

In-situ immobilisatie van verontreinigde grond

J. Dolfing

Alterra-rapport 035

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2000

REFERAAT

Dolfing, J., 2000. *In-situ immobilisatie van verontreinigde grond*. Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 035. 78 blz. 22 fig.; 13 tab.; 66 ref.; 3 bijl.

Er is behoefte aan nieuwe vormen van duurzame bodemsanering, die betaalbaar, technisch uitvoerbaar en maatschappelijk acceptabel zijn, zoals het gebruik van 'immobilisatoren'. Dit zijn stoffen die aan de bodem worden toegevoegd om anorganische verontreinigingen zoals zware metalen te binden c.q. te immobiliseren, waardoor ze minder beschikbaar zijn voor plantopname en minder toxisch zouden zijn voor het bodemleven. Belgisch onderzoek heeft aangetoond dat de stof Beringiet een geschikte immobilisator is voor gebruik op zandgronden. Beringiet is een aluminosilicaat dat door verhitting gewijzigde fysisch-chemische eigenschappen heeft verkregen. In het hier beschreven onderzoek is gewerkt met een met zink en cadmium verontreinigde grond uit de Brabantse Kempen. De effectiviteit van de Beringiet is geëvalueerd aan de hand van de mate van de verbetering van het uitlooggedrag van de grond en van de bescherming die Beringiet biedt aan regenwormen in deze grond. Toevoegingen van 2 tot 5% Beringiet leiden tot een pH-verhoging van de grond met 1,5-2 eenheden. Deze pH-verhoging leidt tot een drastische reductie van de uitloging van zink en cadmium. De opname van zware metalen door regenwormen wordt echter niet of nauwelijks teruggebracht. De beschikbare hoeveelheid Beringiet is vrij beperkt. Daarom is ook een experiment uitgevoerd waarin Beringiet nagmaakt is in het laboratorium door jonge zeeklei te bakken bij 850 °C. De eerste testen wijzen uit dat dit materiaal, evenals cement, niet onderdoet voor echt Beringiet.

Trefwoorden: Beringiet, bodemsanering, bodemverontreiniging, cadmium, cement, immobilisatoren, regenwormen, uitspoeling, zeeklei, zink, zware metalen

Keywords: Beringite, cadmium, cement, clay, earthworms, heavy metals, immobilising agents, leaching, soil pollution, soil treatment, zink

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 40,00 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 035. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2000 Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

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

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC). De fusie is ingegaan op 1 januari 2000.

Inhoud

Samenvatting	7
Summary	11
1 Inleiding	13
1.1 Achtergronden	13
1.2 Doelstelling en opzet van het onderzoek	13
1.3 Samenwerking en rapportage	14
2 Methode van onderzoek	15
2.1 Uitvoering van het project	15
2.2 Uitgevoerde werkzaamheden	15
3 Resultaten	17
3.1 Inleiding	17
3.2 Ontwikkelde technologie	17
3.3 Milieuvoordelen	18
3.4 Economische aspecten	18
3.5 Toepasbaarheid	18
4 Conclusies en aanbevelingen	19
Literatuur	21
<i>Bijlagen</i>	
1 Laboratoriumonderzoek naar het uitloggedrag van Beringiet en het effect van Beringiet op de uitloging van zware metalen in grond	23
2 In situ immobilisatie van zware metalen	29
3 The effect of Beringite on Cd and Zn uptake by plants and earthworms; more than a liming	65

Samenvatting

Er bestaat momenteel een sterke behoefte aan nieuwe vormen van duurzame bodemsanering, die betaalbaar, technisch uitvoerbaar en maatschappelijk acceptabel zijn. Eén zo'n alternatief is het gebruik van zogenaamde 'immobilisatoren'. Immobilisatoren zijn stoffen die aan de bodem worden toegevoegd om anorganische verontreinigingen zoals zware metalen (zink, cadmium, koper e.d.) te binden c.q. te immobiliseren. Het neveneffect is dat de metalen daardoor niet meer beschikbaar zijn voor plantopname en niet meer toxisch zijn voor het bodemleven. Belgisch onderzoek heeft aangetoond dat de stof Beringiet een geschikte immobilisator is voor gebruik op zandgronden. Beringiet is een aluminosilicaat dat door verhitting gewijzigde fysisch-chemische eigenschappen heeft gekregen.

De afgelopen jaren is veel onderzoek gedaan naar de risico's van de zware-metaalverontreiniging in de Kempen. Dankzij dit onderzoek is veel kennis beschikbaar gekomen over zowel de humaan-toxicologische risico's als de ecologische risico's van deze bodemverontreiniging. De conclusie die op basis van deze kennis getrokken kan worden is dat het in de Kempen, een gebied met een oppervlak van 150 km², gaat om een ernstig en omvangrijk geval van bodemverontreiniging. Onlangs heeft de Technische Commissie Bodembescherming (TCB) een aantal adviezen uitgebracht over de zware-metaalverontreiniging in de Kempen. De TCB stelt voor om op basis van vier deeladviezen (Particuliere tuinen, Zink-assenwegen, Grondwater en Landelijk gebied) te kiezen voor een 'integrale aanpak'. Centraal uitgangspunt in een dergelijke integrale aanpak is dat de verontreiniging (in ieder geval in belangrijke mate) aanwezig blijft. Dit omdat gangbare saneringstechnieken, gezien de grootte van het verontreinigde gebied, onbetaalbaar, technisch onuitvoerbaar en maatschappelijk onwenselijk zijn. In een dergelijke situatie zal het beleid er op gericht moeten zijn de risico's van de aanwezige verontreiniging voor mens en milieu zo veel mogelijk teniet te doen. Als één van de oplossingsrichtingen beveelt de TCB aan onderzoek te verrichten naar alternatieve vormen van bodemsanering, zoals immobilisatie en fytoremediëring.

Het doel van dit onderzoek was om door middel van een veldexperiment in de Kempen na te gaan wat de mogelijkheden aldaar zijn voor zware-metaalimmobilisatie door middel van Beringiet. Hiertoe zou de effectiviteit van de methode worden geëvalueerd aan de hand van de mate van verbetering van het uitlooggedrag van de verontreinigde grond, van de metaalopname door consumptiegewassen, en van herstel van het bodemecosysteem. Na selectie van een geschikt proefterrein in de Kempen, en de voorbereidende uitloogexperimenten met grond van dit proefterrein bleek echter dat de Belgische eigenaren van Beringiet niet (meer) bereid waren een exportvergunning te regelen, omdat Beringiet een reststof is met vrij hoge gehalten aan zware metalen. Het geplande begin van de veldproef was namelijk voorjaar 1999, de tijd waarin juist de 'dioxinecrisis' speelde in België. Dit leidde ertoe dat het onderzoeksprogramma aangepast werd, en verschoof naar experimenten die inzicht moeten verschaffen in:

het werkingsmechanisme van Beringiet,
het effect van Beringiet op de opname van zware metalen door regenwormen, en
de mogelijkheid om schoon 'kunstBeringiet' te maken.

In het hier beschreven onderzoek is gewerkt met een met zink en cadmium verontreinigde grond uit de Brabantse Kempen. De effectiviteit van de Beringiet is geëvalueerd aan de hand van de mate van de verbetering van het uitlooggedrag van de grond en van de bescherming die Beringiet biedt aan regenwormen in deze grond. Toevoegingen van 2,5 en 5% Beringiet leidden tot een verhoging van de pH van de grond met 1,5 à 2 eenheden, van 5,9 tot 7,4 à 7,9. Deze pH-verhoging leidt tot een drastische reductie van de uitloging van zink en cadmium. In een uitloogproef conform NEN 7343 nam de emissie van Cd en Zn af met 75 à 80%. De opname van zware metalen door regenwormen wordt echter niet of nauwelijks teruggebracht.

Tegen het licht van eerdere waarnemingen dat de opname van Zn en Cd door planten wel gereduceerd wordt door Beringiet was dit een vrij onverwacht, en teleurstellend resultaat. Door Alterra W(ageningen)UR in samenwerking met de vakgroep omgevingswetenschappen van Universiteit WUR uitgevoerde (controle)-experimenten met regenwormen leverden echter hetzelfde resultaat op. Dit leidt tot de conclusie dat Beringiet wel geschikt is voor de remediëring van gronden waar plantaardige productie centraal staat (landbouwgronden en volkstuinen), maar minder voor de remediëring van natuurterreinen. Immers, regenwormen spelen een centrale rol in vele voedselketens in natuurterreinen, en het gevaar dreigt dat zware metalen die door regenwormen opgenomen zijn zich vervolgens in de voedselketen ophopen in hogere organismen zoals vogels en egels.

Voorname experimenten van Universiteit WUR hebben echter anderzijds eens te meer bevestigd dat plantopname van zware metalen wel gereduceerd wordt door Beringiet, en dat de fractie zware metalen in de bodem die met CaCl_2 geëxtraheerd wordt een goede maat is voor de hoeveelheid metalen die beschikbaar is voor plantopname. Daarom is nagegaan of het mogelijk is in het laboratorium "Beringiet" na te maken. Dit is gedaan door jonge zeeklei gedurende een aantal uren bij 800 °C te bakken. Het idee achter dit experiment was dat Beringiet zelf ook bestaat uit kleiachtig materiaal dat zijn huidige consistentie heeft verkregen door het verhitten van resten steenkool bij 800 °C. Door schone zeeklei als uitgangsmateriaal te nemen zou het in principe mogelijk moeten zijn ook een schoon product te leveren, terwijl het door de juiste omstandigheden aan te leggen tijdens het verbrandingsproces mogelijk zou moeten zijn materiaal met vergelijkbare eigenschappen te synthetiseren. Bij de evaluatie van het immobiliserend vermogen van het verkregen "kunstBeringiet" is gebruik gemaakt van voornoemde extractiemethode met CaCl_2 . Naast Beringiet en kunstBeringiet is ook cement meegenomen in de evaluaties, omdat ook cement van nature een hoge pH heeft en toevoegen van cement en grond een pH-verhogend effect heeft. De werkhypothese was dat het effect van Beringiet op de beschikbaarheid van zware metalen voornamelijk optreedt dankzij het pH-verhogende effect van Beringiet.

Uit de resultaten van de proeven bleek dat er een lineair verband bestaat tussen $\log K_{Zn}$ ($K_{Zn} = Z_{n_{vast}}/Z_{n_{in\ oplossing}}$ in L/kg) en de pH voor de met $CaCl_2$ -extraheerbare hoeveelheden Zn. Deze waarneming leidt tot de conclusie dat de drie geteste immobilisatoren de hoeveelheid voor de plant beschikbare zware metalen verminderen, dat dit effect berust op een pH-effect, en dat het mogelijk is schoon "Beringiet" in het laboratorium te synthetiseren. Deze resultaten hebben geleid tot een projectvoorstel van het milieu-adviesbureau Chemielinco te Utrecht, in samenwerking met Alterra WUR en de Universiteit Utrecht, waarin aan de Stichting Kennistransfer Bodem wordt voorgesteld zware metalen in situ te immobiliseren met geactiveerde klei. Het eerste onderdeel van het project, een haalbaarheidsstudie, waarbij zowel kosten en baten als het maatschappelijk draagvlak worden beoordeeld, heeft onlangs (december 1999) het groene licht gekregen.

Summary

There is a need for new soil remediation techniques that are affordable, technically feasible, and politically acceptable. One such technique is the use of immobilizing agents: compounds that, when added to the soil should make pollutants, especially heavy metals, less mobile and hence less available for plant uptake and less toxic to the soil ecosystem. Research in Belgium has shown that beringite is a promising immobilizing agent for sandy soils. The aluminosilicate beringite is a coal mining residue. It is a product of the fluidized bed burning of mine pile material originating from a former coal mine at Beringen in Belgium. In the present research we have used beringite on samples of a zinc and cadmium polluted soil taken in the vicinity of a zinc smelter in Budel, in the south of the Netherlands. Two parameters have been used to evaluate the effectiveness of adding beringite to this soil: the leaching behavior of the metals in the soil, and protection offered to earthworms in the soil. Additions of 2 to 5% beringite resulted in an increase in the pH of the soil of 1.5 to 2 units. This pH increase resulted in a drastic decrease in the leaching of zinc and cadmium. On the other hand, a reduction in the uptake of heavy metals by earthworms was not apparent. The stock of beringite is rather limited. Therefore we have attempted to synthesize "beringite" in the laboratory by baking a calcium-rich clay in the laboratory at 850 °C. The first tests indicate that the quality of this material is comparable to the that of authentic beringite.

1 Inleiding

1.1 Achtergronden

Er bestaat momenteel een sterke behoefte aan nieuwe vormen van duurzame bodemsanering, die betaalbaar, technisch uitvoerbaar en maatschappelijk acceptabel zijn. Eén zo'n alternatief is het gebruik van zogenaamde 'immobilisatoren' (Koopmans et al., 1998). Immobilisatoren zijn stoffen die aan de bodem worden toegevoegd om anorganische verontreinigingen zoals zware metalen (zink, cadmium, koper e.d.) te binden c.q. te immobiliseren. Het neveneffect is dat de metalen daardoor niet meer beschikbaar zijn voor plantopname en niet meer toxisch zijn voor het bodemleven. Belgisch onderzoek heeft aangetoond dat de stof Beringiet een geschikte immobilisator is voor gebruik op zandgronden. Beringiet is een aluminosilicaat dat door verhitting gewijzigde fysisch-chemische eigenschappen heeft gekregen (Lexmond & Vangronsveld, 1996).

