) + TEFF$$

waarin :	SURF	=	oppervlakte van de kolom	cm^2
	N*G*Q0	=	initieel in gehele kolom aanwezig cadmium	ug/cm^2
	PULSE	=	bij aanvang toegediend cadmium	ug/cm^2

5.2 Uitvoering van de kolomproeven

Het simulatiemodel dat in de voorgaande paragrafen werd beschreven werd in een drietal kolomproeven getest. De hierbij gebruikte gronden waren respectievelijk esgrond (grond 1 in tabel 3.1), enggrond 1 (grond 2) en lössgrond 1 (grond 5).
De voor het model benodigde parameters werden als volgt verkregen :

L (lengte) en DIAM (diameter) van de kolom : door meting
Q0 (initieel Cd gehalte van de grond) : door meting
TETA (vochtgehalte) : totaal vocht in kolom na afloop / volume kolom
BD (bulkdichtheid) : totaal luchtdrooggewicht grond / volume kolom
GAM (labyrinth factor), DISP (dispersie-afstand) en D (diffusiecoëfficiënt) : litteratuurwaarden
A0, B, PH0, A1 (Freundlich parameters + pH referentie situatie + parameters voor verband tussen k en pH) : schudproeven
WFUF (waterflux als functie van de tijd) : weging van eluaat
PHF (pH als functie van de tijd) : meting van pH van eluaat
CINFF (concentratie in influent als functie van de tijd) : instellen
PULSE (eenmalige toediening van cadmium) : instellen

De waarden van bovengenoemde parameters zoals die bij de verschillende simulaties gebruikt werden zijn opgenomen in bijlage 4b, na de tekst van het rekenmodel; de waarden van A0, B, PH0 en a1 komen niet precies overeen met de in de vorige paragrafen genoemde waarden, t.g.v. veranderingen in de regressieprocedure, dit zal echter geen grote gevolgen hebben voor de uitkomsten van de simulatie.

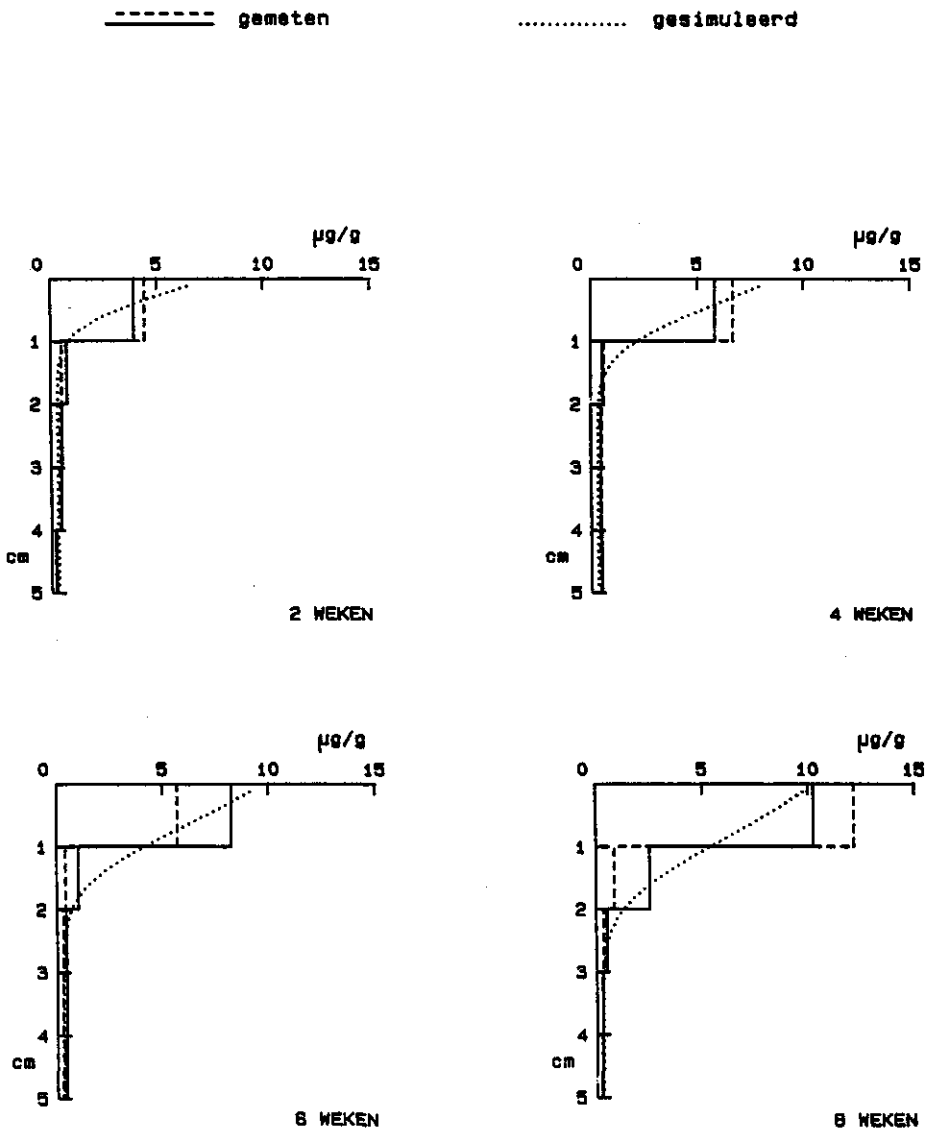
De drie kolomproeven die werden uitgevoerd zullen hierna apart behandeld worden. De technische uitvoering van de proeven werd gedeeltelijk reeds in par. 3.4 besproken.

5.2.1 Proef 1

De eerste proef werd uitgevoerd met esgrond; deze grond bevat 4 % organisch koolstof, en legt Cd vrij sterk vast.
De totale percolatieduur bedroeg 8 weken, waarbij na resp. 2,4,6 en 8 weken 2 van de oorspronkelijke 8 kolommen werden 'geslacht' en het verloop van het Cd-gehalte met de diepte werd bepaald. De pH van het effluent werd, i.t.t. de overige kolomproeven, niet gemeten; de cadmiumconcentratie in het effluent was gemiddeld lager dan 1 ug/l.
De Cd-concentratie in de percolatievloeistof was gedurende de gehele periode 95 ug/l; de percolatiesnelheid varieerde enigzins, evenals bij de andere proeven; gemiddeld was hij 0.11 $cm^3/cm^2/h$, wat overeenkomt met ca. 0.56 maal het poriënvolume van de kolom per etmaal.
Het gemeten verloop van het Cd-gehalte in de kolommen met de diepte is weergegeven in fig. 13. Het gehalte in de grond zoals opgenomen in de figuren betreft de totale hoeveelheid Cd in een laag per gram droge grond; na afloop van de percolatie werd de natte grond gedroogd aan de lucht, waarna het Cd-gehalte werd bepaald. Het Cd dat zich voor het drogen in oplossing bevond (C) wordt hierdoor toegerekend aan het vastgelegde Cd (Q). Door de relatief hoge grond/vloeistof verhouding in de kolommen wordt Q hierdoor met slechts 0.1 tot 0.5 % verhoogd. De weergegeven berekende simulatiewaarde is de totale hoeveelheid Cd in een compartiment per gram grond (in het model aangeduid met TPERG).

De gesimuleerde waarden zijn in de figuren weergegeven met een gestippelde lijn. Deze komen goed overeen met de gevonden waarden, in de zin dat een vrijwel volledige vastlegging in de bovenste 2 cm. voorspeld wordt. De gevonden resultaten na 8 weken wijken echter af van de simulatie : het blijkt dat er nog steeds vastlegging plaatsvindt, terwijl volgens de simulatie de bovenste centimeter van de kolom vrijwel verzadigd is.
Een mogelijke verklaring voor de sterkere vastlegging is dat de pH van de grond tijdens de percolatie hoger was dan in de schudproeven, waardoor meer Cd wordt vastgelegd dan door het simulatiemodel (op grond van de schudproeven) wordt voorspeld; de pH tijdens de percolatie werd echter niet gemeten, zodat deze verklaring niet getoetst kan worden.
Een tweede verklaring kan zijn de aanwezigheid tijdens de schudproeven van oplosbaar organisch materiaal in de grond, wat door complexvorming

Fig. 13 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (esgrond), in duplo, na percolatie gedurende 2, 4, 6 of 8 weken met een 95 µg/l cadmiumoplossing



de vastlegging van cadmium tegengaat; dit materiaal kan door het percoleren uitgespoeld worden, waardoor de vastlegging toeneemt.
Een derde mogelijkheid is dat er bij een veel langere contacttijd (in deze proef 2 maanden) meer cadmium wordt vastgelegd door lange termijn effecten, dan in de schudproeven met een contacttijd van 1 dag.

5.2.2 Proef 2

De tweede proef werd uitgevoerd met enggrond 1 en lössgrond 1. Deze gronden hebben een lage pH KCl (resp. 3.4 en 3.6), en bevatten weinig organische stof. Uit de schudproeven bleek dat aan deze gronden relatief weinig Cd wordt vastgelegd, zodat mogelijk verzadiging zou kunnen optreden tijdens de percolatie.
Voor elke grond werden 4 kolommen ingezet, waarvan er twee na 12 weken en twee na 24 weken werden geslacht. De cadmiumconcentratie in de percolatievloeistof was 100 ug/l, de gemiddelde percolatiesnelheid 0.14 $cm^3/cm^2/h$, wat voor de enggrond overeenkomt met 0.97 en voor de lössgrond met 0.55 maal het poriënvolume per etmaal.

Enggrond

De resultaten voor de enggrond zijn weergegeven in fig. 14. Uit het verloop van het Cd-gehalte met de diepte blijkt dat na 12 weken de grond nog niet verzadigd is. De vastlegging vindt echter wel in de gehele kolom plaats : het initiële Cd-gehalte van 0.17 ug/g is over de gehele diepte verhoogd. Na 24 weken lijken de kolommen verzadigd te raken, wat ook blijkt uit de stijging van het Cd-gehalte in het effluent.
Dit effluentgehalte is voor de 4 kolommen in het onderste deel van de figuur weergegeven, met de gemiddelde waarden van de pH van het effluent (aangeduid met x). In deze pH blijkt al vrij snel een verloop op te treden, van ca. 3.9 naar 4.2, en later naar 4.3 . De gemiddelde pH bij de bepaling van de adsorptie-isotherm was 3.9 .
Aangezien het traject waarbinnen de pH tijdens de percolatie varieerde lager lag dan pH 5, werd voor de waarde van de parameter A1, welke het verband aangeeft tussen de Freundlich parameter k en de pH, een hogere waarde gebruikt dan de in tabel 4.17 vermelde, namelijk 0.6473 . Dit