De afgelopen jaren is veel onderzoek gedaan naar de risico's van de zware-metaalverontreiniging in de Kempen. Dankzij dit onderzoek is veel kennis beschikbaar gekomen over zowel de humaan-toxicologische risico's als de ecologische risico's van deze bodemverontreiniging. De conclusie die op basis van deze kennis getrokken kan worden is dat het in de Kempen, een gebied met een oppervlak van 150 km², gaat om een ernstig en omvangrijk geval van bodemverontreiniging. Onlangs heeft de Technische Commissie Bodembescherming (TCB) een aantal adviezen uitgebracht over de zware-metaalverontreiniging in de Kempen. De TCB stelt voor om op basis van vier deeladviezen (Particuliere tuinen, Zink-assenwegen, Grondwater en Landelijk gebied) te kiezen voor een 'integrale aanpak'. Centraal uitgangspunt in een dergelijke integrale aanpak is dat de verontreiniging (in ieder geval in belangrijke mate) aanwezig blijft (Reij & Vegter, 1997). Dit omdat gangbare saneringstechnieken, gezien de grootte van het verontreinigde gebied, onbetaalbaar, technisch onuitvoerbaar en maatschappelijk onwenselijk zijn. In een dergelijke situatie zal het beleid er op gericht moeten zijn de risico's van de aanwezige verontreiniging voor mens en milieu zo veel mogelijk teniet te doen. Als één van de oplossingsrichtingen beveelt de TCB aan onderzoek te verrichten naar alternatieve vormen van bodemsanering, zoals immobilisatie en fytoremediëring.

1.2 Doelstelling en opzet van het onderzoek

Het doel van dit onderzoek was om door middel van een veldexperiment in de Kempen na te gaan wat de mogelijkheden aldaar zijn voor zware-metaalimmobilisatie door middel van Beringiet. Hiertoe zou de effectiviteit van de methode worden geëvalueerd aan de hand van de mate van verbetering van het uitlooggedrag van de verontreinigde grond, van de metaal-opname door consumptiegewassen, en van het herstel van het bodemecosysteem.

1.3 Samenwerking en rapportage

Het in hoofdstuk 1-4 beschreven onderzoek is grotendeels uitgevoerd door Alterra WUR (voorheen SC-DLO, IBN-DLO en een deel van AB-DLO). De uitloogproeven (Bijlage 1) zijn uitgevoerd door TNO-MEP, dat mede-indiener was van het oorspronkelijke projectvoorstel. Een deel van de experimenten (Bijlage 2) is uitgevoerd door S. Harkema, een stagiaire van de afdeling milieukunde van de Universiteit Utrecht. Bij de uitwerking van de resultaten is samengewerkt met drs. L. Osté, promovendus bij de vakgroep Omgevingswetenschappen van de Universiteit Wageningen. Met deze laatste groep wordt een gezamenlijke Engelstalige publicatie voorbereid over de resultaten van de “wormenproeven” door L.A. Osté, J. Dolfing, W.-C. Ma en Th.M. Lexmond. Voor de keuze van het proefterrein is samengewerkt met ing. Th. Kamsma van de afdeling milieu van de Provincie Noord-Brabant.

Met dr. J.C.H.M. Vangronsveld zijn (vergeefse) pogingen gedaan Beringiet legaal de grens over te krijgen.

2 Methode van onderzoek

2.1 Uitvoering van het project

Na selectie van een geschikt proefterrein in de Kempen en de voorbereidende uitloogexperimenten met grond van dit proefterrein bleek dat de Belgische eigenaren van Beringiet niet (meer) bereid waren een exportvergunning te regelen, omdat Beringiet een reststof is met vrij hoge gehalten aan zware metalen. Het geplande begin van de veldproef was namelijk voorjaar 1999, de tijd waarin juist de “dioxinecrisis” speelde in België. Dit leidde ertoe dat het onderzoeksprogramma aangepast werd, en verschoof naar experimenten die inzicht moeten verschaffen in

1. het werkingsmechanisme van Beringiet,
2. het effect van Beringiet op de opname van zware metalen door regenwormen, en
3. de mogelijkheid om schoon “kunstBeringiet” te maken.

Het project was opgedeeld in twee fasen. De eerste fase bestond uit het selecteren en inrichten van een geschikte proeflocatie en het uitvoeren van een aantal voorbereidende uitloogexperimenten om o.a. de Beringiet-dosering te optimaliseren. De tweede fase bestond oorspronkelijk uit het veldexperiment, dat dus later ingewisseld is voor de voornoemde drie laboratoriumexperimenten.

2.2 Uitgevoerde werkzaamheden

De werkzaamheden bestonden uit:

1. *Bemonstering en extracties.* In augustus 1998 zijn in aanwezigheid van de heer Kamsma van de afdeling Milieu van de Provincie Noord-Brabant op een tweetal locaties in de Brabantse Kempen mengmonsters gestoken van de ploeglaag (bovenste 30 cm) van vermoedelijk met zware metalen verontreinigde gronden. Deze monsters zijn geëxtraheerd en geanalyseerd op zware metalen volgens de bij Alterra WUR gebruikelijke (Alterra WUR heeft een aanvraag voor Sterlabcertificering lopen) standaardmethoden. De toegepaste extractiemethoden waren: extractie met Koningswater, extractie met EDTA, met HNO_3 , met KCl, met CaCl_2 , en met water. De extracten zijn geanalyseerd met ICP. De extracten zijn geanalyseerd met ICP. Dezelfde analysetrein is ook losgelaten op grondmonsters van diezelfde locaties waar 2,5, 5 en 10% Beringiet aan toegevoegd was. Voordat deze (verrijkte) gronden geanalyseerd werden zijn zij eerst drie weken in het donker bewaard bij kamertemperatuur.
2. *Uitloogproeven.* Met een deel van de bovengenoemde, al dan niet met Beringiet verrijkte, gronden zijn twee series uitloogproeven (kolomproeven) uitgevoerd met salpeterzuur tot $\text{pH} = 4$ aangezuurd gedemineraliseerd water volgens NEN 7343. De gebruikte vast/vloeistofverhoudingen waren 1/1 en 1/10 (kg/L; cumulatief). In de opgevangen eluaten is de pH en de geleidbaarheid gemeten, waarna de

eluaten zijn geanalyseerd op de metalen Zn, Cd, Cu, Pb, Cr en Ni (met behulp van AAS-grafietoven) en op sulfaat (ion-chromatografie).

3. *Onderzoek naar het werkingsmechanisme van Beringiet.* Aan grond uit Budel is 3 en 10% (w/w) Beringiet toegevoegd. De grond is in een slurry gebracht tot een concentratie van 10 g/L. De oplossing van de slurry bevatte een achtergrondconcentratie van 2, 10 of 50 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bij pH's van 5, 6,5 of 8 (M, molair, is gelijk aan een mol/L). Verder is ZnCl_2 toegevoegd tot een concentratie van 50 mg/L. Na 24 uur equilibreren is in deze slurries de eind-pH gemeten, en zijn na filtratie over een 0,45 μm membraanfilter de concentraties Zn in oplossing gemeten met ICP.
4. *Synthese kunstBeringiet.* Vooraf gemalen en gedroogde jonge kalkrijke zeeklei is in een moffeloven gedurende 3 dagen bij 850 °C verhit.
5. *Extractieproeven met Beringiet, kunstBeringiet en cement.* Om de geschiktheid van potentiële immobilisatoren te evalueren is een serie extractieproeven uitgevoerd met Beringiet, kunstBeringiet en cement. De extracties zijn uitgevoerd op grond waarvan al dan niet verschillende hoeveelheden immobilisatoren aan toegevoegd waren. De toegepaste extractiemethoden waren: extractie met 0,05 M EDTA in een achtergrond van 0,1 M CaCl_2 , met 0,43 M HNO_3 , en met 0,01 M CaCl_2 . De extracten zijn geanalyseerd met ICP.
6. *Experimenten met de regenworm Lumbricus rubellus.* Aan grond uit Budel is 3% Beringiet, kunstBeringiet of cement toegevoegd. Verder is voor dit experiment een grond uit Kooyenburg gebruikt. Deze grond dient als referentie- en controlegrond om de gezondheid van de regenwormen te kunnen evalueren: in deze grond moeten de wormen zich "normaal" gedragen (geen sterfte etc.). Omdat toevoegen van immobilisatoren leidt tot een verhoging van de pH van de grond zijn ook een aantal contoles meegenomen waarin de pH met behulp van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2 g/kg) omhoog is gebracht. De wormenproef is uitgevoerd in weckflessen met een volume van 1 L waarin 650 g grond is gebracht. Het vochtgehalte is op 18% gebracht met gedemineraliseerd water. Per pot zijn wormen (*Lumbricus rubellus*) toegevoegd. De proef is in viervoud uitgevoerd bij 15 °C in het licht: wormen houden niet van licht en zullen onder deze omstandigheden dus in de grond kruipen. Na 4 weken zijn de wormen gevangen en gedurende 2 dagen gehongerd in een petrischaal om de maaginhoud te legen. Daarna zijn ze gewassen, gewogen, en ingevroren bij -20 °C. De diepgevroren wormen zijn gedestruëerd in een mengsel van geconcentreerd HNO_3 en H_2O_2 , waarna het destruaat in een ICP geanalyseerd is op Cd en Zn.

3 Resultaten

3.1 Inleiding

Voor een gedetailleerde, technische beschrijving van de resultaten wordt verwezen naar de bijlagen. Bijlage 1 geeft de resultaten van het uitloogonderzoek. Bijlage 2 is het stageverslag van Harkema, waarin de synthese en effectiviteit van kunstBeringiet worden beschreven, en wordt geëvalueerd wat de effecten zijn van Beringiet op de opname van Cd en Zn door de regenworm *Lumbricus rubellus*. Bijlage 3 bevat de conceptpublicatie van Alterra WUR in samenwerking met Universiteit WUR waarin de uitkomsten van de proeven met *Lumbricus rubellus* in een bredere context worden geplaatst.

3.2 Ontwikkelde technologie

Het hier gerapporteerde onderzoek bouwt voort op een recente (1998) studie van AB-DLO naar de toepasbaarheid van immobilisatoren voor de sanering van met zware metalen verontreinigde bodems in Nederland (Koopmans et al., 1998). Uit deze studie kwam Beringiet naar voren als een veelbelovende immobilisator voor gronden die verontreinigd zijn met Zn, Cd, en Pb. Aanbevolen werd om de effectiviteit en duurzaamheid van Beringiet onder veldomstandigheden te testen en evalueren. Dat was dan ook het oorspronkelijke doel van dit project.

In de eerste fase van het onderzoek is met behulp van een aantal extractie- en uitloogproeven aangetoond dat een toevoeging van 3% Beringiet aan een met Cd en Zn verontreinigde zandgrond voldoende is om de uitspoeling en beschikbaarheid voor plantopname van deze metalen voldoende terug te dringen. Uit de uitloogproeven blijkt echter wel dat toevoegen van Beringiet leidt tot een licht verhoogde uitspoeling van sulfaat. Beringiet is zelf verontreinigd met zware metalen zoals nikkel en lood, maar deze metalen werden niet aangetroffen in het eluaat. Beringiet lijkt dus inderdaad geschikt om als immobilisator te gebruiken voor het vastleggen van zware metalen in gronden met een agrarische bestemming. Uit de wormenproef blijkt echter dat de toepasbaarheid van Beringiet echter mogelijk minder groot is dan gehoopt. Beringiet is niet in staat om regenwormen te beschermen tegen opname van zware metalen in verontreinigde gronden. Dit is een waarneming die potentiële gevolgen heeft voor het hele ecosysteem. In natuurgebieden staan regenwormen aan de basis van, of vormen een cruciale schakel in vele voedselketens. Zware metalen in wormen worden dan doorgegeven naar organismen die hoger staan in de voedselketen, waar zij de neiging zullen hebben zich op te hopen. Dit maakt Beringiet mogelijk minder bruikbaar voor gebruik in natuurgebieden. Deze beperking laat echter onverlet dat Beringiet wel kansen biedt voor sanering van gronden die gericht zijn op voedselproductie zoals landbouwgronden en moestuinen. Bovendien bevinden zich in dergelijke gronden door de

regelmatige bewerking van de grond geen of weinig regenwormen, zodat doorvergiftiging in voedselketens hier niet aan de orde is.

De problemen met de beschikbaarheid van Beringiet in Nederland heeft geleid tot een verkennende poging om Beringiet na te maken. Dit blijkt verrassend eenvoudig. Verhitten van kalkrijke jonge zeeklei in een oven bij 850 °C leidt tot de vorming van een materiaal dat zeer veel gelijkenis vertoont met Beringiet. De intrinsieke pH en het bufferend vermogen van Beringiet en dit “kunstBeringiet” zijn vergelijkbaar. In een verkennend experiment werd dan ook geen verschil gevonden in effectiviteit en werkingsmechanisme van beide materialen. Op grond van deze resultaten is er dan ook een nadere evaluatie in voorbereiding om deze technologie verder te ontwikkelen.

3.3 Milieuvoordelen

De milieuvoordelen van het gebruik van immobilisatoren voor het saneren van met zware metalen verontreinigde bodems moeten gezien worden in samenhang met de beschikbaarheid van eventuele alternatieven. Voor de verontreinigingproblematiek zijn deze alternatieven er niet of nauwelijks. De Technische Commissie Bodembescherming noemt alleen fyto-remediëring als alternatief. Deze techniek staat echter nog in de kinderschoenen. Er zijn nog niet voldoende gegevens beschikbaar om de beide aanpakken tegen elkaar af te zetten. Wel is het zo, dat met fyto-remediëring (het gebruik van planten om zware metalen uit de grond te verwijderen) grond daadwerkelijk gereinigd wordt, terwijl bij immobilisatie de totale hoeveelheid verontreiniging niet afneemt, maar alleen de beschikbare fractie.

3.4 Economische aspecten

De technische en financiële haalbaarheid van het gebruik van gebakken klei (kunstBeringiet) als immobilisator in met name de Brabantse Kempen is momenteel het onderwerp van een door de Stichting Kennistransfer Bodem medegefinancierde studie. In deze studie zal o.a. geëvalueerd worden of het technisch en economisch haalbaar is om klei uit bijvoorbeeld oude rivierlopen in ovens van voormalige steenfabrieken op te werken tot kunstBeringiet.

3.5 Toepasbaarheid

De in dit onderzoek opgedane kennis omtrent de bruikbaarheid en de beperkingen van Beringiet en de mogelijkheden om stoffen te genereren met vergelijkbare eigenschappen sluit naadloos aan bij het soort kennis dat Alterra WUR bezit en wil vermarkten. Dit blijkt ook uit de bovengenoemde haalbaarheidsstudie met Chemielinco (een milieuadviesbureau uit Utrecht) en de afdeling Milieukunde van de Rijksuniversiteit Utrecht. De voorgestane aanpak heeft dus de interesse van het milieubedrijfsleven. Het draagvlak binnen het agrarisch bedrijfsleven is nog onbekend; het bepalen hiervan is onderdeel van voornoemde studie.

4 Conclusies en aanbevelingen

Het hier beschreven onderzoek wijst uit dat toevoegen van Beringiet aan met cadmium en zink verontreinigde grond leidt tot vastleggen van deze zware metalen in een vorm die voor planten minder beschikbaar is. De beschikbaarheid voor de regenworm *Lumbricus rubellus* neemt echter niet af door toevoegen van Beringiet. Dit leidt tot de conclusie dat Beringiet met name geschikt is voor het saneren van gronden die gericht zijn op voedselproductie, zoals landbouwgronden en moestuinen. Beringiet is minder geschikt voor het saneren van natuurgebieden. Het werkingsmechanisme van Beringiet beruiste in de hier beschreven kortdurende (enige weken) proeven op een pH-effect. Ditzelfde effect kan ook bereikt worden door (schone) jonge zeeklei te bakken bij 850 °C.

De aldus gesynthetiseerde kunstBeringiet heeft als voordeel dat het een natuurlijk materiaal is, dat niet of nauwelijks verontreinigd is met zware metalen en dat de grondstof in Nederland ruim voorhanden is. Het verdient dan ook aanbeveling nader onderzoek te doen naar de mogelijkheden om dit materiaal in Nederland toe te passen voor sanering van de Kempen. Hierbij dient speciaal aandacht gegeven te worden aan de technische en financiële haalbaarheid van het gebruik van kunstBeringiet. Ook verdient het aanbeveling om een veldproef met dit materiaal uit te voeren, waarbij in de praktijk nagegaan wordt wat het effect is van kunstBeringiet op de opname van zware metalen door landbouwgewassen en op het bodemecosysteem. Daarbij dient ook aandacht besteed te worden aan het langetermijngedrag van kunstBeringiet.

Literatuur

G.F. Koopmans, W.J. Chardon, J. Bril, P.C. de Ruiter & J. Dolfing. 1998. Applicability of immobilizing agents for the remediation of heavy metal polluted soils in the Netherlands. Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek, Volume 17. PGBO, Wageningen. ISBN:90-73270-34-0

Th. Lexmond & J. Vangronsveld. 1996. Immobilisatie van zware metalen en arseen in situ. Bodem 4: 142-145.

W.C. Reij & J. Vegter. 1997. Advies aanpak bodemverontreiniging in de kempen. Technische Commissie Bodembescherming, Den Haag.

Bijlage 1 Laboratoriumonderzoek naar het uitlooggedrag van Beringiet en het effect van Beringiet op de uitloging van zware metalen in grond

L. Feenstra en J. Dolfing

TNO-MEP en AB-DLO

oktober 1998

1 Inleiding

Er is momenteel behoefte aan nieuwe vormen van duurzame bodemsanering, die betaalbaar, technisch uitvoerbaar en maatschappelijk acceptabel zijn. Eén zo'n alternatief is het gebruik van zogenaamde 'immobilisatoren'. Dit zijn stoffen die aan de bodem worden toegevoegd om anorganische verontreinigingen zoals zware metalen te binden c.q. te immobiliseren, waardoor ze minder beschikbaar zijn voor plantopname en minder toxisch zouden zijn voor het bodemleven. Belgisch onderzoek heeft aangetoond dat de stof Beringiet een geschikte immobilisator is voor gebruik op zandgronden. Beringiet is een aluminosilicaat dat door verhitting gewijzigde fysisch-chemische eigenschappen heeft verkregen.

2 Uitvoering laboratoriumonderzoek

Het doel van het laboratoriumonderzoek is vast te stellen in welke mate de uitloging van de verontreinigde grond wordt beïnvloed door de toevoeging van Beringiet.

Immobilisatieproeven

Om te bepalen bij welke dosering van Beringiet de verontreinigingen in de bodem het best worden vastgelegd, is op laboratoriumschaal Beringiet in drie verschillende doseringen (2½, 5 en 10%) opgemengd met een representatieve grondmonsters uit het proefveld. De doseringen zijn gebaseerd op [1] en [2]. In [1] wordt verslag gedaan van praktijkonderzoek met Beringiet. Hierbij werd een dosering van 120 ton per ha gehanteerd (ongeveer 2-3%). In [2] wordt een dosering van circa 5% aanbevolen.

Circa drie weken na opmenging zijn de drie grondmonsters onderworpen aan een kolomproef conform NEN 7343. Ook een grondmonster zonder Beringiet-toevoeging en een Beringietmonster zijn onderworpen aan een kolomproef.

Uitloogproeven

Tijdens de kolomproef wordt het materiaal van onder naar boven doorstroomd met gedemineraliseerd water dat van tevoren met salpeterzuur is aangezuurd tot pH = 4. Tijdens het doorstromen zal de pH van de uitloogvloeistof veranderen door

zuur/base-eigenschappen van het materiaal. De vloeistof die de kolom aan de bovenzijde verlaat wordt opgevangen in fracties. Het eluaat is in twee fracties opgevangen, overeenkomend met een vloeistof/vaste-stof (= L/S cumulatief)-verhouding van respectievelijk 1 en 10 l/kg. In de opgevangen eluaten is de pH en de geleidbaarheid gemeten, waarna de eluaten zijn geanalyseerd op de metalen Zn, Cd, Cu, Pb, Cr en Ni (met behulp van AAS-grafietoven) en op sulfaat (ion-chromatografie). De keuze van de te analyseren metalen en anionen is gebaseerd op de te verwachten metalen in de grond (o.a. Cd en Zn) en op de samenstelling van Beringiet (zie de annex). Aan de hand van de meetgevens en de gemeten concentraties zijn de uitgeloopte hoeveelheden, uitgedrukt in mg/kg (droge stof) berekend.

3 Resultaten

Tabel 1 Vochtgehalten van de monsters en de pH-waarden en de geleidbaarheid van de eluaten

Materiaal	Vochtgehalte (%) *)	pH (-)		Geleidbaarheid (mS)	
		L/S = 1	L/S = 10	L/S = 1	L/S = 10
Grond	8,37	5,7	6,1	0,36	0,04
Grond + 2,5% b	8,47	7,5	7,6	1,12	0,08
Grond + 5% b	7,89	8,0	7,7	1,84	0,14
Grond + 10% b	7,83	8,0	7,8	2,18	0,18
Beringiet	1,19	10,2	10,1	3,30	1,25

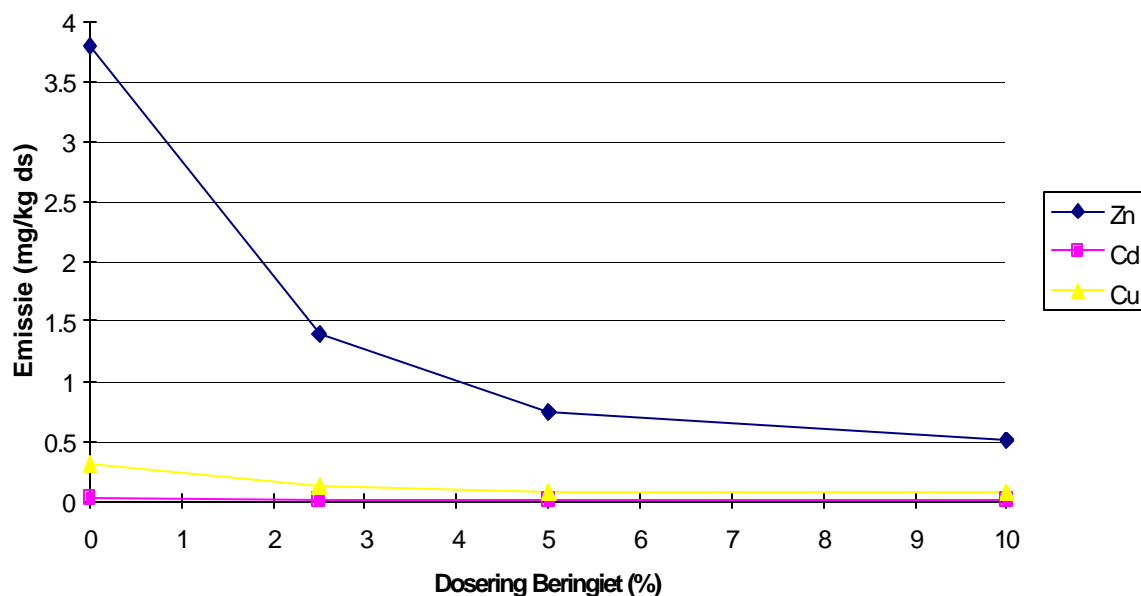
*) vochtgehalte bij aanvang van de kolomproef

Uit tabel 1 blijkt dat het toevoegen van Beringiet aan grond een pH-verhogende effect heeft. De pH van het eluaat van de grond is circa 6 en dat van de grond met 5-10% Beringiet-toevoeging circa 8. De geleidbaarheid van het eluaat neemt ook toe. Dit is een zeer waarschijnlijk een gevolg van de uitspoeling van zouten. Beringiet bevat ondermeer sulfaat [2] (zie de annex).

In tabel 2 en 3 en in figuur 1 zijn de resultaten van de kolomproeven gegeven. In tabel 2 is de uitloging (emissie) berekend in mg/kg droge stof. Ter vergelijking zijn ook de a-waarden gegeven van de uitvoeringsregeling van het Bouwstoffenbesluit. De a-waarde komt overeen met de uitloogwaarde van schone grond (mg/kg ds). In figuur 1 zijn de emissiewaarden voor Zn, Cd en Cu grafisch uitgezet. In tabel 3 zijn de uit de emissies berekende immissies gegeven (berekend volgens het principe van marginale bodembelasting). Tevens is de maximaal toelaatbare immissie (mti) naar de bodem gegeven. De mti is de grenswaarde die in het bouwstoffenbesluit gehanteerd wordt en waaraan de gevonden immissie gerelateerd kan worden.

Tabel 2. Resultaten van kolomproeven: uitloging berekend als emissie (mg/kg ds)

Element	Emissie (mg/kg ds)					
	Grond	2,5% Beringiet	5% Beringiet	10% Beringiet	Beringiet	a-waarde uitvoeringsregeling BSB (schone grond)
Zn	3,8	1,4	0,74	0,51	0-0,1	2
Cd	0,024	0,011	0,0061	0,0059	0-0,001	0,021
Cu	0,31	0,12	0,07	0,068	0,041	0,25
Ni	0,036	0,026	0-0,02	0-0,02	0,043	0,63
Pb	0,24	0,058	0,025	0,031	0-0,01	0,8
Cr	0,03	0-0,02	0-0,02	0-0,02	0,14	0,09
Sulfaat	19-20	440	910	1400	9300	118



Figuur 1 Emissiewaarden kolomproeven.