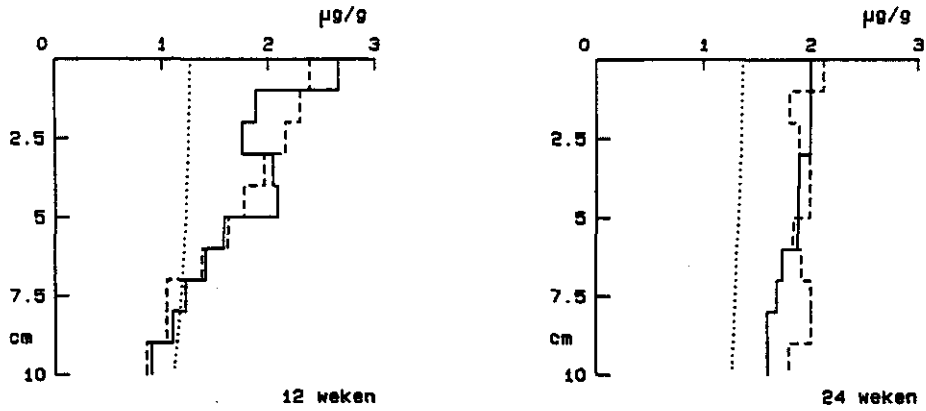
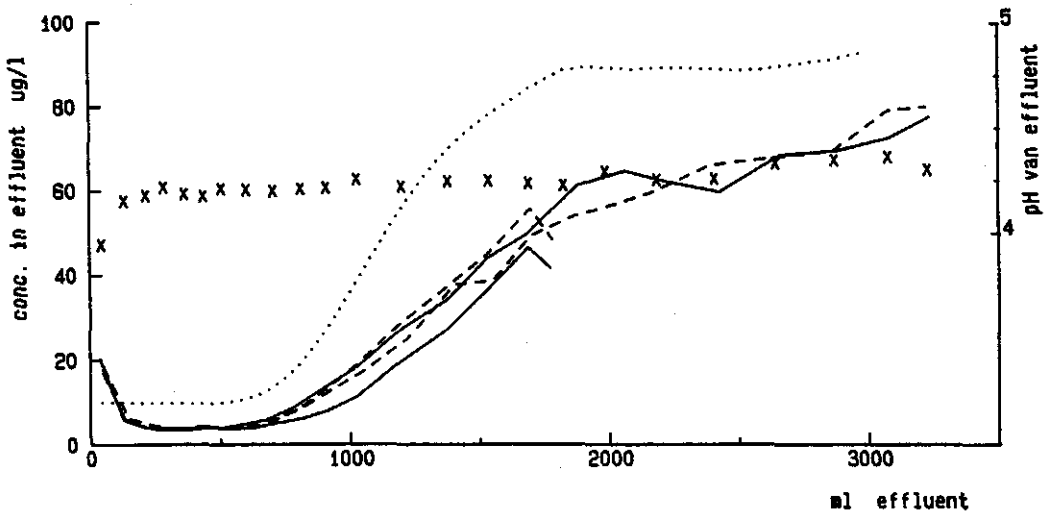


Fig. 14 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (enggrond 1) na percolatie gedurende 12 of 24 weken met een 100 µg/l cadmiumoplossing (boven) en concentratie in effluent (onder)

------ gemeten ..... gesimuleerd x pH effluent



werd gedaan omdat (zoals uit fig. 8a blijkt) de waarde van k in het pH -traject 4 tot 5 sterker toeneemt dan gemiddeld over het pH-traject 4 tot 6; de waarde van A1 uit tabel 4.17 werd over dit traject berekend.

De uitkomsten van de simulatie wijken voor deze grond vrij sterk af van de meetresultaten, in de zin dat er in werkelijkheid meer Cd wordt vastgelegd dan door de simulatie wordt voorspeld.
Bij de simulatie werd een verloop van de pH in de tijd opgegeven (zie hiervoor bijlage 4B, enggrond 1, FUNCTION PHF; deze moet als volgt gelezen worden : van 0 to 3288 uur oplopend van pH 4.21 tot 4.34 en van 3288 uur tot 4032 uur (= einde van percolatie) : pH 4.34.
Als gevolg van dit verloop in de pH neemt het berekende gehalte in de kolom nog in geringe mate toe na 12 weken : de kolom is volgens de simulatie echter vrijwel verzadigd; de concentratie in het effluent is na 12 weken zo goed als gelijk aan de concentratie in de percolatievloeistof (100 ug/l).
Een mogelijke verklaring voor de afwijking tussen simulatie- en meetwaarden is dat het verloop van de pH in de kolom afweek van het verloop in het effluent. Wanneer de werkelijke pH in de kolom hoger was dan in het effluent, dan was de vastlegging groter dan wat met de simulatie werd berekend.
Evenals bij proef 1 kunnen oplosbare organische verbindingen en lange termijn-effecten (de totale duur van de percolatie was 6 maanden) een verklaring vormen voor de gevonden discrepantie tussen de meetwaarden en de uitkomsten van de simulatie.

Lössgrond

De resultaten voor de lössgrond zijn weergegeven in figuur 15.
De kolommen lijken na 12 weken verzadigd te zijn met Cd, m.u.v. de onderste 4 cm. Na 24 weken blijkt dat in het onderste deel van de kolommen nog een vrij sterke vastlegging heeft plaatsgevonden, bovenin de kolom veel minder. Dit is opmerkelijk, aangezien onder normale omstandigheden, dus niet in geval van uitspoeling, het gehalte bovenin de kolom altijd hoger zal zijn dan het gehalte onderin de kolom.
Uit de pH-waarden van het effluent blijkt dat hierin een sterk verloop is opgetreden, van aanvankelijk 4.3 naar 4.9 aan het eind van de percolatie; de gemiddelde pH tijdens de schudproeven was 4.0

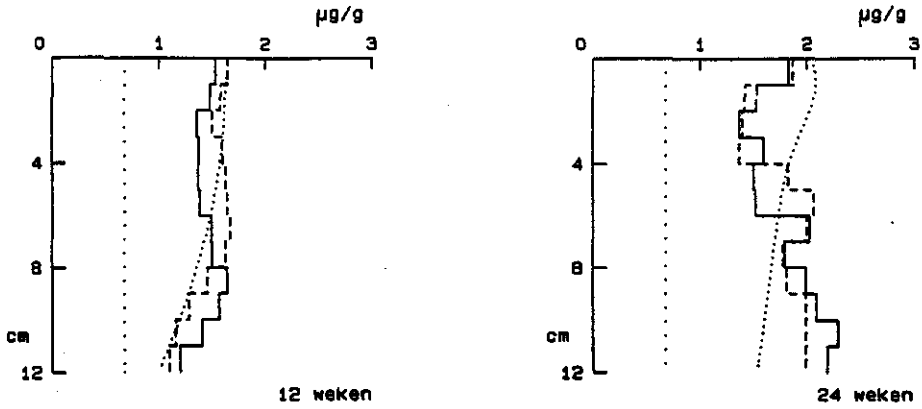
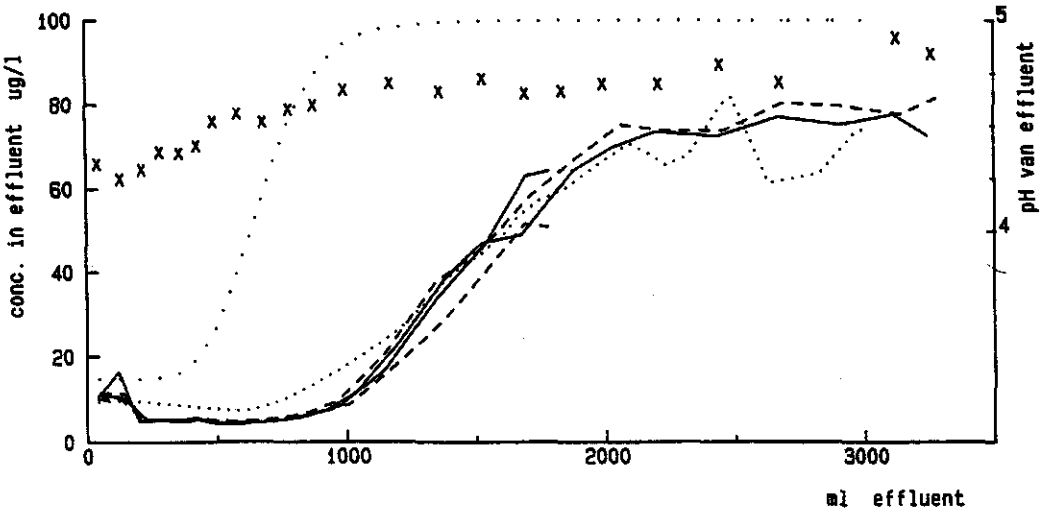


Fig. 15 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (lössgrond 1) na percolatie gedurende 12 of 24 weken met een 100 µg/l cadmiumoplossing (boven) en concentratie in effluent (onder)

------ gemeten ..... gesimuleerd x pH effluent

..... idem bij pH 4.0



Om het belang te illustreren van het bij de simulatie rekening houden met een verloop van de pH werd voor deze grond tweemaal een simulatie uitgevoerd : eenmaal bij de pH van de schudproeven (4.0) en eenmaal waarbij het verloop van de pH van het effluent werd verwerkt.
In fig. 12 werden de uitkomsten van de eerste simulatie weergegeven met een wijd-gestippelde lijn, van de laatste met een nauw-gestippelde lijn.
De simulatie bij pH 4.0 voorspelt al na korte tijd een verzadiging van de kolommen, en een volledige doorbraak van het Cd in het effluent.
In werkelijkheid is er echter geen sprake van een verzadiging op korte termijn; de uitkomsten van de tweede simulatie komen op dit punt goed overeen met de meetresultaten : met name het cadmiumgehalte in het effluent wordt goed voorspeld.
Het gesimuleerde gehalte in de kolommen na 12 weken verschilt weinig van de meetresultaten; het gesimuleerde totale niveau in de kolommen na 24 weken evenmin. Het blijkt echter dat de vastlegging aan het eind van de percolatie vooral onderin de kolom heeft plaatsgevonden, wat verklaard zou kunnen worden door aan te nemen dat de stijging van de pH in de kolom met name onderin de kolom optrad en in mindere mate bovenin.
De sterke stijging van de pH tijdens de percolatie zou veroorzaakt kunnen worden door (plaatselijke) anaërobie in de kolommen, hoewel de proeven niet onder anaërobe omstandigheden werden uitgevoerd.
In het geval van anaërobie zou het NO_3^- uit het influent (aanwezig in een concentratie van 3 mMol/l) omgezet kunnen worden volgens de (samenvattende) reactievergelijking :

$$2\ NO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- \longrightarrow N_2\uparrow + 6\ H_2O$$

Het wegnemen van H^+-ionen uit de oplossing veroorzaakt een stijging van de pH in de kolom. De electronen uit bovenstaande reactie kunnen bijvoorbeeld afkomstig zijn uit organische stof.
Het gevonden verloop van het Cd-gehalte in de kolom na 24 weken kan, wanneer het bovenstaande juist is, verklaard worden uit een sterkere mate van anaërobie onderin de kolom dan bovenin de kolom.

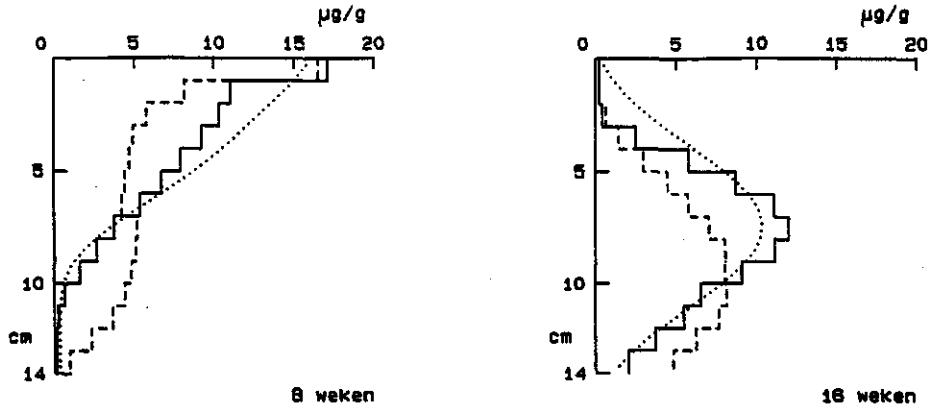
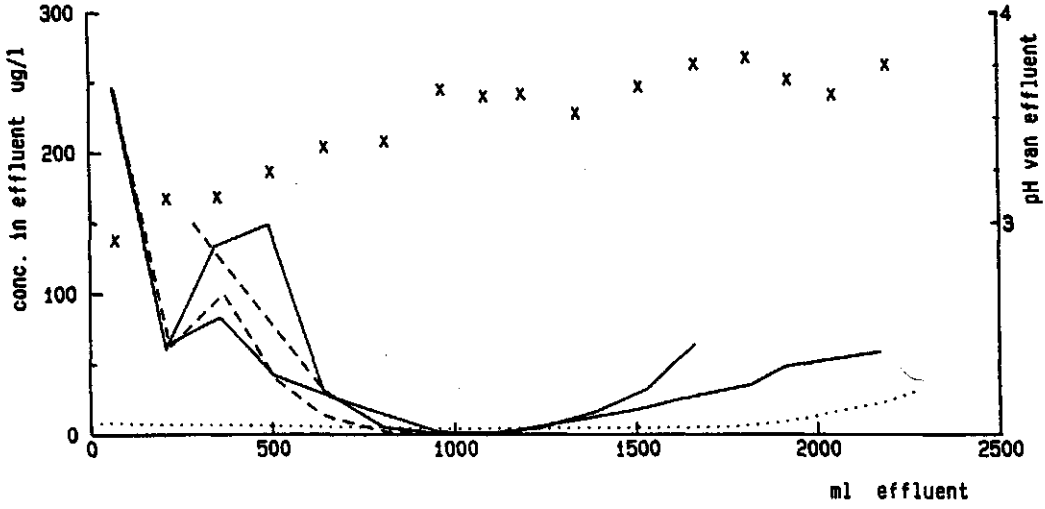