Tabel 3 Resultaten kolomproeven: uitloging berekend als immissie naar de bodem voor een categorie 1 toepassing ($h = 0,2$ m). Tevens is de maximaal toelaatbare immissie naar de bodem gegeven

Element	Immissie in mg/m ² (categorie 1)					mti mg/m ² (100 jaar)
	Grond	2,5% Beringiet	5% Beringiet	10% Beringiet	Beringiet	
Zn	590	0	0	0	0	2100
Cd	0,87	0	0	0	0	12
Cu	21	0	0	0	0	540
Ni	0 ²	0	0	0	0	525
Pb	0	0	0	0	0	1275
Cr	0	0	0	0	19	1500
Sulfaat	19-20	29.000	69.000	110.000	810.000	100.000 ³

¹ Er is gekozen voor een hoogte van 0,2 m omdat bij praktijkproef het Beringiet wordt ingefreesd tot een diepte van 0,2-0,3 m.

² De emissie is lager dan de uitloging uit de schone bodem. Uit de manier van berekenen zou een negatieve immissie komen. Dit is niet reëel en daarom wordt er een 0 weergegeven.

Uit tabel 2 en 3 blijkt dat de voor uitloging belangrijkste verontreinigingen in de grond Zn, Cd en Cu zijn. De emissiewaarden van deze drie componenten zijn hoger dan de a-waarde van de uitvoeringsregeling van het Bouwstoffensluit. De a-waarde betreft de uitloogwaarde van de schone bodem. Gezien de geringe overschrijding van deze a-waarde voor Zn, Cd en Cu (minder dan een factor 2), kunnen we wat uitloging betreft niet spreken over een sterk verontreinigde grond.

Uit tabel 2 en 3 en figuur 1 blijkt verder dat de toevoeging van Beringiet tot een duidelijke vermindering van de uitloging van zware metalen leidt. Al bij een dosering van 2,5% (w/w) is de berekende immissie lager dan die van schone grond (tabel 3). Een verhoging van de dosering van 2,5 naar 5% leidt tot een verdere verbetering van het uitlooggedrag. Bij een dosering van 5% bedraagt de emissiewaarde globaal de helft van die van bij 2,5%. Een verdere verhoging van de dosering van 5 tot 10% leidt niet meer tot een noemenswaardige verbetering van het uitlooggedrag.

Beringiet bevat relatief veel sulfaat. De uitloging van sulfaat uit Beringiet is dan ook relatief hoog. De immissiewaarde (810.000 mg/m²) overstijgt dan ook de mti (100.000 mg/m²). Grond met een dosering van 5% Beringiet voldoet qua uitloging van sulfaat nog wel aan de mti voor categorie-1-toepassing (0,69 maal mti).

4 Conclusies

1. Uit de grond die voor het laboratoriumonderzoek is gebruikt, logen slechts in geringe mate zware metalen uit. Alleen de emissiewaarden voor de uitloging van Zn, Cd en Cu overschrijden de uitloogwaarden die gelden voor schone bodem.
2. De toevoeging van Beringiet aan de grond heeft een positief effect op de uitloging van zware metalen. Al bij een dosering van 2,5% Beringiet zijn de immissiewaarden van de zware metalen lager dan die van schone bodem.
3. Een verhoging van de dosering van 2,5% naar 5% leidt tot een verdere afname van de uitloging. Een verdere verhoging van de dosering tot 10% leidt niet meer tot een significant effect op de uitloging.
4. Vanwege de aanwezigheid van sulfaat in Beringiet leidt de toevoeging van Beringiet tot verhoging van de uitloging van sulfaat. Tot een dosering van 5% sulfaat leidt dit nog niet tot een overschrijding van de mti voor categorie-1-toepassing.

5 Aanbevelingen

Op basis van de uitloging van zware metalen en die van sulfaat wordt aanbevolen bij de praktijkproef gebruik te maken van Beringiet in een dosering van 2,5% (w/w).

³ De in de tabel aangegeven immissiewaarde voor sulfaat is uitgedrukt in mg/m² per 1 jaar.

Referenties

Th.M. Lexmond, J. Vangronsveld, Immobilisatie van zware metalen en arseen in situ, Bodem, nummer 4, 1996.

G.H. Bolt et al. (eds.), Interactions at the Soil Colloid- Soil Solutions Interfase, Chapter 10, Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils, 293-320, Kluwer Academic Publishers, 1991.

Annex: Karakteristiek van Beringiet

Herkomst

Beringiet is een gemodificeerd aluminosilicaat, dat ontstaat als nevenproduct bij de wervelbedverbranding van mijnsteen uit de steenkoolmijn te Beringen. De mijnsteen bevat nog 20 tot 25% steenkool, de rest is voornamelijk illiethoudende schiefer. Bij de relatief lage temperatuur in de wervelbedoven (ca. 800 °C) blijkt de klei zodanig te veranderen, dat zijn vermogen zware metalen te binden sterk toeneemt. Dit betreft overigens uitsluitend de klei die met een cycloon wordt afgevangen (ca. 25% van de totale asproductie).

Samenstelling, eigenschappen

Macrosamenstelling	% (w/w)
SiO ₂	52
Al ₂ O ₃	30
CaO	3,45
MgO	1,48
K ₂ O	2,65
Na ₂ O	0,58
Fe ₂ O ₃	4,72
Zware metalen	mg/kg
Mn	1100
Cu	120
Zn	630
Cd	9,1
Co	98
Ni	123
Pb	203
Cr	950
Korrelverdeling	
< 100 µm	37%
100-250 µm	30%
250-500 µm	28%
> 500 µm	4%
Specifiek oppervlak	20 m ² g ⁻¹
CEC	16-22 meq per 100 g (pH 7)
Redox potentiaal	190 mV

Oplosbaarheid in water (mg/kg)*)	
Ca	406
Mg	12
K	173
Na	117
SO ₄	593
Fe	0,05
Mn	0,47
Cu	< 0,01
Zn	< 0,01
Cd	< 0,08
Co	0,35
Ni	0,16
Pb	< 0,05
Cr	0,20

*) 1 volumedeel Beringiet gesuspendeerd in 5 volumedelen gedestilleerd water

Werkingsmechanisme

Beringiet heeft een sterke pH-verhogende werking als het aan grond wordt toegevoegd en het draagt daarnaast zelf bij aan de bindingscapaciteit voor zware metalen, vermoedelijk via een combinatie van sorptie- en (co-)precipitatiereacties.

Bijlage 2 In situ immobilisatie van zware metalen

Stageverslag van S. Harkema

Onderzoek in het kader van het T-2000 Programma van de Novem uitgevoerd bij Alterra (voorheen AB-DLO)

Stagebegeleiders

AB-DLO : dr. J. Dolfing

RUU : prof. dr. P. de Ruiter

1 Inleiding

Momenteel bestaat er een groot probleem met vervuilde gronden. Deze vervuiling vormt een bedreiging voor kwetsbare functies zoals drinkwaterwinning, landbouw en natuur. Ook kunnen deze stoffen de gezondheid van de mens negatief beïnvloeden. Om deze problemen op te lossen zullen de risico's van deze vervuilingen onschadelijk gemaakt moeten worden. Het schoonmaken van al deze gronden is echter onbetaalbaar en het is maar de vraag of dit technisch haalbaar is. De Nederlandse overheid is daarom op zoek naar andere manieren om deze problematiek te beteugelen.

1.1 Projectkader

In het kader van het T-2000-programma van de NOVEM is in de zomer van 1998 het project in-situ immobilisatie van verontreinigde grond van start gegaan. De partners in dit project waren AB-DLO en TNO-MEP. Het betreft hier een project waarin immobilisatie van verontreinigen, zoals zware metalen (zink, cadmium), in de bodem centraal staat.

1.2 Immobilisatoren

Het principe achter het gebruik van immobilisatoren is dat zware metalen vastgelegd worden. De schadelijke werking van zware metalen wordt niet bepaald door het totaalgehalte aan zware metalen in de bodem maar door de concentratie in het bodemvocht. De vervuiling is door de immobilisatie in een lagere concentratie aanwezig in het bodemvocht (figuur 1.1). De verwachting is dat door deze lage gehalten de metalen niet of nauwelijks meer beschikbaar zijn voor gewasopname, minder of geen toxische effecten meer op bodemleven hebben en geen gevaar meer vormen voor het grondwater. Een bijkomend voordeel is dat ook nieuwe vervuilingen afkomstig van atmosferische depositie weggevangen worden.

Als gronden behandeld worden met deze techniek wordt verwacht dat deze gronden weer beschikbaar worden voor gebruikfuncties, omdat de ecotoxicologische risico's gereduceerd zijn. Hierdoor biedt immobilisatie een goed alternatief voor gronden die niet (direct) gesaneerd hoeven te worden. De gronden kunnen nu (op een andere manier) weer ingezet worden en verkrijgen een hogere economische en maatschappelijke waarde.

1.3 Doelstelling

De doelstelling van dit project is te bekijken in hoeverre de ecotoxicologische risico's van contaminanten door het gebruik van immobilisatoren gereduceerd kunnen worden.

1.4 Aanpak

In dit project zal door middel van een veldexperiment in Budel bekeken worden wat de toepassingsmogelijkheden in de praktijk zijn voor immobilisatie van zware metalen met behulp van Beringiet. Beringiet is een gemodificeerd aluminosilicaat afkomstig uit de mijnbouw in het Belgische Beringen. Beringiet heeft door verhitting gewijzigde fysisch-chemische eigenschappen gekregen, waardoor dit mineraal een grote bindingscapaciteit voor zware metalen heeft.

Op een proeflocatie in Noord-Brabant zal een grond vervuild met zink en cadmium behandeld worden met de immobilisator Beringiet. Tijdens deze proef zal gekeken worden in hoeverre Beringiet de ecotoxicologische risico's van deze zware metalen vermindert. Het is de bedoeling dat de veldproef enkele jaren zal lopen, waarna eventueel uitbouw plaatsvindt naar de praktijkschaal. Voorafgaand aan deze veldproef is in het laboratorium onderzoek gedaan naar Beringiet. Dit onderzoek spitst zich toe op drie punten.

Ten eerste het verkrijgen van een beter inzicht krijgen in de werking van Beringiet. Beringiet bindt metalen op grond van een combinatie van pH en sorptie-eigenschappen. Het werkingsmechanisme is echter nog niet duidelijk.

Ten tweede het verkrijgen van een vervanger van Beringiet. De voorraad Beringiet is eindig. In het Belgische Beringen raakt de voorraad Beringiet op; daarnaast is Beringiet verontreinigd met zware metalen (tabel 3.1). Als deze techniek succesvol blijkt zal er vraag naar deze immobilisator ontstaan. Om tot een vervanger te komen wordt Beringiet in het laboratorium nagemaakt. Dit kunstBeringiet wordt verkregen door jonge zeeklei in combinatie met kalk (schelpresten) te verhitten analoog aan het productieproces van Beringiet. Daarnaast wordt hoogovencement als potentiële vervanger meegenomen. De werking van cement berust op het sterk alkalisch karakter van deze stof, een grote buffercapaciteit (figuur 2.2) en de samenstelling bestaand uit hoofdzakelijk oxides (tabel 3.2). Door middel van extracties zullen Beringiet, kunstBeringiet en cement vergeleken worden in hun werking.

Tenslotte is onderzocht in hoeverre immobilisatoren de toxiciteit van zware metalen op het bodemleven reduceren. Dit is gebeurd door regenwormen (*Lumbricus rubellus*) bloot te stellen aan Budelgrond behandeld met de verschillende immobilisatoren. Regenwormen zijn door hun belangrijke plaats in het bodemecosysteem een uitgelezen soort om de effecten van zware metalen bij gebruik van immobilisatoren te evalueren.

1.5 Afbakening

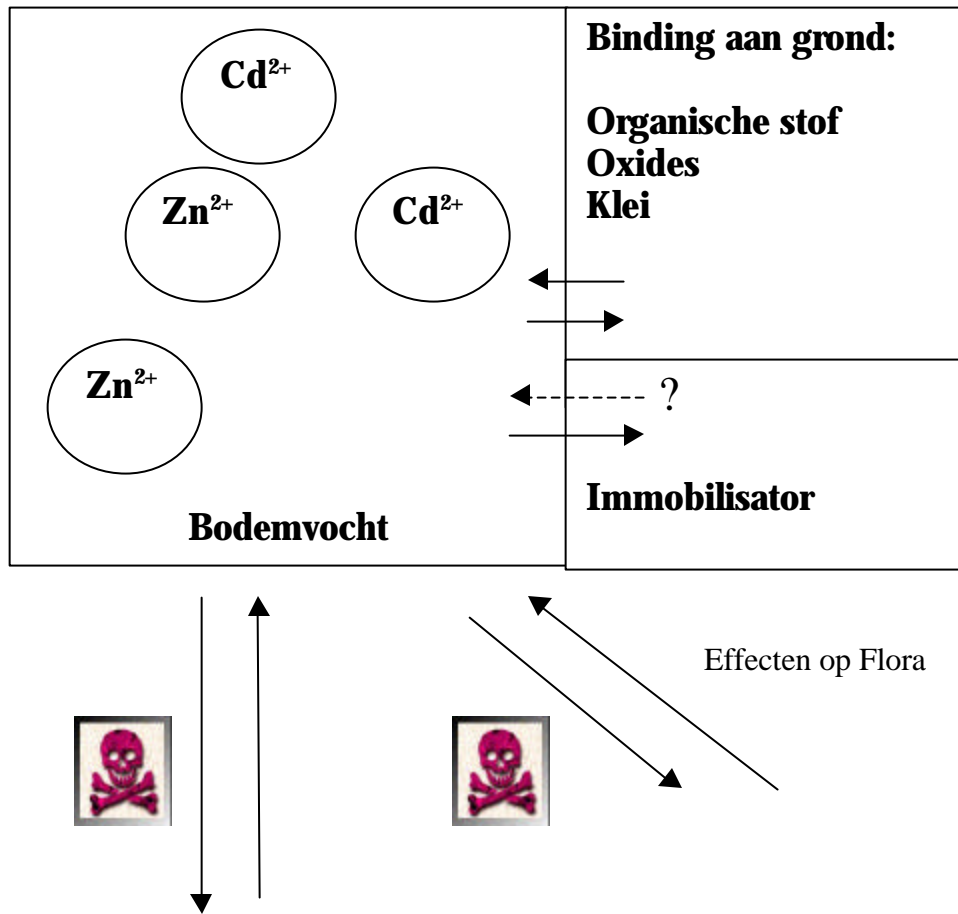
Het onderzoek beperkt zich tot een voorgenomen veldproef in Budel en het eerdergenoemde laboratoriumonderzoek. De immobilisatoren Beringiet, kunst-Beringiet en cement zullen onderzocht worden met betrekking tot hun werking op de zware metalen cadmium en zink.

1.6 Gebruik van resultaten

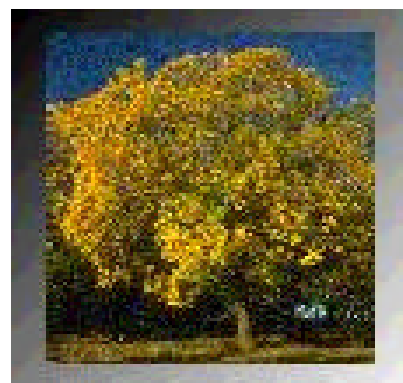
De resultaten van de laboratoriumonderzoeken zullen een aanvulling geven op de resultaten van het nog uit te voeren veldexperiment met Beringiet in Budel. Op basis van dit onderzoek en de al bestaande kennis op dit vlak zal een aanzet gegeven worden voor verdere toepassingsmogelijkheden van de onderzochte immobilisatoren.

1.7 Opbouw van dit rapport

Dit rapport gaat over het laboratoriumonderzoek. Paragraaf 2 beschrijft de achtergrond van de gebruikte immobilisatoren. Hierin zijn de eigenschappen en een kort overzicht van wat er bekend is over deze stoffen opgenomen. In paragraaf 3 tot en met 5 wordt verslag gedaan over het uitgevoerde onderzoek. Deze hoofdstukken behandelen opzet, achtergrond, resultaten en discussies van het uitgevoerde onderzoek. Paragraaf 6 tot slot is een integratie en samenvatting van de resultaten en conclusies.



Effecten op Fauna



Figuur 1.1 In-situ immobilisatie door middel van immobilisatie van Cd en Zn: geen schadelijke effecten op flora en fauna?

2 Eigenschappen van gebruikte (potentiële) immobilisatoren

2.1 Beringiet

2.1.1 Introductie

Beringiet is een gemodificeerd aluminiumsilicaat afkomstig uit de verbrandingsoven van een kolenmijn in het Belgische Beringen. Na verbranding wordt het restmateriaal gescheiden in een cycloon door middel van luchtstroming. Het merendeel van de as wordt onderin de cycloon opgevangen (70%) een klein gedeelte gaat door de cycloon heen (5%) en de rest (25%) de zogenaamde cyclonische as wordt opgevangen. Deze cyclonische as bestaat grotendeels uit deeltjes met een diameter van 0,2 µm (de kleifractie). Deze deeltjes hebben een hoge affiniteit voor het immobiliseren van zware metalen (Vangronsveld et al., 1998¹⁹). De bindingscapaciteit van Beringiet wordt veroorzaakt doordat de fysisch-chemische eigenschappen van dit materiaal bij de verbranding van kolen veranderd zijn. De metaalbindende capaciteit wordt nog versterkt door de aanwezigheid van aluminium hydroxides en andere mineralen zoals hematiet, ettringiet en pyoauriet in Beringiet. De samenstelling van Beringiet staat vermeld in tabel 2.1. In de bijlage en in tabel 4.2 is te zien dat er ook andere (lagere) gehalten voor Cd en Zn gevonden zijn. De oorzaak hiervan zou kunnen liggen in de variatie in samenstelling en kwaliteit van Beringiet.

Tabel 2.1 Samenstelling Beringiet volgens De Boodt, 1991¹.

Element	Percentage	Element	mg/kg
SiO ₂	52	Mn	1100
Al ₂ O ₃	30	Cu	120
CaO	3,45	Zn	630
MgO	1,48	Cd	9,1
K ₂ O	2,65	Co	98
Na ₂ O	0,58	Ni	123
Fe ₂ O ₃	4,72	Pb	203
		Cr	950

2.1.2 Werkingsmechanisme

Het werkingsmechanisme van Beringiet is nog niet helemaal duidelijk. Het berust waarschijnlijk op een combinatie van pH-verandering, CEC en coprecipitatie aan specifieke sorptie plekken (ijzer, aluminium en mangaan (hydr)oxides). Beringiet heeft een soortelijk oppervlak van 20 m²/g. Daarnaast heeft het een CEC van 16-22 cmolc/kg (De Boodt, 1991¹). Door de hoge gehalten aan oxides, voornamelijk MgO en CaO, beschikt Beringiet over een hoge buffercapaciteit (figuur 2.1) en is het sterk alkalisch. De hoge bindingscapaciteit voor zware metalen is volgens De Boodt gebaseerd op (co)precipitatie, ionuitwisseling en kristalgroei (De Boodt, 1991¹).

De sorptie van metalen in de met Beringiet behandelde grond verloopt in drie stappen (Vangronsveld et al., 1998¹⁹). De eerste stap (uren) is een soort van

bekalkingseffect oftewel een pH-effect. Als gevolg van de hogere pH bevinden zich minder metalen in oplossing, deze metalen worden gebonden aan de snel en makkelijk bereikbare bindingsplaatsen. De tweede stap (dagen) is coprecipitatie aan Fe-, Mn- en Al-oxides. En als derde en laatste stap (jaren) wordt genoemd kristalgroei en metaaldiffusie in het minerale oppervlak, waardoor de metalen voor langere tijd (semi)permanent worden vastgelegd (Wessolek & Fahrenhorst, 1994²⁰).

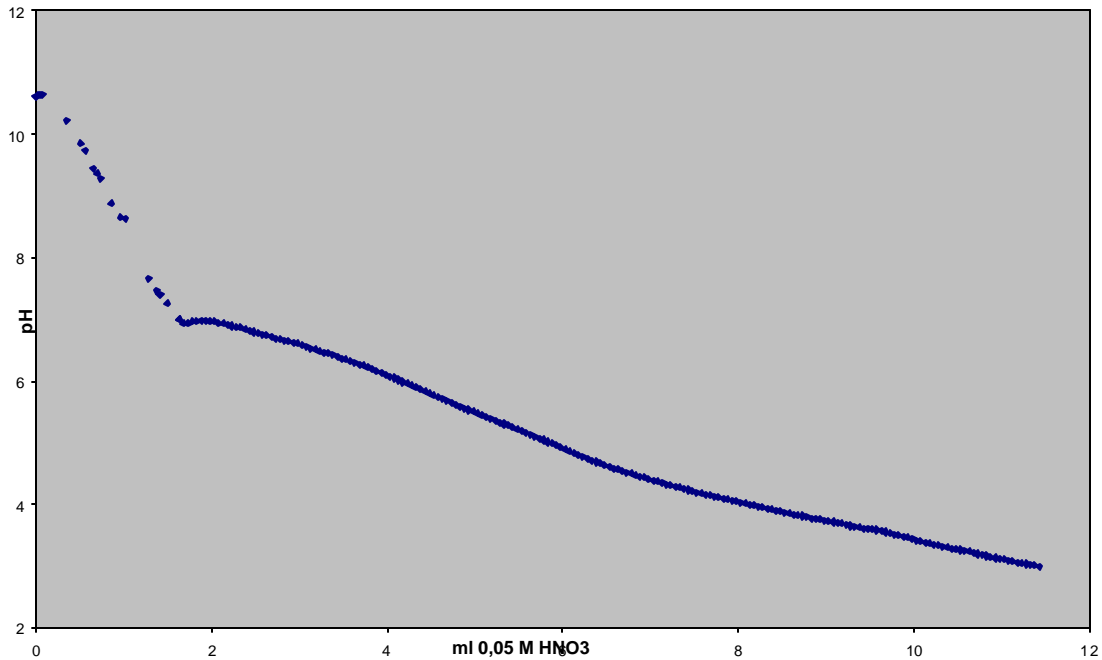


Fig. 2.1 Buffercapaciteit van Beringiet. Gemiddelde curve van twee titraties Beringiet. Bepaald door 0,25 g Beringiet te titreren met 0,05 M HNO₃

2.1.3 Toepassing

Beringiet heeft een hoge bindingscapaciteit voor metalen en het blijkt ook uit praktijkproeven dat de metalen op de middellange termijn (ongeveer 10 jaar) vastgelegd blijven (Vangronsveld, 1996¹⁸). Op langere termijn is met behulp van modellen onderzoek gedaan over de langjarige vastlegging van zware metalen met behulp van Beringiet (Wessolek & Fahrenhorst, 1994²⁰). Uit dit onderzoek komt naar voren dat Beringiet Cd en Zn gedurende 80 jaar immobiliseert. Daarnaast bleek uit onderzoek naar groentes verbouwd (Vangronsveld et al., 1994¹⁷) op met Sb, Pb en As vervuilde gronden, dat de gehalten aan deze zware metalen onder de Belgische normen lagen (Belgische richtlijn, 2 december 1991). In deze onderzoeken is echter extra organische stof aan de grond toegevoegd, waardoor de CEC van de grond kunstmatig verhoogd is.

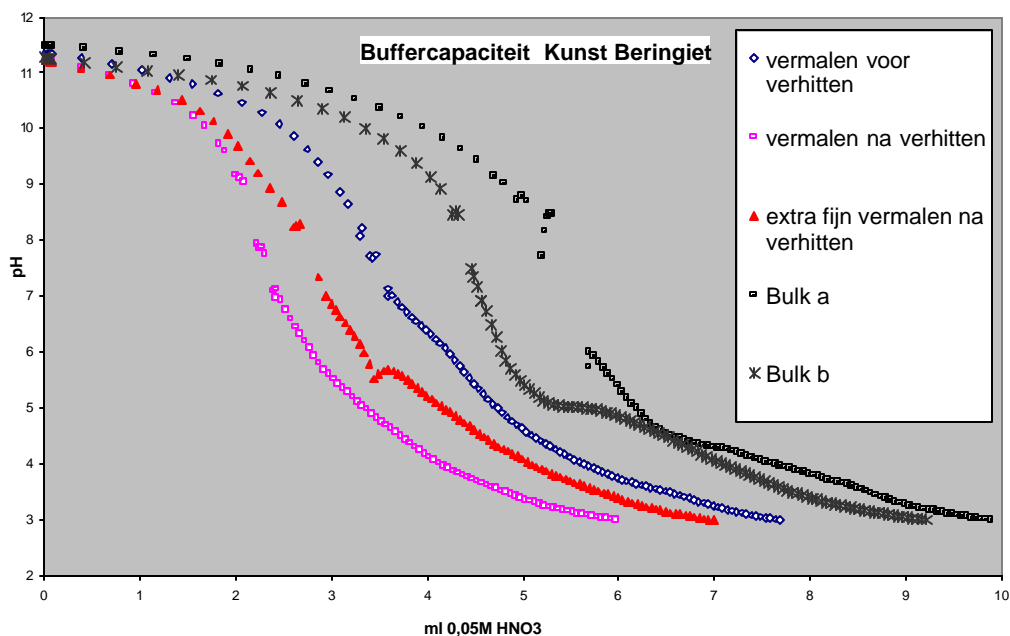
Over de effectiviteit en toepasbaarheid van Beringiet lopen de meningen echter uiteen. Het wordt als een oplossing gezien voor gebieden met zware-metalen-belasting, waar geen geld of noodzaak voor totale sanering aanwezig is. Het wordt

echter ook beschouwd als een vorm van bekalken of zelfs het dumpen van chemisch afval. Dit laatste vanwege het hoge gehalte aan zware metalen van Beringiet (tabel 2.1). Overheden zouden door deze hoge gehalten afgeschrikt kunnen worden om Beringiet te gebruiken.