Fig. 16 Gemeten en gesimuleerd verloop van de cadmiumconcentratie in grondkolommen (esgrond) na percolatie gedurende 8 weken met een 500 µg/l cadmiumoplossing gevolgd door 8 weken percoleren met een 0.005 N zoutoplossing (boven) en concentratie in effluent (onder)

----- gemeten ..... gesimuleerd x pH effluent



5.2.3 Proef 3

Om na te gaan of het uitspoelen van eerder toegevoegd Cd eveneens door het simulatiemodel voorspeld kan worden werden vier kolommen met esgrond gedurende 8 weken met een Cd-oplossing gepercoleerd (500 ug/l). Na afloop werden 2 kolommen geslacht om het verloop van het Cd-gehalte met de diepte te bepalen. De andere 2 kolommen werden vervolgens 8 weken gepercoleerd met de zoutoplossing zonder cadmium.
De resultaten na resp. 8 en 16 weken zijn weergegeven in fig. 16.
Opvallend in deze figuur is het vrij grote verschil in het verloop van het Cd-gehalte tussen de duplo-kolommen. Zowel na 8 als na 16 weken blijkt dat in een van beide kolommen de mobiliteit van Cd aanzienlijk groter was dan in de andere, en dat de vastlegging van Cd meer onderin de kolom plaatsvond.
Zoals ook in de andere kolomproeven gevonden werd is de Cd-concentratie in het effluent aanvankelijk vrij hoog, neemt dan af om later (bij verzadiging) weer toe te nemen.
Het feit dat in deze proef de uitspoeling bij de aanvang van de percolatie groot was zou verklaard kunnen worden uit de pH, welke op gemiddeld 2.9 lag (in de schudproeven op 4.9).

De resultaten van de simulatie komen zowel na 8 als na 16 weken goed overeen met een van beide kolommen, althans voorzover het het gehalte in de grond betreft; de sterk verhoogde mobiliteit aan het begin van de percolatie wordt in veel mindere mate voorspeld.

5.2.4 Samenvatting resultaten kolomproeven

De simulatie van de uitgevoerde kolomproeven was gebaseerd op de uitkomsten van schudproeven (RS). Bij de uitvoering van de proeven bleek dat er een vrij grote variatie optrad in de pH van het effluent, en dus vermoedelijk ook in de pH binnen de kolommen.
Hoewel de proeven onder aërobe omstandigheden werden uitgevoerd is anaërobie mogelijk de oorzaak van een pH-verhoging.
Door in het model een correctie toe te passen voor deze afwijkingen in de pH tussen schud- en kolomproeven konden de experimenten in de mees-

te gevallen goed gesimuleerd worden.

Als mogelijke oorzaken van de afwijkingen tussen meet- en simulatiewaarden kunnen genoemd worden :

- het feit dat het werkelijke verloop van de pH binnen de grondkolommen niet bekend is (de pH van het effluent is slechts een ruwe indicatie voor de pH binnen de kolom);
- het optreden van lange termijn-effecten bij de vastlegging, wat inhoudt dat bij een contacttijd van enkele maanden relatief meer cadmium wordt vastgelegd dan bij een contacttijd van 1 dag (de contacttijd tijdens de schudproeven);
- het veranderen van de omstandigheden binnen de kolom na langdurige percolatie, bijvoorbeeld door het uitspoelen van oplosbare organische verbindingen.

Bijlage 1

De bepaling van het cadmiumgehalte in grond- en gewasmonsters en in waterige oplossingen.

De voorbehandeling, organische extractie en uiteindelijke meting van van het cadmiumgehalte verliepen als volgt :

1. voorbehandeling

- gewasmonsters : destructie met behulp van plasma-oven (24 uur); het residue wordt opgenomen in 15 ml 37% HCl + 15 ml bidest (= gedest. demiwater), waarbij nauwelijks neerslagvorming optreedt; vervolgens 1 uur verwarmen op een kokend water-bad, waarbij de kolf geregeld wordt omgeschud; laten afkoelen.
- grondmonsters : 0.5 gram grond wordt met 15 ml bidest en 0.5 ml 37% HCl gedurende 3 uur verwarmd op een kokend water-bad; afkoelen en 14.5 ml 37% HCl toevoegen. Met deze extractiemethode wordt het totaalgehalte aan Cd bepaald m.u.v. de in kristalroosters ingebouwde fractie; voor deze beperking werd gekozen omdat van genoemde fractie wordt aangenomen dat zij niet aan adsorptie-evenwichten meedoet.
- waterige oplossingen : deze worden aangezuurd met gec. HCl tot pH 2 bewaard in potjes van poly-ethyleen om vastlegging aan de wanden te voorkomen; bij de extractie wordt, afhankelijk van het verwachte gehalte, max. 15 ml monster genomen, eventueel aangevuld tot 15 ml met bidest en wordt 15 ml 37% HCl toegevoegd.

2. organische extractie

Na afloop van de voorbehandeling bevindt het Cd zich in oplossing, met een hoeveelheid zouten, waaronder die van zware metalen, die mogelijk bij de uiteindelijke bepaling storen.
Door middel van een liquid-liquid extractie wordt het cadmium voor het grootste deel van deze zout-matrix ontdaan. Het principe van de extractie werd ontleend aan een verslag van het Analytical Methods Committee (1.100). De extractie verloopt als volgt :

Aan de 30 ml Cd-HCl-oplossing wordt 10 ml 0.025 M KI-oplossing toegevoegd; 1 min. schudden; toevoegen 20 ml 2.5 % Amberlite LA2-MIBK-oplossing; 5 min. schudden; fasen laten scheiden; waterfase afzuigen; organische fase filtreren over hydrofoob filter; eventueel verdunnen met 2.5 % Amberlite-MIBK en Cd-gehalte bepalen.

3. meting

Bij de meting van het Cd-gehalte in de organische fase werd een standaardreeks gebruikt, in hetzelfde milieu, met Cd-gehalten van 0, 1.25, 2.5, 5 en 7.5 ug/l.
Monsters zowel als standaardreeks werden voor de meting op de A.A.S. (atomaire absorptie spectrofotometer, vlamloos in grafietoven) in een verhouding 1 : 5 verdund met N-butyl-alcohol, om te voorkomen dat er een aanslag zou ontstaan in de slangetjes van het pompsysteem van de A.A.S.
De (automatische) monstername was 20 ul. De ingestelde tijden en temperaturen in de verschillende fasen waren :

verdampingsfase	30 sec.	150 °C
droogdampfase	45 ,	450 , *
atomisatie	10 ,	2100 ,
nagloeien	3 ,	2500 ,

* tot dec. '81 350 °C

De atomaire absorptie werd gemeten bij 229.2 nm, met een integratietijd van 10 sec. en een zgn. 'gas-stop', wat wil zeggen dat er tijdens de atomisatie-fase geen stikstof door de cuvet gevoerd werd.

Bijlage 2

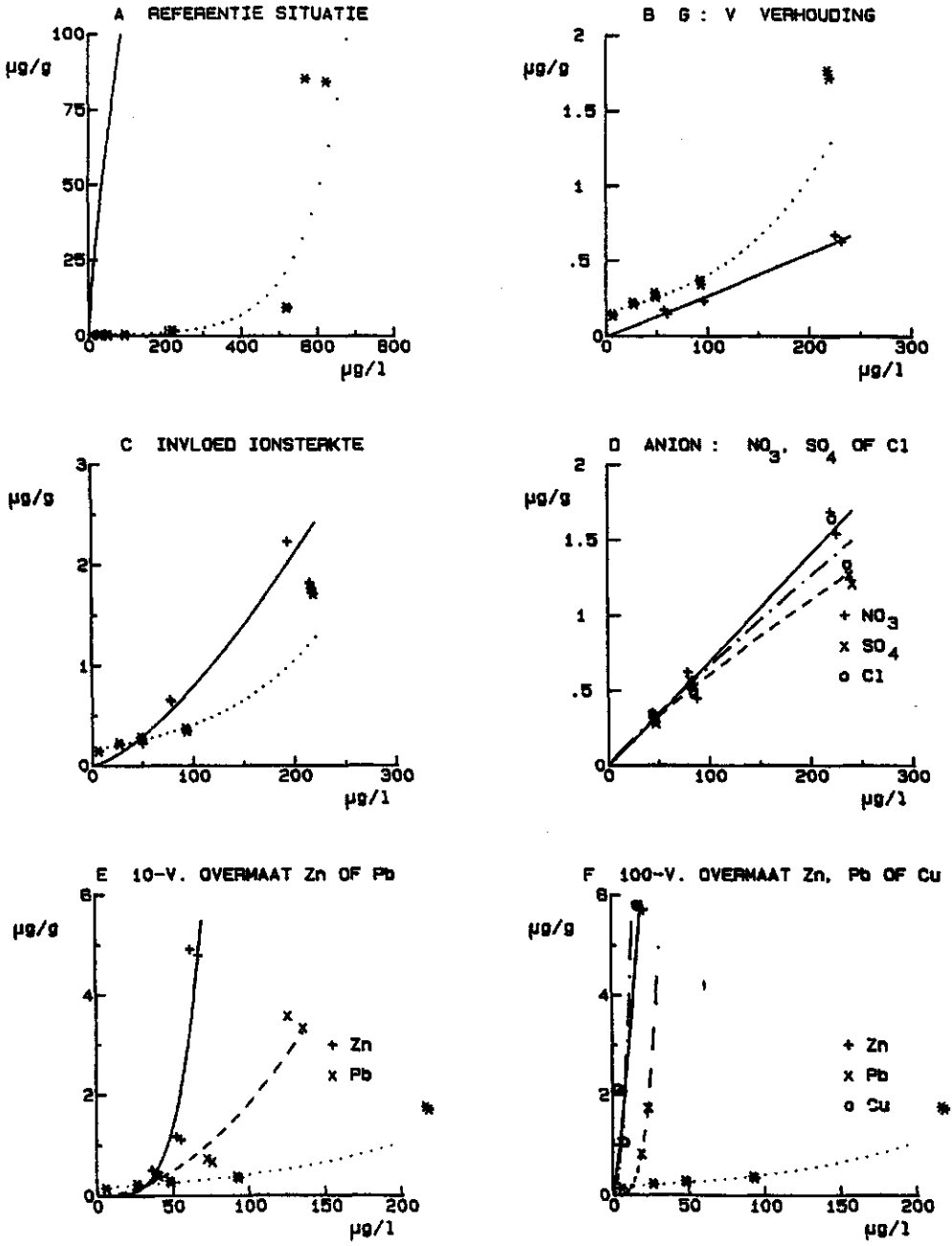
Resultaten verkregen met zeeklei Kloosterburen

Zoals reeds in par. 3.1 werd vermeld week het gedrag van één van de 13 grondmonsters sterk af van wat op grond van zijn eigenschappen verwacht mocht worden. Het betrof een zeekleimonster uit Kloosterburen (Gr.), in tabel 3.1 aangeduid met nr. 7; zoals vermeld in deze tabel had dit monster een pH-KCl van 7.2, en een kalkgehalte van 3 %.
Wanneer de waarden van de Freundlich parameters k en 1/n voor deze grond voorspeld worden met behulp van het in par. 4.1.1 afgeleide verband tussen de Freundlich parameters en de bodemkenmerken dan worden de volgende waarden verkregen : k = 2.8056 en 1/n = 0.8034
Deze isotherm is in fig. 17a (referentie situatie) aangegeven met een getrokken lijn. De meetwaarden voor c en q (in de figuren aangegeven met *) blijken sterk af te wijken van deze voorspelde lijn. Met name in het lage concentratietraject wordt zeer weinig Cd vastgelegd, in het hoge traject relatief meer. Dit is in tegenstelling met het gebruikelijke beeld, dat bij toename van de totale hoeveelheid Cd relatief minder wordt vastgelegd.
De meetwaarden kunnen niet met een Freundlich isotherm beschreven worden, wel met de exponentiële functie :

$$q = 0.1586 * e^{0.0095 * c}$$

welke in fig. 17 met een gestippelde lijn is weergegeven.
Bij een toename van de g/v verhouding (17b), van 1:20 tot 1:7.5, neemt de vastlegging van cadmium nog verder af; dit effect werd niet of in veel geringere mate gevonden bij de andere onderzochte gronden.
Een toename van de ionsterkte, van 0.007 tot 0.065, (17c) gaf bij alle gronden een afname van de vastlegging, bij deze grond echter een toename.
Het gedrag in aanwezigheid van de anionen NO_3, SO_4 of Cl verschilt weinig van dat van de overige kalkhoudende kleigronden (zie fig. 8b, grond 8,10 en 13) in de zin dat er geen significant verschil is tussen

Fig. 17 Isothermen van zeeklei Kloosterburen onder verschillende omstandigheden



het gedrag van cadmium bij NO_3, SO_4 of Cl; wel is de totale vastlegging gering.
De invloed van de aanwezigheid van een overmaat aan Zn, Pb of Cu is groot tot zeer groot. Ook hier geldt dat de invloed tegengesteld is aan die bij de overige gronden, waar altijd een negatieve invloed werd gevonden. De positieve invloed bij deze grond nam toe bij een toename van de totale hoeveelheid Cd en was veel groter bij een 100-voudige dan bij een 10-voudige overmaat. Bij een 100-voudige overmaat was de vastlegging, bij een beginconcentratie van 300 ug Cd/l, vrijwel volledig.

Samengevat kan men zeggen dat deze grond in zijn gedrag t.o.v. Cd onder alle omstandigheden afwijkt van de verwachtingen, ontleend aan het gedrag van de overige onderzochte grondmonsters.
Een mogelijke verklaring voor dit gedrag is de aanwezigheid van een (beperkte hoeveelheid van) een oplosbare stof X die met Cd complexen vormt, het daardoor in oplossing houdt en de vastlegging verhindert; deze stof zou bij de aanvang van de experimenten reeds in de grond aanwezig moeten zijn geweest.
De aanname dat van deze stof een beperkte hoeveelheid aanwezig was verklaart de toename van de vastlegging bij een toename van de hoeveelheid cadmium : X raakt verzadigd met Cd, en er kan relatief meer cadmium worden vastgelegd.
Een toename van de grond/vloeistof verhouding doet de concentratie van X stijgen, en de vastlegging van cadmium zal verder afnemen (dit werd in de praktijk ook gevonden).
Wanneer wordt aangenomen dat X ook met andere zware metalen complexen vormt dan kan de invloed van een overmaat aan Zn, Pb of Cu verklaard worden : bij grotere hoeveelheden Cd, en, vanwege de constante overmaat dus grotere hoeveelheden Zn, Pb of Cu, raakt X verzadigd met deze metalen, en kan het cadmium worden vastgelegd.

Wat betreft de toename van de vastlegging van Cd bij een hogere ionsterkte het volgende :
De evenwichtsconstante K^c voor de reactie : $n\,X + Cd^{2+} \rightleftarrows CdX_n$
wordt uit de waarde van K^0 (voor een ionsterkte 0) berekend volgens :

$$K^c = K^0 * \frac{f(Cd) * f(X)^n}{f(CdX_n)} \qquad (59)$$

Bij een toename van de ionsterkte worden de activiteitscoëfficiënten van de aanwezige ionen lager; de teller van de rechterterm van (59) neemt meer af dan de noemer : K^c wordt dus kleiner. Het evenwicht in bovenstaande reactie verschuift daardoor naar links, de hoeveelheid Cd^{2+} neemt toe, en daarmee de mogelijkheid voor vastlegging.
Deze verschuiving moet wel de optredende toename van de complexering met Cl en het nadelige effect van de afname van de activiteitscoëfficiënt van Cd op de vastlegging compenseren (zie de paragraaf over de invloed van de ionsterkte, 4.2.2).

Deze theoretische verklaring voor het gevonden afwijkende gedrag van de grond werd getoetst door de grond te behandelen met gedemineraliseerd water of een zoutoplossing. De aanname dat X een oplosbare stof is betekent dat deze verwijderd moet kunnen worden door de grond te 'wassen'. Dit gebeurde als volgt :
Aan 12.5 gram grond werd 200 ml demiwater of de in par. 3.3 beschreven 0.005 N zoutoplossing toegevoegd; na 24 uur schudden werd 10 min. gecentrifugeerd, de vloeistof afgegoten en opnieuw 200 ml vloeistof toegevoegd; deze wasprocedure werd 3 maal uitgevoerd, waarna de grond werd gedroogd bij 70 °C en gemalen in een mortier, om kluiten fijn te malen.
Het gedrag van deze 'gewassen' grond werd vergeleken met niet-gewassen maar wel gemalen grond (om de invloed van het malen na te gaan) en met onbehandelde grond. Deze vergelijking gebeurde door de monsters mee te nemen in een aantal schudproeven.
Aangezien in de meeste gevallen, om redenen van tijd, slechts bij een beginconcentratie van Cd werd gemeten en dus slechts een combinatie van c en q werd verkregen, konden voor de behandelde monsters geen adsorptie-isothermen worden berekend; in plaats hiervan werden de vastleggingspercentages met elkaar vergeleken.
De gevonden waarden hiervan staan in de volgende tabel; ter vergelijking zijn de percentages voor zeeklei Firdgum opgenomen, welke grond

wat eigenschappen betreft vergelijkbaar is met zeeklei Kloosterburen.

Tabel B1 Vastleggingspercentages van cadmium voor zeeklei Kloosterburen : onbehandeld; gemalen in mortier; gewassen met demiwater of een zoutoplossing + gemalen en onbehandelde zeeklei Firdgum.

Proef :	zeeklei Kloosterburen				Firdgum
	onbeh.	gemalen	demi-gew.	zout-gew.	
anion Cl, 300 ug/l	24	30	97	-	99
10 * ov. Pb ,	56	50	99	-	99
100 * ov. Zn ,	93	93	95	-	95
100 * ov. Cu 50 ,	87	85	99	99	99
100 * ov. Cu 300 ,	94	96	97	96	97

Uit het bovenstaande overzicht blijkt dat het malen van de grond weinig invloed heeft; het 'wassen' van de grond met demiwater of met een zoutoplossing heeft tot gevolg dat de grond zich vrijwel identiek gedraagt aan zeeklei Firdgum, en dus zoals op grond van zijn eigenschappen te verwachten was.
Over de aard en de herkomst van de stof X kan in dit verband weinig gezegd worden.
Het is echter duidelijk dat de aanwezigheid van een dergelijke stof het gedrag van cadmium in de bodem sterk kan beïnvloeden.

Bijlage 3

In de volgende tabellen staan de waarden van de pH welke werden gemeten in de evenwichtsoplossing na afloop van de experimenten. De gegeven waarden zijn de gemiddelden van de uitkomsten bij de verschillende beginconcentraties.

Tabel B2 Gemiddelde pH-waarden en standaardafwijkingen gemeten in de evenwichtsoplossing bij verschillende proeven

	Proef :	ref.sit.		h.ionst.		g:v-verh.		anion:Cl^-		anion:NO_3^-		anion:SO_4^{2-}	
Nr.	Grond	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s
2	enggrond 1	4.01	(0.05)	3.88	(0.12)	3.97	(0.13)	4.10	(0.05)	4.07	(0.02)	4.32	(0.01)
12	enggrond 2	4.92	(0.08)	4.67	(0.08)	5.40	(0.13)	5.27	(0.09)	5.16	(0.07)	5.38	(0.10)
3	enggrond 3	5.19	(0.05)	4.83	(0.12)	5.38	(0.20)	5.44	(0.12)	5.42	(0.04)	5.56	(0.03)
1	esgrond	4.92	(0.08)	4.66	(0.14)	5.20	(0.36)	5.10	(0.05)	5.07	(0.06)	5.20	(0.02)
5	löss 1	4.00	(0.06)	3.91	(0.14)	3.98	(0.12)	4.07	(0.05)	4.10	(0.04)	4.28	(0.01)
11	löss 2	6.85	(0.06)	6.52	(0.18)	7.00	(0.27)	6.97	(0.04)	6.91	(0.05)	6.98	(0.02)
4	venige klei	4.00	(0.03)	3.68	(0.13)	4.00	(0.10)	4.04	(0.01)	4.03	(0.01)	4.17	(0.01)
6	mosveen	4.32	(0.04)	4.05	(0.12)	4.20	(0.06)	4.31	(0.03)	4.32	(0.02)	4.41	(0.01)
8	klei N.O.P.	7.73	(0.07)	7.25	(0.17)	7.62	(0.29)	7.90	(0.11)	7.90	(0.05)	8.06	(0.13)
9	komklei	5.64	(0.10)	4.98	(0.05)	5.74	(0.08)	5.61	(0.10)	5.53	(0.05)	5.70	(0.03)
10	klei IJp.	7.63	(0.09)	7.16	(0.18)	7.58	(0.28)	7.74	(0.09)	7.71	(0.05)	7.86	(0.05)
13	zeeklei Fg.	7.93	(0.11)	7.51	(0.03)	7.82	(0.06)	8.28	(0.02)	8.29	(0.02)	8.51	(0.04)
0	blanco	3.95	(0.03)	3.97	(0.10)	3.97	(0.04)	4.10	(0.17)	3.99	(0.04)	4.20	(0.02)

Tabel B3 Gemiddelde pH-waarden en standaardafwijkingen gemeten in de evenwichtsoplossing bij verschillende proeven