2.2 KunstBeringiet

2.2.1 Introductie

Beringiet in het Belgische Beringen raakt op. Het is mogelijk dat het afval van andere kolenverbrandingsinstallaties in Europa ook te gebruiken is als immobilisator, maar kwaliteits- en samenstellingsverschillen kunnen gebruik ervan bemoeilijken. Ook geeft de toepassing van dit afval problemen met nationale wetgeving wegens de hoge gehalten aan zware metalen in dit afval. Beringiet heeft hoge gehalten aan zware metalen (tabel 2.1). Als Beringiet nageemaakt kan worden op een schone manier heeft dat dus veel voordelen. Vandaar dat in het kader van dit project gekozen is om te proberen een kunstmatige vorm van Beringiet te maken. Het kunstBeringiet is verkregen door een partij jonge zeeklei te bewerken. De jonge zeeklei lijkt in samenstelling op de grondstof van Beringiet. Het kunstBeringiet wordt geproduceerd door in het laboratorium een hoeveelheid jonge zeeklei in de moffeloven gedurende 3 dagen te verhitten bij 850 °C. In de jonge zeeklei was kalk aanwezig doordat het veel schelpresten bevat. De klei wordt voor het bakken eerst gedroogd en gemalen. Als de klinker pas na verhitten gemalen wordt, blijkt het bufferende vermogen van kunstBeringiet een stuk lager te liggen (figuur 2.2).



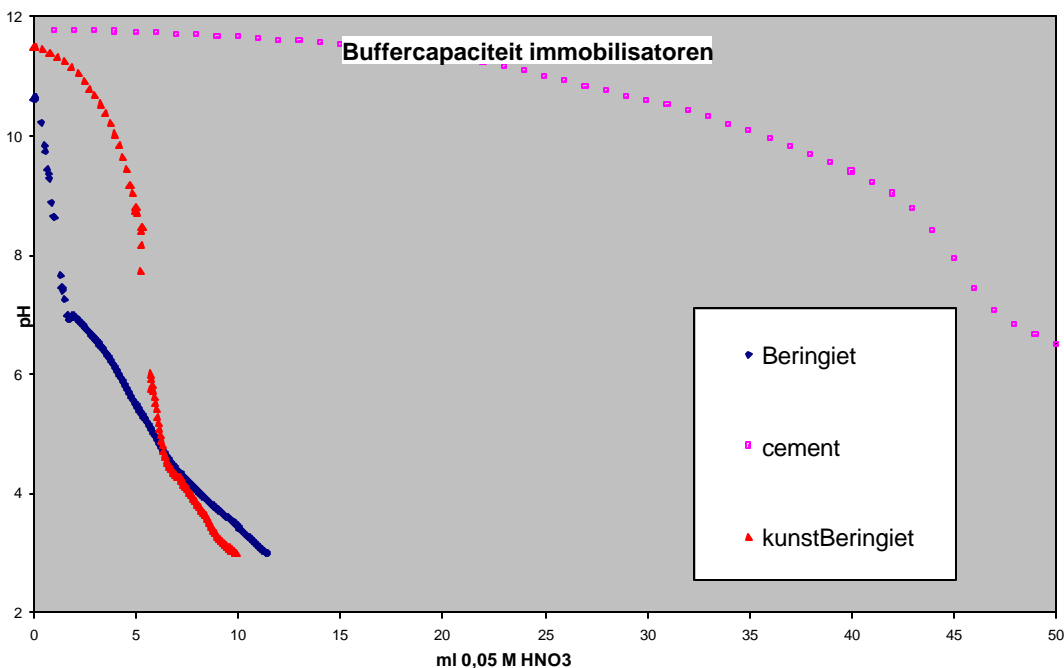
Figuur 2.2 Buffercapaciteit kunstBeringiet, 0,25 g per titratie ingewogen getitreerd met 0,05 M HNO₃. Bulk a en Bulk b zijn twee titraties genomen uit de dezelfde voorraad kunstBeringiet waarmee gewerkt is, de andere drie titraties verschillen op grond van hun productieproces

2.2.2 Werkingsmechanisme

Door middel van een titratie is de bufferende capaciteit bepaald. Deze Capaciteit lijkt in de zelfde orde van grote te liggen als die van Beringiet (figuur. 2.3). De buffer is alleen anders opgebouwd zoals aan de vorm van de curve te zien is. Op grond van zijn samenstelling, bufferende capaciteit en alkaliniteit lijkt deze stof in eerste instantie geschikt als immobilisator.

2.2.3 Toepassing

In dit laboratoriumonderzoek wordt deze stof meegenomen. Als uit de resultaten van het onderzoek naar voren komt dat dit kunstBeringiet werkt, zijn er grote mogelijkheden voor deze stof. De grondstoffen zijn goedkoop en omdat het gemodificeerde klei is, is niet te verwachten dat er fricties met milieuwetgeving zullen optreden. Mogelijke knelpunten zouden productieproblemen kunnen zijn. KunstBeringiet vertoont variatie in bufferende capaciteit afhankelijk van het productieproces (figuur 2.2). Daarnaast is ook binnen een monster variëteit in bufferende delen aanwezig, zoals uit de lijnen bulk A en B in figuur 2.2 blijkt. Het ligt in de verwachting dat deze verschillen gebaseerd zijn op enerzijds verschillende productieprocessen en anderzijds de textuur van het monster. Uit figuur 2.2 blijkt dat extra malen effect heeft op de bufferende capaciteit. Daarnaast zijn er verschillen tussen vermalen voor verhitten van de klei en vermalen na verhitten van de klei. De verschillen in bufferende capaciteit zijn echter ook in Beringiet aanwezig (De Boodt, 1991¹).



Figuur 2.3 Vergelijking van de buffercapaciteit van onderzochte immobilisatoren, 0,25 g immobilisator getitreerd met 0,05 M HNO₃

2.3 Hoogovencement

2.3.1 Introductie

Een ander product dat afkomstig is uit een verbrandingsoven is hoogovencement. Het cement dat in deze proef gebruikt is, is afkomstig van de ENCI en heeft de codering CEM III /B 42.5. Dit cement is gemaakt door kalk met klei of andere materialen van gelijke bulkcompositie en reactiviteit te verhitten tot 1450 °C. De klinker die hieruit ontstaat wordt nog gemengd met een klein percentage gips en fijne grond om het cement te complementeren. In tabel 3.2 staat de samenstelling van cement vermeld. Afhankelijk van de cementsoort kunnen deze percentages enigszins variëren (Cement Chemistry, 1990¹⁵).

Tabel 2.2 Samenstelling van hoogovencement 42,5 CEM III/B (ENCI, 1998³)

Element	Percentage
SiO ₂	28
Al ₂ O ₃	12
CaO	43
MgO	9
Fe ₂ O ₃	1

2.3.2 Werkingsmechanisme

Cement is sterk alkalisch en beschikt over een grote buffercapaciteit (figuur 2.3) en reactiviteit (Cement Chemistry, 1990¹⁵). Deze reactiviteit is nodig om beton te kunnen produceren. Daarnaast heeft cement hoge gehalten aan oxides (zie tabel 2.2). Aan Al- en Fe-oxides kan copreceptatie plaatsvinden van zware metalen.

Door deze eigenschappen zou cement metalen in de bodem vast kunnen leggen. Door de alkaliniteit van cement zal de pH in de bodem stijgen, waardoor de Cd en Zn minder beschikbaar zullen zijn. Over deze toepassing van cement is echter weinig bekend. Vastlegging van zware metalen door middel van cement gebeurde tot nu toe door de desbetreffende grond letterlijk in beton te veranderen.

2.3.3 Toepassingen

Als cement werkt is het een bulkmateriaal dat ervoor kan zorgen dat in vervuilde gronden zware metalen vastgelegd worden. Cement is goedkoop en algemeen verkrijgbaar, en biedt door zijn fysische en chemische eigenschappen perspectief als immobilisator.

Aan de toepassing van cement kunnen bepaalde nadelen kleven. Omdat geen eerdere data bekend zijn over cement, is niet bekend of cement werkt. Er is weinig informatie bekend over het gedrag van cement bij langdurige toepassing in de bodem. Daarnaast zou cement als gevolg van zijn fijne textuur en zijn samenstelling

makkelijk kunnen uitspoelen en zijn er nauwelijks data bekend van het gedrag van deze stof in de grond. Door de hoge pH van de grond zou cement een negatieve invloed kunnen hebben op het bodemleven.

Uit de data van de uit te voeren onderzoeken zal naar voren komen in hoeverre cement kan bijdragen aan de immobilisatie van zware metalen. Ook zal het onderzoek een indicatie geven op de effecten op het bodemleven. Hierna kan geëvalueerd worden of verder onderzoek naar deze toepassing zin heeft.

3 Onderzoek naar werkingsmechanisme Beringiet

3.1 Introductie

De werkingsmechanismen van Beringiet zijn nog niet helemaal duidelijk. Veel auteurs geven aan dat Beringiet naast een pH-effect, nog een extra metaalbindende capaciteit bezit (De Boodt et al., 1991¹; Vangronsveld et al., 1998¹⁹; Wessolek & Fahrenhorst, 1994²⁰). Deze zou berusten op coprecipitatie met Al-, Fe- en Mn-oxides, kristalgroei en diffusie in het minerale oppervlak van Beringiet. Ander onderzoek (Osté et al., 1998¹⁰) weerlegt dit. Uit dit onderzoek komt naar voren dat Beringiet-toevoeging gelijksoortige effecten sorteert als bekalking tot een vergelijkbare pH. Dit is bereikt door een hoeveelheid kalk toe te voegen, waardoor de pH overeenkomt met de pH die ontstaat als Beringiet toegevoegd wordt. Tussen de grond behandeld met Beringiet en de bekalkte grond werden geen verschillen in metaalbindende capaciteit gevonden.

Om over het werkingsmechanisme duidelijkheid te krijgen is een schudproef uitgevoerd. In deze schudproef zal de metaalbindende capaciteit van grond afkomstig uit Budel behandeld met verschillende hoeveelheden Beringiet onderzocht worden. Deze proef vindt plaats bij verschillende pH's en ionsterktes. Doel van deze proef is uitsluitel te krijgen of, en zo ja in welke mate, Beringiet bovenop een pH-afhankelijke binding nog een extra adsorptiecapaciteit heeft voor zware metalen. Met behulp van de data is een adsorptiemodel van Budelgrond bewerkt met Beringiet verkregen.

3.2 Materiaal en methoden

3.2.1 Opzet

Voor deze proef is Budelgrond gebruikt. Er zijn 5 series ingezet. Drie series met een streef-pH van 6,5 en verschillende $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -achtergrondconcentraties, namelijk 0,002, 0,01 en 0,05 M, en nog twee series met een streef-pH van 5 en 8 maar wel een 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -achtergrondconcentratie. Deze 5 series zorgen ervoor dat een pH-range en een $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -range verkregen zijn (zie tabel 3.1). Aan alle oplossingen is $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ toegevoegd tot een concentratie van ongeveer 50 mg/l. Alles is in duplo

ingezet. Daarnaast zijn er de volgende blanco's meegenomen. De gebruikte schudoplossingen, dit om de exacte hoeveelheid $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ te bepalen en blanco's voor Budelgrond en Beringiet in 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, aan deze blanco's is dus geen extra Zn toegevoegd. De proef is uitgevoerd in PE-schudflessen van 250 ml.

In tabel 3.1 staat de proefopzet. De aan de monsters toegevoegde $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ -oplossingen zijn verkregen door $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ eerst op te lossen in een respectievelijk 0,002 M, 0,01 M en 0,05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing. In deze oplossingen zijn de concentraties $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ 10 keer zo hoog als in de schudoplossingen. Aan de schudoplossingen is 10 ml van deze oplossingen toegevoegd, zodat in de uiteindelijke schudoplossing 50 mg/l zinkchloride aanwezig is. De pH's in de schudoplossingen zijn gemodificeerd met behulp van 0,005 en 0,05 mmol/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 0,3 M HNO_3 .

Tabel 3.1 Proefopzet Schudproef. De gewichten zijn op drooggewichtbasis. Per monster is het totaalvolume 100 ml oplossing. De proef is in duplo uitgevoerd

Series	
Serie 1	0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + streef-pH 5
Serie 2	0,002 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + streef-pH 6,5
Serie 3	0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + streef-pH 6,5
Serie 4	0,05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + streef-pH 6,5
Serie 5	0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + streef-pH 8
	Elke serie bestaat uit vier verschillende monsters, namelijk: *1 g Beringiet *0,3 g Beringiet +9,7 g Budelgrond *1 g Beringiet +9,0 g Budelgrond *10 g Budelgrond * $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ toegevoegd zodat de concentratie per monster 50 mg/l is
Blanco's	
Budelgrond	10g in 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bij een streef-pH van 6,5
Beringiet	1g in 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bij een streef-pH van 6,5
Controles	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,002 M en 0,01 M en 0,05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Zn}(\text{Cl})_2$	0,002 M en 0,01 M en 0,05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ met ongeveer 500 mg/l $\text{Zn}(\text{Cl})_2$

3.2.2 Uitvoering

Het percentage droge stof van de Budelgrond is bepaald. Dit is gebeurd door Budelgrond in een stoof te drogen gedurende 24 uur bij 105 °C. Hierna is een voorproef opgezet om een indicatie te krijgen van de hoeveelheid zuur of base die toegevoegd moest worden aan de verschillende monsters om tijdens de schudproef het gewenste pH-regime te verkrijgen. De uit de voorproef bepaalde hoeveelheden zuur en base zijn in stappen gedurende 7 dagen na herhaald pH-meten toegevoegd zodat te plotselinge pH-schokken vermeden zijn en er niet te extreem zure en of basische omstandigheden zijn ontstaan. Gedurende de pH-modificaties is geschud met een snelheid van 125 rpm. Na pH-modificaties zijn alle monsters tot 100 ml

oplossing aangevuld met $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing. Tot slot zijn de monsters 24 uur geschud om evenwicht te bereiken.