	Proef :	ref.sit.		10*ov.Zn		100*ov.Zn		10*ov.Pb		100*ov.Pb		100*ov.Cu	
Nr.	Grond	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s
2	enggrond 1	4.01	(0.05)	3.91	(0.14)	4.01	(0.01)	4.04	(0.06)	3.89	(0.13)	3.94	(0.06)
12	enggrond 2	4.92	(0.08)	5.01	(0.26)	4.83	(0.08)	5.02	(0.20)	4.70	(0.15)	4.67	(0.17)
3	enggrond 3	5.19	(0.05)	5.03	(0.24)	5.07	(0.10)	5.23	(0.05)	5.02	(0.25)	4.89	(0.19)
1	esgrond	4.92	(0.08)	4.81	(0.17)	4.77	(0.06)	4.92	(0.04)	4.75	(0.20)	4.68	(0.14)
5	löss 1	4.00	(0.06)	3.87	(0.18)	3.98	(0.02)	4.00	(0.06)	3.93	(0.07)	3.93	(0.04)
11	löss 2	6.85	(0.06)	6.64	(0.34)	6.54	(0.10)	6.91	(0.07)	6.68	(0.17)	6.58	(0.20)
4	venige klei	4.00	(0.03)	3.92	(0.19)	3.99	(0.02)	4.06	(0.05)	3.97	(0.08)	3.99	(0.05)
6	mosveen	4.32	(0.04)	4.19	(0.21)	4.30	(0.01)	4.36	(0.05)	4.27	(0.06)	4.32	(0.04)
8	klei N.O.P.	7.73	(0.07)	7.47	(0.43)	7.49	(0.10)	7.74	(0.06)	7.58	(0.27)	7.71	(0.06)
9	komklei	5.64	(0.10)	5.50	(0.23)	5.43	(0.11)	5.73	(0.10)	5.49	(0.19)	5.41	(0.19)
10	klei IJp.	7.63	(0.09)	7.40	(0.42)	7.39	(0.11)	7.68	(0.04)	7.51	(0.24)	7.64	(0.06)
13	zeeklei Fg.	7.93	(0.11)	7.89	(0.04)	7.60	(0.18)	7.88	(0.06)	7.77	(0.09)	7.73	(0.15)
0	blanco	3.95	(0.03)	3.84	(0.19)	3.97	(0.02)	4.01	(0.05)	3.96	(0.03)	3.98	(0.01)

Tabel B4 Gemiddelde pH-waarden en standaardafwijkingen gemeten in de evenwichtsoplossing bij verschillende proeven

	Proef :	1 (RS)		2		3		4		5	
Nr.	Grond	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s	pH	s
12	enggrond 2	4.93	(0.08)	4.95	(0.05)	4.85	(0.13)	4.80	(0.12)	4.67	(0.08)
1	esgrond	4.92	(0.08)	4.78	(0.01)	4.85	(0.03)	4.82	(0.01)	4.66	(0.14)
11	löss 2	6.84	(0.06)	6.73	(0.03)	6.75	(0.02)	6.77	(0.04)	6.52	(0.18)
4	venige klei	4.00	(0.03)	3.91	(0.01)	3.83	(0.01)	3.81	(0.01)	3.68	(0.13)
9	komklei	5.67	(0.07)	5.56	(0.04)	5.12	(0.01)	5.14	(0.02)	5.03	(0.08)
13	zeeklei Fg.	7.93	(0.11)	7.85	(0.04)	7.86	(0.03)	7.81	(0.05)	7.51	(0.03)
0	blanco	7.93	(0.11)	7.85	(0.04)	7.86	(0.03)	7.81	(0.05)	7.51	(0.03)
	Proef :	1 (RS)		6		7		8		9	
12	enggrond 2	4.93	(0.08)	4.81	(0.06)	4.50	(0.07)	4.32	(0.04)	4.45	(0.05)
1	esgrond	4.92	(0.08)	4.49	(0.03)	4.20	(0.01)	4.15	(0.03)	4.18	(0.01)
11	löss 2	6.84	(0.06)	6.44	(0.01)	5.92	(0.02)	5.90	(0.04)	5.91	(0.02)
4	venige klei	4.00	(0.03)	3.69	(0.01)	3.42	(0.01)	3.35	(0.01)	3.38	(0.01)
9	komklei	5.67	(0.07)	5.19	(0.02)	4.66	(0.03)	4.44	(0.02)	4.67	(0.03)
13	zeeklei Fg.	7.93	(0.11)	7.41	(0.01)	6.99	(0.03)	6.99	(0.04)	7.04	(0.02)
0	blanco	7.93	(0.11)	7.41	(0.01)	6.99	(0.03)	6.99	(0.04)	7.04	(0.02)

Bijlage 4a Tekst van het simulatiemodel : hoofdprogramma

```
*************************************************************
* TITLE TRANSPORT AND ACCUMULATION OF SOLUTE IN SOIL COLUMNS *
*************************************************************

INITIAL
NOSORT
*N COMPARTMENT MODEL; AREA SET TO UNITY (CM2 MEDIUM)
FIXED N,I,CURVE,K,J
STORAGE C(48), T(48), T0(48), Q(48), TPERG(48)
*DIAM = DIAMETER OF COLUMN
*GAM  = LABYRINTH FACTOR,            D = DIFFUSION COEFFICIENT IN WATER
                                                                (CM2/H)
*DISP = DISPERSION DISTANCE (CM),    TETA = MOISTURE CONTENT (CM3/CM3)
*L    = LENGTH OF COLUMN (CM),       BD = BULK DENSITY (G/CM3)
*Q0   = INITIAL CONCENTRATION IN DRY SOIL    (UG/G)
*PULSE= ADDED AMOUNT OF SOLUTE AT TIME = 0   (UG)
*CURVE: ADSORPTION-ISOTHERM :  CURVE = 1 LINEAIR      Q  =  A*C
*                              CURVE = 2 FREUNDLICH   Q  =  A*C**B
*                              CURVE = 3 LANGMUIR     Q  =  A*B*C/(1+A*C)
*A AND B : PARAMETERS OF ISOTHERM  CURVE = 1  A (CM3/G)
*                                         2  A (CM3/G)  B (-)
*                                         3  A (CM3/G)  B (UG/G)
*PH0  = PH IN REFERENCE SITUATION    A0 = IDEM
*A1   = PARAMATER FOR PH-CORRECTION OF FREUNDLICH PARAMETER K (=A)
*J    = COUNTER WITHIN TIMEPRINTING ROUTINE
*WFUF = WATERFLUX AS A FUNCTION OF TIME (CM3/CM2/H)
*PHF  = PH OF EFFLUENT AS A FUNCTION OF TIME
*CINFF= CONCENTRATION IN INFLUENT AS A FUNCTION OF TIME (UG/CM3)
      DX = L/N
*DX = THICKNESS OF COMPARTMENTS
      SURF = 3.1416 * (DIAM/2)**2
*SURF = SURFACE OF COLUMN (CM2)
      VOLCOM = AREA * DX
*VOLCOM = VOLUME OF COMPARTMENTS
      G = VOLCOM * BD
*G = TOTAL AMOUNT OF SOIL IN COMPARTMENT (G)
      V = VOLCOM * TETA
*V = TOTAL AMOUNT OF LIQUID IN COMPARTMENT (CM3)
      T0(1) = Q0 * G + PULSE / SURF
      DO 10 I = 2,N
          T0(I) = Q0 * G
  10  CONTINUE
*T0 = INITIAL TOTAL AMOUNT PER COMPARTMENT (UG)
*************************************************************
DYNAMIC
NOSORT
      CINF = AFGEN (CINFF,TIME)
      PH   = AFGEN (PHF,TIME)
      WFU  = AFGEN (WFUF,TIME)
      ADD  = CINF * WFU
*WFU = WATERFLUX READ FROM WFUF       (CM3/CM2/H)
*ADD = ADDITION OF SOLUTE VIA WATERFLUX (UG/CM2)
```

```
*CALCULATION OF CONCENTRATION IN SOIL SOLUTION (C, UG/CM3)
      DO 30 I = 1,N
          K = I
          CALL FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
          A = A0 * 10 ** (A1 * (PH-PH0))
          CALL FINDC (K,C0,C,T,G,V,A,B,CURVE)
          C(I) = C0
  30  CONTINUE

*CALCULATION MASSFLOW RATES (FD) AND DIFFUSION RATES (DD AND DU, UG/H)
      RTWL = WFU * DELT / (TETA * DX)
*RTWL = RELATIVE THICKNESS OF WATERLAYER DISPLACED IN TIME : DELT (CM/CM)
      DA  =  TETA * GAM * D  +  DISP * WFU
*DA = APPARANT DIFFUSION COEFFICIENT IN SOIL (CM2/H)
      DU(1) = 0.
      DO 150 I = 1,N-1
*CALCULATION OF  FD
          FLOW = 0.5 * WFU * ((C(I)+C(I+1)) + RTWL * (C(I)-C(I+1)))
          IF ((AREA*FLOW*DELT).GT.T(I)) GO TO 100
          FD(I) = FLOW
          GO TO 110
 100      FD(I) = T(I) / (AREA*DELT)
 110      K = I
*CALCULATION OF  T(I)  AFTER MASSFLOW
          CALL FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
          CALL FINDC (K,C0,C,T,G,V,A,B,CURVE)
*C1 IS INTERMEDIATE OF  C(I)    BEFORE AND AFTER MASSFLOW
          C1 = (C0 + C(I)) / 2
          K = I + 1
          CALL FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
          CALL FINDC (K,C0,C,T,G,V,A,B,CURVE)
*C2 IS INTERMEDIATE OF  C(I+1)  BEFORE AND AFTER MASSFLOW
          C2 = (C0 + C(I+1)) / 2
          DIFF = DA * (C1-C2) / DX
          IF (DIFF.LT.0.) GO TO 130
*DIFFUSION DOWNWARD
          DU(I+1) = 0.
          IF ((AREA*DIFF*DELT).GT.T(I)) GO TO 120
          DD(I) = DIFF
          GO TO 150
 120      DD(I) = T(I) / (AREA*DELT)
          GO TO 150
*DIFFUSION UPWARD
 130      DD(I) = 0.
          IF ((AREA*ABS(DIFF)*DELT).GT.T(I+1)) GO TO 135
          DU(I+1) = ABS(DIFF)
          GO TO 140
 135      DU(I+1) = T(I+1) / (AREA*DELT)
 140      CALL FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
 150  CONTINUE
```

```
*CALCULATION OF FD AND DD FOR COMPARTMENT  N
      FLOW = 0.5 * WFU * ((3*C(N)-C(N-1)) + RTWL * (C(N-1)-C(N)))
      IF ((AREA*FLOW*DELT).GT.T(N)) GO TO 160
      FD(N) = FLOW
      GO TO 170
 160  FD(N) = T(N) / (AREA*DELT)
 170  IF ((AREA*DD(N-1)*DELT).GT.T(N)) GO TO 180
      DD(N) = DD(N-1)
      GO TO 190
 180  DD(N) = T(N) / (AREA*DELT)

*CEFF = CONCENTRATION IN EFFLUENT (NG/CM3)
 190  CEFF = 1000 * (FD(N) + DD(N)) / WFU
*CALCULATION TOTAL AMOUNT OF SOLUTE IN EFFLUENT (TEFF)
      TEFF = SURF * ( IFD(N) + IDD(N) )
*CALCULATION CONTENT IN SOIL (Q, (UG/G))
*   AND TOTAL AMOUNT IN COMPARTMENT PER GRAM OF SOIL (TPERG, (UG/G)
*   AND MASS BALANCE FOR TOTAL SYSTEM : INPUT MUST BE EQUAL TO OUTPUT
      INPUT  =  SURF * (N * G * Q0  +  IADD)  +  PULSE
      OUTPUT = TEFF / SURF
      DO 195 I  = 1,N
          K = I
          CALL FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
          CALL FINDC (K,C0,C,T,G,V,A,B,CURVE)
          C(I) = C0
          Q(I) = ( T(I) - V*C(I) ) / G
          TPERG(I) = T(I) / G
          OUTPUT = OUTPUT + T(I)
 195  CONTINUE
      OUTPUT = SURF * OUTPUT
*CALCULATION TOTAL MASSFLOW AND DIFFUSION OUT OF COMPARTMENT (UG/CM2)
      IFD  =  INTGRL(0.,FD,24)
      IDD  =  INTGRL(0.,DD,24)
      IDU  =  INTGRL(0.,DU,24)
*CALCULATION TOTAL ADDITION VIA WATERFLUX (IADD, UG/CM2)
      IADD =  INTGRL(0.,ADD)

*************************************************************
*PARAMETER AND OUTPUT SECTION
*PRINTING OF TIME ON TERMINAL SCREEN FOR PROGRAM CONTROL
      IF(TIME.LT.J*(OUTDEL-DELMIN)) GO TO 199
 196  TYPE 197, TIME
 197  FORMAT('     TIME =',F5.0,$)
      J = J+1
 199  CONTINUE
```

Vervolg bijlage 4a Tekst van het simulatiemodel : subroutines

```
*********************************************************
*CALCULATION OF T : SUBROUTINE FINDT
*********************************************************
      SUBROUTINE FINDT (AREA,T,K,N,IADD,T0,IFD,IDD,IDU,TIME)
      DIMENSION C(48),T(48),T0(48),IFD(48),IDD(48),IDU(48)
      INTEGER K, N
      REAL IADD,IFD,IDD,IDU,AREA
*T    = TOTAL AMOUNT PER  COMPARTMENT (UG)
*TIN  = TOTAL FLUX  INTO  COMPARTMENT (UG/CM2)
*TOUT = TOTAL FLUX OUT OF COMPARTMENT (UG/CM2)
*IADD = INTEGRAL OF ADDITION  VIA WATERFLUX (UG/CM2)
*IFD  = INTEGRAL OF MASSFLOW  OUT OF COMPARTMENT : DOWNWARDS (UG/CM2)
*IDD  = INTEGRAL OF DIFFUSION OUT OF COMPARTMENT : DOWNWARDS (UG/CM2)
*IDU  =                  IDEM                     : UPWARDS   (UG/CM2)
      IF (K.GT.1) GO TO 200
      TIN     = IADD   + IDU(K+1)
 194  TOUT    = IFD(K) + IDD(K)
      GO TO 230
 200  IF (K.EQ.N) GO TO 210
      TIN     = IFD(K-1) + IDD(K-1) + IDU(K+1)
      TOUT    = IFD(K)   + IDD(K)   + IDU(K)
      GO TO 230
 210  TIN     = IFD(K-1) + IDD(K-1)
      TOUT    = IFD(K)   + IDD(K)   + IDU(K)
 230  T(K)    = T0(K)    + AREA * (TIN - TOUT)
      RETURN
      END


*********************************************************
*CALCULATION OF C : SUBROUTINE FINDC
*********************************************************
      SUBROUTINE FINDC (K,C0,C,T,G,V,A,B,CURVE)
      INTEGER CURVE, K
      DIMENSION C(48),T(48),T0(48)
*C0 IS ESTIMATON OF C WHICH, FOR MATHEMATICAL REASONS, CANNOT BE ZERO
      IF (T(K).GT.0.) GO TO 300
      C0 = 0.
      RETURN
 300  C0 = C(K) + 0.001
 310  GO TO (320,330,350) CURVE
*LINEAIR
 320  C0  =  T(K) / (V + A*G)
      RETURN
*FREUNDLICH
 330  F1  =  G * A*C0**B + V*C0 -T(K)
      IF (ABS(F1/T(K)).LT.0.01) GO TO 340
      F2  =  G * A*B*C0**(B-1) + V
      C0  = ABS(C0 - F1/F2)
      GO TO 330
 340  RETURN
```

```
*LANGMUIR
 350   F3  =  G * A*B*C0/(1+B*C0) + V*C0 - T(K)
       F = F3/T(K)
       IF (ABS(F3/T(K)).LT.0.01)  GO TO 360
       F4  =  G * (A*B + 2*A*B**2*C0)/((1 + B*C0)**2) + V
       C0  =  ABS(C0 - F3/F4)
       GO TO 350
 360   RETURN
       END
ENDJOB
```

Bijlage 4b Waarden van de bij de simulaties gebruikte parameters

Proef 1

```
TITLE TRANSPORT OF CADMIUM IN ESGROND
PARAM AREA  = 1.,      N    = 24,       DIAM  = 2.9
PARAM GAM   = 0.25,    D    = 0.0018,   DISP  = 0.5
PARAM L     = 6.,      BD   = 1.25,     TETA  = 0.38
PARAM Q0    = 0.28,    PULSE= 0.
PARAM CURVE = 2,       A0   = 90.18,    B     = 0.8455
PARAM PH0   = 4.92,    A1   = .3777
FUNCTION WFUF = 0.,.131, 336.,.131, 337.,.089, 672.,.089,...
                673.,.119, 1008.,.119, 1009.,.089, 1344.,.089
FUNCTION PHF  = 0.,4.92, 1344.,4.92
FUNCTION CINFF= 0.,0.95, 1344.,0.95
TIMER FINTIM = 1344., PRDEL = 336.
```

Proef 2

```
TITLE TRANSPORT OF CADMIUM IN ENGGROND  1
PARAM AREA  = 1.,      N    = 24,       DIAM  = 2.9
PARAM GAM   = 0.25,    D    = 0.0018,   DISP  = 0.5
PARAM L     = 10.,     BD   = 1.63,     TETA  = 0.34
PARAM Q0    = 0.17,    PULSE= 0.
PARAM CURVE = 2,       A0   = 5.47,     B     = 0.8198
PARAM PH0   = 4.01,    A1   = .6473,    J     = 0
FUNCTION WFUF = 0.,.137, 1968.,.137, 1969.,.087, 4032.,.087
FUNCTION PHF  = 0.,4.21, 3288.,4.34, 3289.,4.34, 4032.,4.34
FUNCTION CINFF= 0.,.100, 4032.,.100
TIMER FINTIM = 4032., PRDEL = 1008.,  OUTDEL = 48.
```

```
TITLE TRANSPORT OF CADMIUM IN LÖSSGROND  1
PARAM AREA  = 1.,      N    = 24,       DIAM  = 2.9
PARAM GAM   = 0.25,    D    = 0.0018,   DISP  = 0.5
PARAM L     = 12.,     BD   = 1.36,     TETA  = 0.50
PARAM Q0    = 0.13,    PULSE= 0.
PARAM CURVE = 2,       A0   = 4.54,     B     = 0.8522
PARAM PH0   = 4.0,     A1   = .578
FUNCTION WFUF = 0.,.137, 1968.,.137, 1969.,.089, 4032.,.089
FUNCTION CINFF= 0.,.100, 4032.,.100
FUNCTION PHF  = 0.,4.32,120.,4.32,121.,4.25,216.,4.25,217.,4.3,312.,...
4.3,313.,4.38,384.,4.38,385.,4.38,504.,4.38,505.,4.41,552.,4.41,...
553.,4.53,672.,4.53,673.,4.57,792.,4.57,793.,4.53,912.,4.53,913.,...
4.59,1032.,4.59,1033.,4.61,1128.,4.61,1129.,4.68,1296.,4.68,1297.,...
4.71,1464.,4.71,1465.,4.66,1656.,4.66,1657.,4.73,1800.,4.73,1801.,...
4.66,1920.,4.66,1921.,4.71,2184.,4.71,2185.,4.71,2304.,4.71,2305.,...
4.71,2592.,4.71,2593.,4.8,3000.,4.8,3001.,4.72,3288.,4.72,3289.,4.93,...
3864.,4.93,3865.,4.85,4032.,4.85
TIMER FINTIM = 4032., PRDEL = 1008.,  OUTDEL = 48
```

Proef 3

```
TITLE TRANSPORT OF CADMIUM IN ESGROND IN- EN UITSPOELEN
PARAM AREA  = 1.,      N    = 24,       DIAM  = 2.9
PARAM GAM   = 0.25,    D    = 0.0018,   DISP  = 0.5
PARAM L     = 14.,     BD   = 1.06,     TETA  = 0.56
PARAM Q0    = 0.28,    PULSE= 0.
PARAM CURVE = 2,       A0   = 90.18,    B     = 0.8455
PARAM PH0   = 4.92,    A1   = .3777,    J     = 0
FUNCTION WFUF = 0.,.128, 2688.,.128
FUNCTION CINFF= 0.,.500, 1344.,.500, 1345.,0., 2688.,0.
FUNCTION PHF  = 0.,2.93,168.,2.93,169.,3.12,336.,3.12,337.,3.14,504.,...
3.14,505.,3.25,672.,3.25,673.,3.37,840.,3.37,841.,3.4,1008.,3.4,...
1009.,3.64,1176.,3.64,1177.,3.61,1344.,3.61,1345.,3.62,1512.,3.62,...
1513.,3.53,1680.,3.53,1681.,3.65,1848.,3.65,1849.,3.76,2016.,3.76,...
2017.,3.80,2184.,3.80,2185.,3.69,2352.,3.69,2353.,3.62,2520.,3.62,...
2521.,3.76,2688.,3.76
TIMER FINTIM = 2688., PRDEL = 672.,  OUTDEL = 32.
```

Bijlage 5 Geraadpleegde litteratuur

1. Feenstra,J.F.'75 : Gebruik en verspreiding van cadmium in Nederland; Verkenningen van het I.v.M.-V.U., serie C no. 6; Amsterdam 1975
2. Handbook of Chemistry and Physics 55th edition 1974-75; CRC-Press, Cleveland Ohio 1974
3. Brehler,B.'70 : Cadmium; in : K.H. Wedepohl (ed.) Handbook of geochemistry vol.II-3, 48 A; Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1970
4. Stubbs,R.L.'78 : Cadmium, the metal of benign neglect; pp.7-11; in : Proceedings of the First International Cadmium Conference, San Francisco 1977; London 1978
5. Wakita,H.'70 : Cadmium; in : zie 3; 48 B-M
6. Dorn,C.R. et al '75 : Environmental contamination by Pb, Cd, Zn and Cu in a new lead producing area; Environmental Research 9 : 159-172
7. Tsuchiya,K.'78 : Production and use of cadmium in Japan; in : Cadmium studies in Japan, a review; K. Tsuchiya (ed.); Tokyo-Amsterdam 1978
8. Murnane,R.'78 : Cadmium plating, the process, applications and probable trends; pp.31-33; in : zie 4
9. Page,A.L.-Bingham,F.T.'73 : Cadmium residues in the environment; Residue Reviews 48 : 1-43
10. Raede,D.'78 : The production and use of cadmium pigments in Europe; pp 13-14; in : zie 4
11. Wienhenkel,H.J.'78 : Consumption, regulations, future trends and development of cadmium pigments; pp 14-16; in : zie 4
12. Dickenson,J.'78 : Cadmium pigments in the United States; pp 16-18; in : zie 4
13. Bussing,J.'78 : Use of cadmium compounds as stabilizers for PVC; pp 21-25; in : zie 4
14. Radtke,S.F.'78 : New technologies and responsibilities in cadmium research; pp 37-43; in : zie 4
15. Hewitt,K.N.'78 : Miscellaneous uses of cadmium; pp 33-37; in : zie 4
16. Fishbein,L.'72 : Natural non-nutrient substances in the food-chain; The science of the total environment 1 : 211-244 (vnl. 233 e.v.)
17. Fishbein,L.'74 : Mutagens and potential mutagens in the biosphere II, metals Hg, Pb, Cd and Sn; The science of the total environment 2 : 341-371
18. Lisk,D.J.'72 : Trace metals in soils, plants and animals; Advances in Agronomy 24 : 267-325
19. Lagerwerff,J.V.-Specht,A.W.'71 : Occurence of environmental cadmium and zinc, and their uptake by plants; Proc. 2nd Conf. on Trace Subst. in Environmental Health; pp 85-93
20. Lagerwerff,J.V.'72 : Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants; in : J.J. Mortvedt et al (ed.) : Micronutrients in agriculture; pp 593-636; Madison 1972
21. Schroeder,H.A.-Balassa,J.J.'61 : Abnormal trace metals in man : cadmium; J. of Chronic diseases 14 : 236-258
22. Hammer,D.I. et al '71 : Cadmium exposure and human health effects; Proc. 5th Conf. on Trace Subst. in Environmental Health; pp 269-283