3.2.3 Verwerking monsters

De eind-pH van de monsters is gemeten. Hierna zijn de monsters gecentrifugeerd met een snelheid van 3000 omwentelingen per minuut. Na centrifugatie zijn de monsters gefiltreerd over glass fibre prefilters en 0,45- μm -membraanfilter van Schleicher en Schuell. De oplossingen zijn daarna in afwachting van analyses in de koeling opgeborgen. De DOC-gehalten zijn gemeten en de concentraties metalen zijn door middel van IPC-analyse bepaald.

3.3 Resultaten

Op de data is een multiple regressie analyse uitgevoerd. In deze analyse is de beste fit tussen de factoren $[\text{Zn}]_{\text{oplossing}}$, hoeveelheid Zn aan vaste fase (Q), pH, [Ca] en de CEC van de grond berekend. De beste fit is afhankelijk van de beste correlatie en de kleinste standaardafwijking. In figuur 3.1 staan de berekende versus de gemeten waarden voor regressiemodel 3.1.

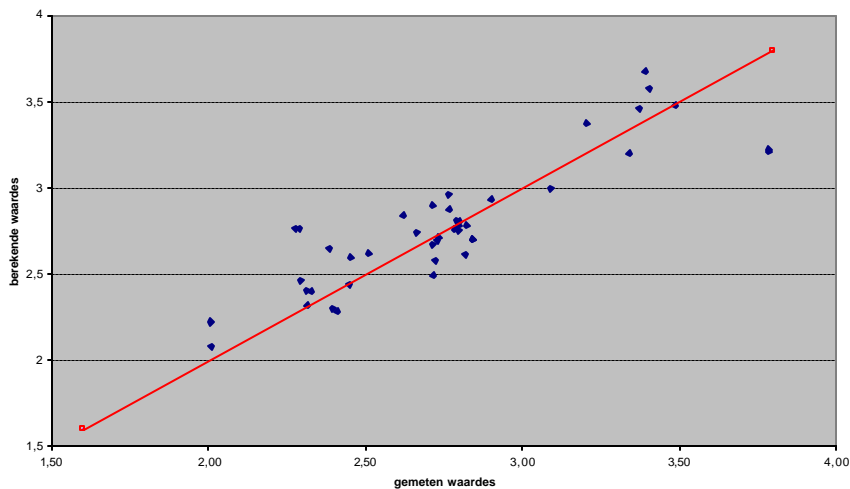
$$\log Q_{\text{Zn}} = 0,43 \log[\text{Zn}] - 0,45 \log[\text{Ca}] + 0,40 \text{pH} + 1,2 \log \text{CEC} \quad (3.1)$$

Q	= Zn mg/kg vaste stof
[Zn]	= Zn mg/l in oplossing
[Ca]	= Ca mg/l in oplossing
CEC	= Cation Exchange Capacity $\text{cmol}_c/\text{kg} \Rightarrow 5,4 * \% \text{ Budelgrond} + 20 * \% \text{ Beringiet} (\% \text{ op drooggewichtbasis})$
CEC _{Budelgrond}	= 5,4 cmol_c/kg
CEC _{Beringiet}	= 20 cmol_c/kg
r^2	= 0,76
s.e.	= 0,21

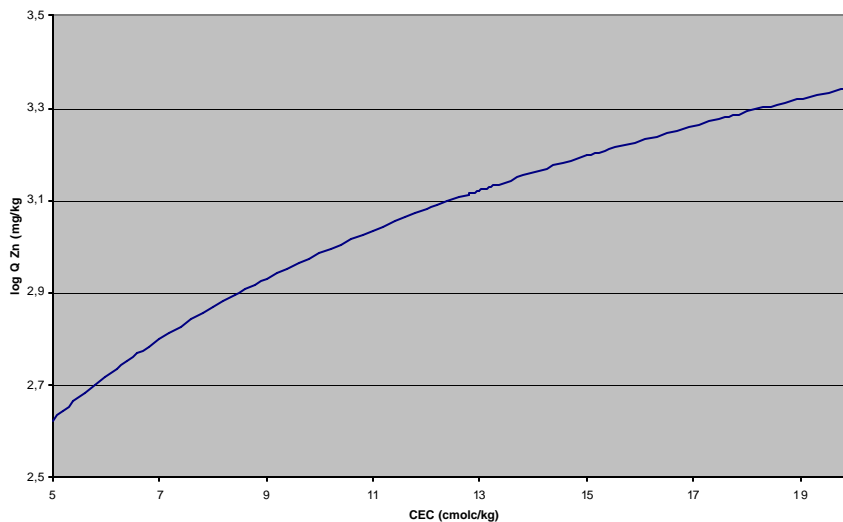
Als in de regressievergelijking het relatieve percentage Beringiet gevarieerd wordt door de CEC te variëren terwijl de andere variabelen constant verondersteld worden (figuur 3.2) heeft het percentage Beringiet een klein effect op de Q_{Zn} (figuur 3.3). De CEC van de grond verandert bijvoorbeeld nauwelijks bij 10% Beringiet-additie. De CEC stijgt dan van 5,4 naar 6,9; dit komt overeen met een $\log Q_{\text{Zn}}$ van 0,1 oftewel ongeveer 1,3 keer zoveel zink. Als daarentegen de pH gevarieerd wordt terwijl de andere variabelen constant verondersteld worden is er bij een pH-stijging die bij 10% Beringiet-additie optreedt (Budelgrond heeft een pH van 4,5; bij 10% additie wordt die ongeveer 7) een stijging van de $\log Q_{\text{Zn}}$ van 1,0 wat overeenkomt met ongeveer 10 keer zoveel zink als in de onbehandelde Budelgrond. (figuur 3.3).

3.4 Discussie

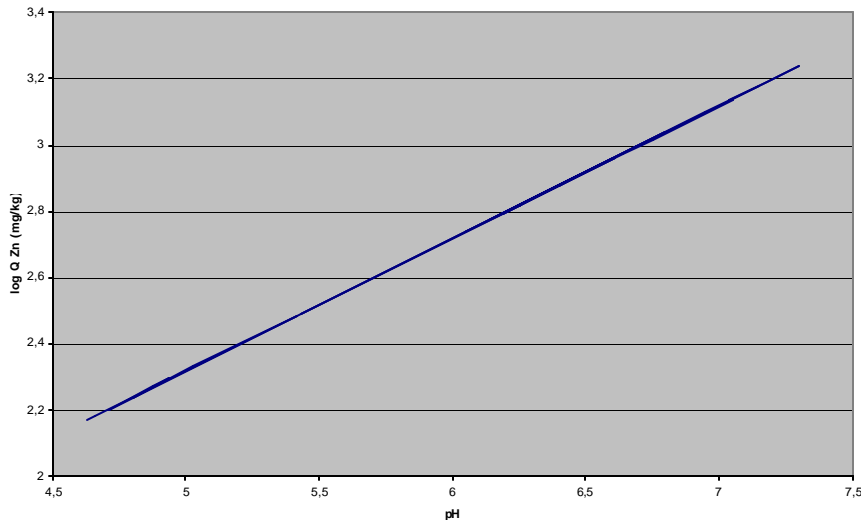
Doel van deze proef was uit te vinden of Beringiet naast een pH-afhankelijke nog een extra bindingscapaciteit heeft. Uit het adsorptiemodel blijkt dat er inderdaad naast een pH-effect nog een Beringiet-effect is. Maar ten opzichte van dit pH-effect is het Beringiet-effect bijzonder klein. In figuur 3.2 is te zien hoeveel de $\log Q_{Zn}$ varieert bij toenemend Beringiet-gehalte in Budelgrond. Dit is gedaan door de CEC te laten variëren. Er wordt hier gekeken naar het metaal-immobiliserende effect van een hoger gehalte Beringiet in Budelgrond bij constante pH, [Zn] en [Ca]. Bij een additie van bijvoorbeeld 10% Beringiet vermindert Beringiet los van het pH-effect de [Zn] in oplossing nauwelijks (toename $\log Q_{Zn}$ toe te schrijven aan Beringiet ongeveer 0,1 $\log Q_{Zn}$ mg/kg). Praktisch lijkt een grotere additie als 10% in de grond niet haalbaar. Het pH-effect hierbij vergeleken is veel groter (toename $\log Q_{Zn}$ toe te schrijven aan Beringiet ongeveer 1,0 $\log Q_{Zn}$ mg/kg) zoals uit figuur 3.3 blijkt.



Figuur 3.1 Modelfit, de gemeten versus de berekende waarden van vergelijking 3.1



Figuur 3.2 Vgl. 3.1 met $pH = 6$, $[Ca] = 600$ mg/l, $[Zn] = 30$ mg/l. $\log Q_{Zn}$ (mg/kg) uitgezet tegen het relatieve Beringiet-percentages in de vorm van de CEC



Figuur 3.3 Vgl. 3.1 met $CEC = 6$, $[Ca] = 600 \text{ mg/l}$, $[Zn] = 30 \text{ mg/l}$. $\log Q_{Zn} \text{ (mg/kg)}$ uitgezet tegen de pH

In verhouding lijkt het extra sorptie-effect van Beringiet-additie in de grond in het niet te vallen in vergelijking met het effect van een pH-verhoging in de grond ($10^{0.1}$ t.o.v. 10^1 is ongeveer een factor 30 verschil). Processen zoals diffusie in het minerale oppervlak en kristalgroei zijn langjarige processen. Het is maar de vraag in hoeverre dit soort processen zich in het tijdstraject van deze sorptieproef afgespeeld hebben. Een extra metaal bindend effect echter lijkt op grond van deze dataset minimaal te zijn.

In het Belgische Maatheide worden verontreinigingen van zware metalen al gedurende 10 jaar geïmmobiliseerd met behulp van Beringiet (Vangronsveld, 1994¹⁷; Vangronsveld et al., 1995¹⁶). Uit modelonderzoek naar de langdurige fixatie van Cd- en Zn-metalen met behulp van Beringiet (Wessolek & Fahrenhorst, 1994²⁰) lijkt Beringiet op lange termijn te werken (± 80 jaar).

Beringiet is een alternatief voor bijvoorbeeld het bekalken van verontreinigde gronden. Het heeft zich in de praktijk bewezen en werkt vanwege de grote buffer langdurig. Hierdoor hoeven er dus niet regelmatig opnieuw toevoegingen aan de grond gedaan te worden. Aan de andere kant lijkt op grond van deze dataset het toevoegen van een stof die een hoge buffercapaciteit heeft en in staat is de pH van de bodem te verhogen een goed alternatief voor Beringiet te zijn. Een bijkomend voordeel is daarbij dat deze stof niet zoals Beringiet verontreinigd hoeft te zijn.

3.5 Conclusies

Uit de resultaten komt naar voren dat:

1. Beringiet-toevoeging Zn immobiliseert.
2. De werking van Beringiet op een pH-effect berust.
3. Er naast het pH-effect een klein extra intrinsiek bindingseffect is.

4 Vergelijking van de werking van (potentiële) immobilisatoren door middel van extracties

4.1 Introductie

Om de werking van immobilisatoren te onderzoeken, wordt gekeken naar de beschikbaarheid van de zware metalen in de bodem. Extractiemethoden geven aanwijzingen over de beschikbaarheid van zware metalen in de bodem. In de voorbereiding op dit project zijn al extracties op Budelgrond behandeld met Beringiet uitgevoerd. Beringiet werd aan Budelgrond toegevoegd in verschillende percentages, namelijk 0, 2,5, 5 en 10%. Van deze monsters zijn de totaalgehalten zink en cadmium bepaald en er zijn extracties met behulp van EDTA, $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ en HNO_3 uitgevoerd. Uit deze resultaten is gebleken dat een optimale Beringiet-toevoeging tussen de 2,5 en 5% ligt. Ook de resultaten van het uitloogonderzoek van TNO-MEP ondersteunden deze getallen. Voor de veldproef is op grond hiervan in eerste instantie gekozen voor een toevoeging van 3%. Om een vervanger van Beringiet te vinden is informatie nodig over hoe deze vervangers zich gedragen. Daarom zijn in dit experiment naast Beringiet twee potentiële vervangers meegenomen. Het betreft hier cement en kunstBeringiet (zie paragraaf 2 van deze bijlage).

De immobilisatoren zijn in verschillende hoeveelheden aan de Budelgrond toegevoegd. Op Budelgrond behandeld met deze immobilisatoren zijn EDTA-, HNO_3 - en $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ -extracties uitgevoerd. Door middel van de extracties zijn de verschillende immobilisatoren op hun metaalbindende werking vergeleken. De verschillende extractie methoden geven een beeld in welke mate en welke vorm Cd en Zn gebonden zijn aan de grond:

- $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ -extractie: de hoeveelheid zware metalen die met $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ te extraheren is, is een maat voor de hoeveelheid zware metalen die beschikbaar zijn voor plantopname of de biobeschikbaarheid (Sauerbeck & Styperek, 1984¹³; Sanders et al., 1987¹²; Erp et al., 1998⁴).
- EDTA-extractie: deze extractie geeft een beeld van de hoeveelheid geëxtraheerde zware metalen die geassocieerd zijn met de CEC van de grond en de organische fase (Forstner, 1984⁵). Er worden dus meer metalen geëxtraheerd in verhouding tot de $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ -extractie. Dit blijkt uit tabel 5.2.
- HNO_3 -extractie: bij deze extractie worden de zware metalen die aan de relatief zwak gebonden plekken gebonden zitten en de metalen geadsorbeerd aan het CEC losgemaakt (Forstner, 1984⁵). Door de lage pH gedurende deze extractie worden de hele beschikbare fractie aan metalen losgeweekt. In totaal worden meer metalen geëxtraheerd als bij de voorgaande twee extracties.