23. Walkley,A.'40 : The zinc content of some Australian fertilizers; J. of the Council for Sci. and Ind. Research 13 : 255-260
24. Williams,C.H.-David,D.J.'73 : The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants; Austr. J. of Soil Research : 43-56
25. Williams,C.H.-David,D.J.'76 : The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants; Soil Science 121 : 86-93
26. Williams,C.H.'74 : Heavy metals and other elements in fertilizers; environmental considerations; in : Fertilizers and the environment; D.R. Leece (ed.) Symp.Proc.Austr.Inst. Agric.Science 1974, pp 123-130
27. Fulkerson,W.-Goeller,H.E.(ed.) '73 : Cadmium, the dissipated element; Oak Ridge Tennessee 1973; geciteerd in : Feenstra (1)
28. Lee,K.W.-Keeney,D.R.'75 : Cadmium and zinc additions to Wisconsin soils by commercial fertilizers and waste water sludge applications; Water,Air and Soil Pollution 5 : 109-112
29. Smilde,K.W.'78 : Bodemverontreiniging door zware metalen; PAO - cursus Bescherming en verontreiniging van bodem en grondwater; Wageningen 1978
30. Stenström,T.-Vahter,M.'74 : Cadmium and lead in Swedish commercial fertilizers; Ambio 3 : 91-92
31. Brown,H.G. et al '73 : Efficiency of heavy metals removal in municipal sewage treatment plants; Environmental Letters 5 : 103-114
32. Chaney,R.L.-Hornick,S.B.-Simon,P.W.'76 : Heavy metal relationship during land utilization of sewage sludge in the North-East; in : Land as a waste management alternative, R.C. Loehr (ed.); Ann Arbor, Michigan 1976
33. Driel,W.van '74 : Onderzoek naar de invloed van jarenlange intensieve bemesting met zuiveringsslib op de zware-metalen samenstelling van grond en gras van landbouwpercelen van het Trappistenklooster De Koningshoeve te Moergestel; Inst. voor Bodemvruchtbaarheid nota 10; Haren 1974
34. Engers,L.E.van '79 : NVA enquête betreffende de productie, bestemming en kwaliteit van zuiveringsslib in Nederland in 1977; H_2O 12 : 359-360
35. Engers,L.E.van '79 : zie 34; jaar 1976; H_2O 12 : 227-228
36. Keller,P.'77 : Zulässige Gehalte des landwirtschaftliche verwerteten Klärschamms an Schwermetallen; Inf.Tagung Schweiz. Landw.Technikum Zollikofen 24-3-77
37. Sommers,L.E.-Nelson,D.W.-Yost,K.J.'76 : Variable nature of chemical composition of sewage sludges; J. of Environ.Qual. 5 : 303-306
38. Lagerwerff,J.V.-Specht,A.W.'70 : Contamination of roadside soil and vegetation with Cd, Ni, Pb and Zn; Env.Science and Techn. 4 : 583-586
39. Ward,N.I. et al '77 : Heavy metal pollution from automotive emissions and its effect on roadside soils and pasture species in New Zealand; Env.Sc. and Techn. 4 : 583-586
40. Davis,W.E. et al '70 : National inventory of sources and emissions, cadmium, nickel and asbestos; cadmium, section 1; Report PB 19225 U.S. Dep. of Commerce N.T.I.S., Springfield Va. 1970; geciteerd in 9

41. Friberg,L. et al '74 : Cadmium in the environment; second edition; CRC-Press Inc. 1974
42. Abdullah,M.I.-Royle,L.G.'73 : Cadmium in some British coastal and freshwater environments; in : Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium; pp 69-81; Comm.of Eur.Comm.,Eur.Coll. Luxembourg 1974; 696 pp
43. Allaway,W.H.'68 : Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements; Advances in Agromy 20 : 235-274
44. Buchauer,M.J.'73 : Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by Zn, Cd, Cu and Pb; Env.Science and Techn. 7 : 131-135
45. Ropenack,A.von '77 : Practical emission levels in the production of cadmium metal; Erzmetall 30 : 445-449
46. Ven,W.S.M.van de et al '77 : Spoorelementgehalten in gebieden langs Rijn en IJssel; Landbouwk.Tijdschrift 89 : 262-269
47. Harmsen,K.'77 : Behaviour of heavy metals in soils; Diss. Wageningen 1977
48. Fujimoto,T.-Yamashita,K.'76 : Investigations on the heavy metal pollution of paddy fields in Tohoku District; Bull. Nat.Agr.Exp.Station 54 : 75-89
49. Solomon,R.L.-Hartford,J.W.'76 : Lead and cadmium in dusts and soils in a small urban community; Env.Science and Techn. 10 : 773-777
50. Haghiri,F.'74 : Plant uptake of cadmium as influenced by CEC, organic matter, zinc and soil temperature; J. of Environ. Qual. 3 : 180-183
51. Anderson,A.'76 : On the influence of manure and fertilizers on the distribution and amounts of plant available cadmium in soils; Swedish J.of Agr.Research 6 : 27-36
52. Page,A.L.'74 : Fate and effects of trace elements in sewage sludge when applied to agricultural lands; USEPA Ohio, rep.no. 670/2-74-005; geciteerd in 53
53. Garcia-Miragaya,J.-Page,A.L.'77 : Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite; Soil Sci.Soc.Am.J. 41 : 718-721
54. S.V.A.'74 : Grondwaterverontreiniging bij de vuilstort Ambt-Delden; Rapport V SVA-938; St. Verw. Afvalst. Amersfoort 1974
55. Yagamata,N.-Shigematsu,I.'70 : Cadmium pollution in perspective; Inst. of the Public Health Tokyo Bull. 19 : 1; gec. in 9
56. Lieber,M.-Welsch,W.F.'54 : Contamination of groundwater by cadmium; J. of the American Water Works Assocation 46 : 541-547
57. Bingham,F.T. et al '76 : Cadmium availability to rice in sludge amended soil under flood and non-flood culture; Soil Sci.Soc.Am.J. 40 : 715-719
58. Page,A.L.-Bingham,F.T.-Nelson,C.'72 : Cadmium adsorption and growth of various plant species as influenced by solution cadmium concentration; J. of Environ.Qual. 1 : 288-291
59. Kobayashi,J. et al '74 : Removal of cadmium from polluted soil with the chelating agent EDTA; Proc.8th Conf.on Trace Subst. in Env.Health : 179-192
60. Hartmans,J.'77 : Verslag van het cadmium-symposium, gehouden te Jena, 1-3 augustus 1977; Intern rapport CABO Wageningen

61. Schroeder,H.A. et al '67 : Essential trace metals in man : zinc, relation to environmental cadmium; J. of Chronic Diseases 20 : 179-210
62. Tsuchiya,K.-Sugita,M.-Seki,Y.'76 : Mathematical derivation of the biological halftime of cadmium in human organs based on the accumulation of the metal in the organs; Keio J. of Medicine 25 : 73-82
63. Fassbender,H.W.-Seekamp,G.'76 : Fraktionen und Lösslichkeit der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Pb im Boden; Geoderma 16 : 55-69
64. Schwarz,K.-Spallholz,J.E.'78 : Growth effect of small cadmium supplements in rats maintained under trace element-controlled conditions; pp 105-109; in : zie 4
65. Andersson,A.'77 : The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius; Swedish J.of Agr.Research 7 : 79-83
66. Lagerwerff,J.V.-Brower,D.L.'72 : Exchange adsorption of trace quantities of soils treated with chlorides of Al, Ca and Na; Soil Sci.Soc.Am.J. 36 : 734-737
67. Jenne,E.A.'68 : Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides; in : Trace inorganics in water; R.A. Baker (ed.) Adv. in Chem.Serie 73 : 337-387 Washington D.C. 1968
68. Levy,R.-Francis,C.W.'76 : Adsorption and desorption of cadmium by synthetic and natural organo-clay complexes; Geoderma 15 : 361-370
69. Weyden,C.H.van der '75 : Sorption of zinc and cadmium from fresh water and seawater; Nota Reactor Centrum Nederland 221
70. Tiller,K.G.'67 : Silicic acid and the reaction of zinc with clays; Nature 241 : 852
71. Gadde,R.A.-Laitinen,H.A.'74 : Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides; Marine Chemistry 4 : 377-387
72. Forbes,E.A.-Posner,A.M.-Quirk,J.P.'76 : The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite; J.of Soil Science 27 : 154-166
73. Weyden,C.H.van der '76 : Experiments on the uptake of zinc and cadmium by manganeous oxides; Marine Chemistry 4 : 377-387
74. Korte,N.E. et al '76 : Trace element movement in soils : influence of soil physical and chemical properties; Soil Science 122 : 350-359
75. Quirk,J.P.-Posner,A.M.'75 : Trace element adsorption by soil minerals in : D.J.D. Nicholas - A.R. Egan (eds.) : Trace elements in soil-plant animal systems; pp 95-107; Acad.Press New York 1975
76. Hahne,H.C.H.-Kroontje,W.'77 : Significance of pH and Cl-concentration on behaviour of heavy metal pollutants : Hg(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II); J.of Environ.Qual. 2 : 444-450
77. Beker,D.'77 : Mobiliteit van zware metalen in de grond onder een vuilnisstort; Inst.v.Cult. & Waterh. Wageningen nota 159
78. Stevenson,F.J.-Ardakani,M.S.'72 : Organic matter reactions involving micro-nutrients in soil; in : zie 20; pp 79-114

79. Rhoades,J.D.-Bernstein,L.'71 : Characteristics of irrigation and soil water; in : L.L. Ciacco (ed.) Water and waterpollution handbook vol. I; pp 154 e.v.; Marcel Dekker New York 1971
80. Farrah,H.-Pickering,W.F.'77 : Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels; Water, Air and Soil Pollution 8 : 189-197
81. Takijima,Y.-Katsumi,F.-Koizumi,S.'73 : Removal of soil cadmium by an HCl leaching method for the control of high cadmium rice; Soil Science and Plant Nutrition 19 : 245-254
× 82. Garcia-Miragaya,J.-Page,A.L.'76 : Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite; Soil Sci.Soc. Am.J. 40 : 658-663
83. Bruninx,E.'75 : The coprecipitation of Zn, Cd and Hg with ferric hydroxide; Philips Research Report 30 : 177-191
84. Kalbasi,M. et al '78 : Mechanism of zinc absorption by iron and aluminum oxides; Soil Science 125 : 146-155
85. Kinniburgh,D.G.-Jackson,M.L.'78 : Adsorption of Hg(II) by iron hydrous oxide gel; Soil Sci.Soc.Am.J. 42 : 45-47
86. Bunzl,K.-Schmidt,W.-Sansoni,B.'76 : Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV; Adsorption and desorption of Pb, Cu, Cd, Zn and Ca by peat; J.of Soil Science 27 : 32-41
87. Ito,H.-Iimura,K.'75 : Absorption of cadmium by rice plants in response to change of oxidation-reduction conditions in soils; Bull.of the Hokuriku Nat.Agr.Exp.Station 46 : 82-88
88. Bouwer,H.-Chaney,R.L.'74 : Land treatment of waste water; Advances in Agronomy 26 : 133-176
89. Ponnamperuna,F.N.'72 : The chemistry of submerged soils; Advances in Agronomy 24 : 29-96
90. Haan,S.de '78 : De invloed van geregelde bemesting met huisvuilcompost op de chemische samenstelling van de grond; Inst. voor Bodemvruchtbaarheid nota 55; Haren 1978
91. Engers,L.E.van '80 : zie 34; jaar 1978; H_2O 13 : 293-294
92. Duvoort-van Engers,L.E.'81 : zie 34; jaar 1979; H_2O 14 : 492-493
93. S.V.A.'78 : Vliegas afkomstig van met kolen gestookte electriciteitscentrales; Rapport SVA-2812; St. Verw. Afvalst. Amersfoort 1978
94. Brümmer,G.'81 : Ad- und Desorption oder Ausphällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge in Böden; Mitt.Dtsch.Bodenk.Gesellschaft 30 : 7-18
95. Zielhuis,R.L.'81: Chemische drinkwaterkwaliteit : normstelling en waarden; H_2O 14 : 290-296
96. Stumm,W.-Morgan,J.J.'70 : Aquatic Chemistry; New York 1970; p 83
97. Lindsay,W.L.'79 : Chemical Equilibria in soils; New York 1979; p 14
98. Long,D.T.-Angino,E.E. '77 : Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions; Geoch. et Cosmoch. Acta 41 : 1183-1191
99. Snedecor,G.W.-Cochran,W.G.'80 : Statistical Methods, 7th ed.; Ames, Iowa, U.S.A. 1980; pp 337 e.v.
100. Analytical Methods Committee '75 : Report prepared by the metallic impurities in organic mater sub-committee : The determination of small amounts of Cd in organic matter; Analyst 100 : 761-763

101. Sidle,R.C.-Kardos,L.T.'77 : Adsorption of Cu, Zn and Cd by a forest soil; J. of Env.Quality 6 : 313-317
102. Christensen,T.H.'80 : Cadmium sorption onto two mineral soils; Dept. of San. Engin.; Techn. Univ. of Denmark, Lingby Denmark febr. 1980
103. Kielland,J.'37 : Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions; J.Amer.Chem.Soc. 59 : 1675-1678
104. Sillén,L.G.-Martell,A.E.'64 : Stability constants of metal-ion complexes; The Chemical Society London 1964
105. Novozamsky,I.-Beek,J.-Bolt,G.H.'76 : Chemical equilibria; In : Soil Chemistry A. Basic elements; pp 13-42; Elsevier Amsterdam 1976
106. Mortvedt,J.J.-Mays,D.A.-Osborn,G.'81 : Uptake by wheat of cadmium and other heavy metal contaminants in phosphate fertilizers; J. of Environ.Qual. 10 : 193-197
107. Cavallaro,N.-McBride,M.B.'78 : Cu and Cd adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils; Soil Sci.Soc. Am.J. 42 : 550-556
108. Levi-Minzi,R.-Soldatini,G.F.-Riffaldi,R.'76 : Cadmium adsorption by soils; J.of Soil Science 27 : 10-15
109. John,M.K.'72 : Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm; Can.J. of Soil Science 52 : 343-350
110. Harter,R.D.-Baker,D.E.'77 : Applications and misapplications of the Langmuir Equation to soil adsorption phenomena; Soil Sci.Soc.Am.J. 41 : 1077-1080
111. Frissel,M.J.-Poelstra,P.-Reiniger,P.'70 : A simulation model for the evaluation of the apparent diffusion coefficient in undisturbed soils with tritiated water; Plant and soil 33 : 161-176
112. Poelstra,P.-Frissel,M.J.-El-Bassam,N.'79 : Transport and accumulation of Cd ions in soils and plants; Z.Pflanzenern.Bodenk. 142 : 848-864
113. Henkens,Ch.H.'83 : Beleid ten aanzien van de cadmiumaanvoer in de akkerbouw; De Buffer 29-1 : 1-51
114. Driel,W.van-Smilde,K.W.'82 : Heavy-metal contents of Dutch arable soils; Landwirtsch.Forschung Sonderh. 38, Kongressband Trier 1981 : 305-313
115. Hovmand,M.F.-Tjell,J.C.-Mosbaek,H.'83 : Plant uptake of airborne cadmium; Environm. Poll. (Series A) 30 : 27-38
116. Esser,J.-El Bassam,N.'81 : On the mobility of Cd under aerobic soil conditions; Environm. Poll. (Series A) 26 : 15-31
117. Salomons,W.-Eysink,W.D.'81 : Pathways of mud and particulate metals from rivers to the southern North Sea; In : publ. 253, Waterloopkundig Lab., Delft 1981
118. Kiekens,L.'80 : Adsorptieverschijnselen van zware metalen in grond Dissertatie R.U. Gent 1980
119. Frost,R.R.-Griffin,R.A.'77 : Effect of pH on adsorption of Cu, Zn and Cd from landfill leachate by clay minerals; J.of Envi.Sci. and Health A12 : 139-156
120. Dhaese,A.'77 : Invloed van anorganische verontreinigingen op de relatie bodem-water-plant; Dissertatie R.U. Gent 1977

121. Vliet,H.P.M.van-Feenstra,J.F.'82 : Gebruik van cadmium in Nederland, een stofbalans voor 1980; Inst.v.Milieuvraagstukken, V.U. A.dam 1982
122. Begheijn,L.Th.-Schuylenborgh,J.van '71 : Methods for the analysis of soils used in the Laboratory of Soil Genesis of the Department of Regional Science; Wageningen 1971
123. Houba,V.J.G.-Schouwenburg,J.Ch.van-Walinga,I.-Novozamsky,I.'79 : Soil Analysis II, Methods of Analysis for Soils; MSc-course in Soil Science and Water Management, Agricultural University Wageningen 1979
124. Schouwenburg,J.Ch.van-Walinga,I.'78 : Methods of Analysis for Plant Material; MSc-course in Soil Science and Water Management, Agricultural University Wageningen 1979
125. Knapp,J.R.-Aman,R.E.van-Kanzelmeyer,J.H.'62 : Determination of traces of Cd in Zn-rich materials; Anal. Chem. 34 : 1374-1378
126. Bolt,G.H.'79 : Movement of solutes in soil : principles of adsorption/exchange chromatography; In : Soil Chemistry B. Physico Chemical Models; pp 285-348; Elsevier Amsterdam 1976

Auteursindex (nummers verwijzen naar voorgaande lijst)

Abdullah,M.I.-Royle,L.G. 42
Allaway,W.H. 43
Analytical Methods Committee 100
Anderson,A. 51,65
Begheijn,L.Th.-Schuylenborgh,J.van 122
Beker,D. 77
Bingham,F.T. et al 57
Bolt,G.H. 126
Bouwer,H.-Chaney,R.L. 88
Brehler,B. 3
Brown,H.G. et al 31
Brümmer,G. 94
Bruninx,E. 83
Buchauer,M.J. 44
Bunzl,K.-Schmidt,W.-Sansoni,B. 86
Bussing,J. 13
Cavallaro,N.-McBride,M.B. 107
Chaney,R.L.-Hornick,S.B.-Simon,P.W. 32
Christensen,T.H. 102
Davis,W.E. et al 40
Dhaese,A. 120
Dickenson,J. 12
Dorn,C.R. et al 6
Driel,W.van 33
Driel,W.van-Smilde,K.W. 114
Duvoort-van Engers,L.E. 92
Engers,L.E.van 34,35,91
Esser,J.-El Bassam,N. 116
Farrah,H.-Pickering,W.F. 80
Fassbender,H.W.-Seekamp,G. 63
Feenstra,J.F. 1
Fishbein,L. 16,17
Forbes,E.A.-Posner,A.M.-Quirk,J.P. 72
Friberg,L. et al 41
Frissel,M.J.-Poelstra,P.-Reiniger,P. 111
Frost,R.R.-Griffin,R.A. 119
Fujimoto,T.-Yamashita,K. 48
Fulkerson,W.-Goeller,H.E.(ed.) 27
Gadde,R.A.-Laitinen,H.A. 71
Garcia-Miragaya,J.-Page,A.L. 53,82
Haan,S.de 90
Haghiri,F. 50
Hahne,H.C.H.-Kroontje,W. 76
Harmsen,K. 47
Harter,R.D.-Baker,D.E. 110
Hartmans,J. 60
Henkens,Ch.H. 113
Hewitt,K.N. 15
Houba,V.J.G.-Schouwenburg,J.Ch.van-Walinga,I.-Novozamsky,I. 123
Hovmand,M.F.-Tjell,J.C.-Mosbaek,H. 115
Ito,H.-Iimura,K. 87
Jenne,E.A. 67
John,M.K. 109
Kalbasi,M. et al 84
Keller,P. 36
Kiekens,L. 118
Kielland,J. 103

Kinniburgh,D.G.-Jackson,M.L. 85
Knapp,J.R.-Aman,R.E.van-Kanzelmeyer,J.H. 125
Kobayashi,J. et al 59
Korte,N.E. et al 74
Lagerwerff,J.V. 20
Lagerwerff,J.V.-Brower,D.L. 66
Lagerwerff,J.V.-Specht,A.W. 38,19
Lee,K.W.-Keeney,D.R. 28
Levi-Minzi,R.-Soldatini,G.F.-Riffaldi,R. 108
Levy,R.-Francis,C.W. 68
Lieber,M.-Welsch,W.F. 56
Lindsay,W.L. 97
Lisk,D.J. 18
Long,D.T.-Angino,E.E. 98
Mortvedt,J.J.-Mays,D.A.-Osborn,G. 106
Murnane,R. 8
Novozamsky,I.-Beek,J.-Bolt,G.H. 105
Page,A.L. 52
Page,A.L.-Bingham,F.T. 9
Page,A.L.-Bingham,F.T.-Nelson,C. 58
Poelstra,P.-Frissel,M.J.-El-Bassam,N. 112
Ponnamperuna,F.N. 89
Quirk,J.P.-Posner,A.M. 75
Radtke,S.F. 14
Raede,D. 10
Rhoades,J.D.-Bernstein,L. 79
Ropenack,A.von 45
Salomons,W.-Eysink,W.D. 117
Schouwenburg,J.Ch.van-Walinga,I. 124
Schroeder,H.A.-Balassa,J.J. 21
Schroeder,H.A. et al 61
Schwarz,K.-Spallholz,J.E. 64
Sidle,R.C.-Kardos,L.T. 101
Sillén,L.G.-Martel,A.E. 104
Smilde,K.W. 29
Snedecor,G.W.-Cochran,W.G. 99
Solomon,R.L.-Hartford,J.W. 49
Sommers,L.E.-Nelson,D.W.-Yost,K.J. 37
Stenström,T.-Vahter,M. 30
Stevenson,F.J.-Ardakani,M.S. 78
Stubbs,R.L. 4
Stumm,W.-Morgan,J.J. 96
S.V.A. 54,93
Takijima,Y.-Katsumi,F.-Koizumi,S. 81
Tiller,K.G. 70
Tsuchiya,K. 7
Tsuchiya,K.-Sugita,M.-Seki,Y. 62
Ven,W.S.M.van de et al 46
Vliet,H.P.M.van-Feenstra,J.F. 121
Wakita,H. 5
Walkley,A. 23
Ward,N.I. et al 39
Weyden,C.H.van der 69,73
Wienhenkel,H.J. 11
Williams,C.H. 26
Williams,C.H.-David,D.J. 24,25
Yagamata,N.-Shigematsu,I. 55
Zielhuis,R.L. 95

Curriculum vitae

Willem Johan Chardon werd in 1954 geboren te Badhoevedorp. Na het behalen van het diploma HBS-B aan het Christelijk Lyceum te Leiden, begon hij in 1971 zijn studie aan de Landbouwhogeschool te Wageningen.
In september 1977 slaagde hij voor het doctoraalexamen milieuhygiëne met als hoofdvak kennis van de bodemverontreiniging en als bijvakken agrarisch recht en het natuurbehoud en natuurbeheer.
Van 1 januari 1978 tot 1 april 1982 was hij als projectmedewerker werkzaam bij de vakgroep Bodemkunde en (vh) Bemestingsleer in een onderzoeksproject in opdracht van het (toenmalige) Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, naar de factoren welke de mobiliteit van cadmium in de bodem bepalen.
Per 1 april 1982 trad hij in dienst bij genoemde vakgroep als wetenschappelijk assistent. Tijdens deze aanstelling werden de gedurende de voorgaande jaren verkregen resultaten bewerkt tot dit proefschrift.
Sinds 15 september 1983 is hij als ingenieur werkzaam bij het Waterloopkundig Laboratorium te Haren.