Deze extracties geven een beeld over de beschikbaarheid en de bindingsvorm van Cd en Zn. Daarnaast zijn door middel van een destructie de totaalgehalten aan de zware metalen cadmium en zink bepaald.

Doel van deze proef is een vergelijking te maken van Beringiet met kunstBeringiet en cement, dit om meer informatie te verkrijgen over de metaal-immobiliserende werking van deze stoffen en te bekijken of in een van deze stoffen een potentiële vervanger schuilt. Hiernaast zal doordat er verschillende hoeveelheden immobilisator

toegevoegd zijn aan de Budelgrond duidelijker worden hoeveel immobilisator toegevoegd moet worden om de gewenste immobilisatie van de contaminanten te bewerkstelligen.

4.2 Materiaal en methoden

4.2.1 Opzet

Aan grond afkomstig uit Budel zijn cement, Beringiet en kunstBeringiet toegevoegd in 1, 3 en 5% op gewichtbasis. Daarnaast zijn blanco's meegenomen voor Budelgrond, cement, Beringiet en kunstBeringiet. De proef is in duplo uitgevoerd. Het totaalgewicht per monster is 100 g. Dit is genoeg voor het doen van de benodigde analyses. Het vochtgehalte van de Budelgrond is 8%. Dit is bepaald door de grond 24 uur in de stoof te zetten bij 105 °C. De 100 g totaalgewicht per monster is gebaseerd op natgewicht van de grond. De monsters zijn luchtdicht in PE-zakken verpakt en vier weken in het donker bij 15 °C weggelegd. Na deze vier weken is de pH bepaald en zijn extractie met behulp van EDTA, $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ en HNO_3 uitgevoerd. Tot slot is de grond gedeestruerd met koningswater.

4.2.2 pH-bepaling

Nadat de proef uitgehaald is zijn de pH-KCl, pH- H_2O gemeten. De pH- H_2O is bepaald door het monster met demiwater te schudden. Dit in een 1:5-verhouding grond:water. In een 100-ml-PE-fles is 10 g monster (natgewicht) afgewogen en 50 ml demiwater toegevoegd. De oplossing is 2 uur geschud bij een snelheid van 125 rpm^a. Na twee uur is de pH gemeten. De pH-KCl is bepaald door het monster met 1 M KCl te schudden. Een 1-M-KCl-oplossing is aangemaakt. De schudverhouding is wederom 1:5, grond:KCl. In een 100-ml-PE-fles is 10 g monster en 50 ml KCl-oplossing toegevoegd. De oplossing is 2 uur geschud bij een snelheid van 125 rpm^a. Na twee uur schudden is de pH gemeten.

4.2.3 EDTA-extractie

Extractie met een 0,05-M-EDTA-oplossing met 0,1 M $\text{Ca}(\text{Cl})_2$. De oplossing is aangemaakt door Tritriplex ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) op te lossen in een demiwater, hierna is $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ oplossing toegevoegd. Om neerslag te voorkomen is eerst al het EDTA opgelost waarna de $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ in stappen is toegevoegd. Hierna is de pH op 5,0 gebracht door in stappen Na(OH) pellets toe te voegen tot een pH van ongeveer 5. Met behulp van enkele ml 10x verdund geconcentreerd HCl is de pH op 5,0 ingesteld. Tijdens de aanmaak is constant met een magneetroerder gemengd. In een 100-ml-PE-fles is 10 g (natgewicht) monster en 50 ml EDTA-oplossing toegevoegd. Hierna is 1 uur in het donker bij kamertemperatuur bij 125 rpm geschud^a. Hierna zijn de monsters gefiltreerd over Sleicher en Schuell 589/1 ½ filters. De monsters zijn in

afwachting van analyse in de koeling bij 5 °C opgeborgen. De monsters zijn geanalyseerd op een ICP^c.

4.2.4 0,43-M-HNO₃-extractie

Extractie met een oplossing van 0,43 M salpeterzuur. Het monster is geëxtraheerd door 5 g monster en 50 ml HNO₃-oplossing voor 2 uur op kamertemperatuur te schudden bij 125 rpm^a. Er is niet gecompenseerd voor zuurbindende bestanddelen. De monsters zijn over een valfilter van het type Sleicher en Schuell 589/1 ½ gefilterd en in afwachting van analyse bij 5 °C in de koeling bewaard. De monsters zijn geanalyseerd op een ICP^c.

4.2.5 0,01-M-Ca(Cl)₂-extractie

Extractie met 0,01-M-Ca(Cl)₂-oplossing. Het monster is geëxtraheerd door 5 g monster (natgewicht) met 50 ml Ca(Cl)₂-oplossing overnacht te schudden op 125 rpm^a in een 100-ml-PE-fles. De monsters zijn hierna gefilterd over Sleicher en Schuell valfilters 589/1 ½. het filtraat is opgevangen in een PE-fles en de pH is gemeten. In afwachting van analyse zijn de monsters bij 5 °C in de koeling bewaard. De monsters zijn geanalyseerd op een ICP^c. Daarnaast is het DOC-gehalte bepaald^b.

4.2.6 Koningswaterdestructie

Een koningswaterdestructie is uitgevoerd door 1 g ingewogen monster (natgewicht) overnacht in te laten werken met 16 ml koningswater (koningswater = een deel salpeterzuur op drie delen zoutzuur). Hierna zijn ze bij 165 °C gedurende 2 uur gedestruerd. De monsters zijn gefiltreerd over Sleicher en Schuell 589/1 ½ valfilters en opgevangen in 100-ml-maatkolven en met demiwater tot aan de maatstreep aangevuld. De monsters zijn op een ICP^c op zink en cadmium geanalyseerd.

4.3 Resultaten

In tabel 4.1 staan de pH-H₂O en de pH-KCl gemeten vier weken na inzetten van de proef. Deze waarden maken duidelijk dat de toevoeging van immobilisatoren een behoorlijke pH-verhoging in de Budelgrond geeft. Cement geeft zelfs extreem hoge pH-waarden. De toevoeging van 1% cement geeft een te vergelijken pH-stijging als de toevoeging van 5% van Beringiet of kunstBeringiet. Hogere percentges toevoegingen geven pH-waarden van 8 en hoger in de grond. Deze waarden zouden problemen met het de bodem flora en fauna kunnen geven.

Tabel 4.1 pH-waardes na 4 weken behandeling

Monster	pH-H ₂ O	pH-KCl
Budel controle	5,1	4,14
1% Beringiet	5,94	4,76
3% Beringiet	6,38	5,59
5% Beringiet	6,58	6,13
1% Cement	7,05	6,43
3% Cement	8,86	8,82
5% Cement	10,35	10,25
1% Klei	6,1	4,85
3% Klei	6,56	6,13
5% Klei	7,37	6,56
Beringiet	11,62	11,74
Cement	12,53	12,52
Klei	12,64	12,71

In tabel 4.2 is een samenvatting gegeven van de waardes voor Cd en Zn die uit de experimenten naar voren kwamen. De Cd-waardes in de destructie bleven onder de bepalingsgrens van 3,1 ppm (parts per million of delen per miljoen). De eerdere destructies op Budelgrond gaven gehalten tussen de 0,9 en 4,3 ppm Cd aan. De waardes van deze destructie kunnen daarmee in overeenstemming zijn. De gehalten Cd en Zn in cement en kunstBeringiet komen overeen met respectievelijk de opgave van de fabrikant (ENCI, 1998³) en de natuurlijke achtergrondconcentratie van kleien.

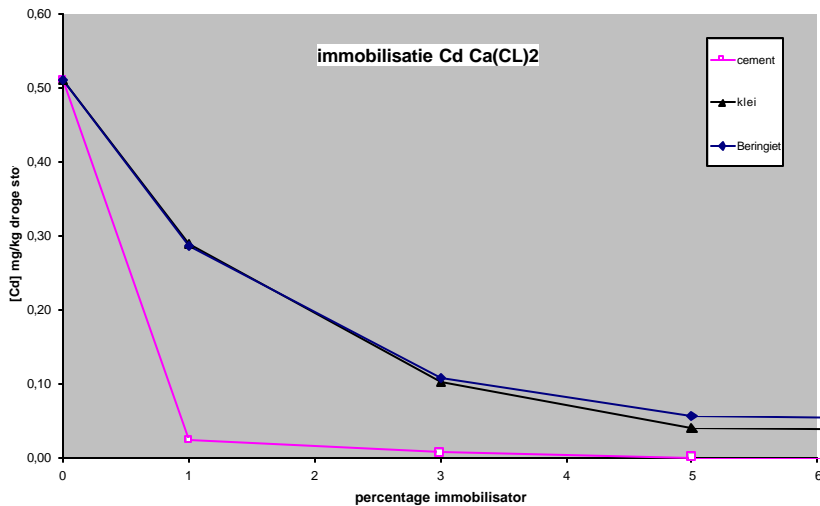
Uit de extractiedata is voor zowel Cd als Zn een trend op te maken dat bij toenemend gehalte immobilisator de gehalten Cd en Zn dalen (tabel 4.2). Alleen voor de gehalten van Zn bij de HNO₃-extractie gaat dit niet op. De series Beringiet en kunstBeringiet hebben bij deze extractie ongeveer gelijke zinkgehalten bij toenemend percentage immobilisator. Dit zou veroorzaakt kunnen zijn doordat al het Zn bij deze lage pH in oplossing gaat. De kleine verschillen tussen de HNO₃-extraheerbare fracties van de Beringiet en de kunstBeringiet series kunnen toegeschreven worden aan de variatie in Zn-gehalten in Budelgrond, zoals die te zien is bij de koningswaterdestructie. Doordat cement een grotere buffercapaciteit heeft is de pH bij de 0,43-M-HNO₃-extractie waarschijnlijk hoger waardoor dit effect niet optreed. In tabel 4.2 is te zien dat deze waardes niet afnemen wanneer een hoger gehalte immobilisator toegevoegd is.

In figuur 4.1 en figuur 4.2 is te zien hoe bij toenemend gehalte immobilisator de Ca(Cl)₂-geëxtraheerde Cd respectievelijk Zn afneemt bij toenemend percentage immobilisator. In figuur 4.3 en figuur 4.4 is te zien hoe de Ca(Cl)₂-geëxtraheerde gehalten Cd respectievelijk Zn uitgezet zijn tegen de pH. Bij hogere pH-waardes nemen de concentraties Cd en Zn af.

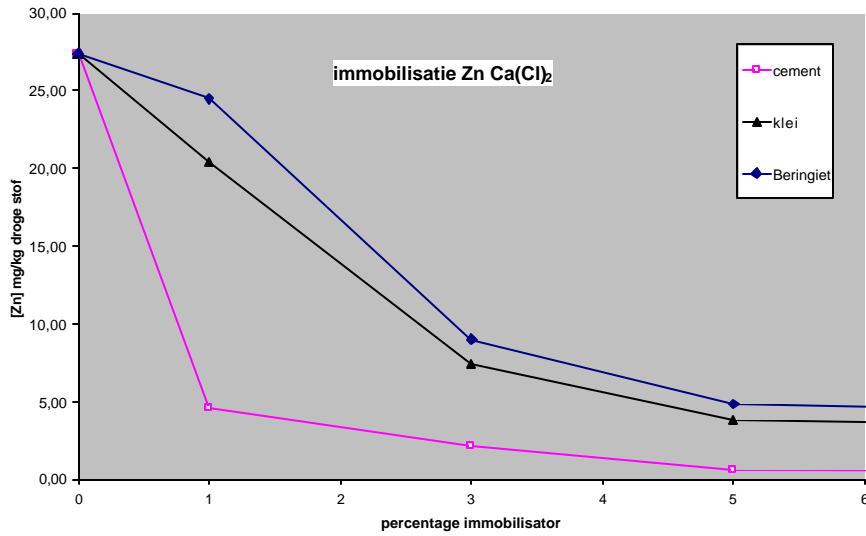
Tabel 4.2 Samenvatting van de meetresultaten voor extracties. De waardes zijn gemiddeldes. ppm = mg/kg droge grond. Koningswater = totaaldestructie met sterk zuur, EDTA = 0,05 M EDTA + 0,1 M Ca(Cl)₂ pH = 5, HNO₃ = 0,43 M HNO₃, Ca(Cl)₂ = 0,01 M Ca(Cl)₂. De destructiewaardes zijn op een andere ICP gemeten dan de extractiewaardes. Deze ICP heeft hogere bepalingsgrenzen, vandaar dat de gehalten Cd in de destructie monsters niet bepaald kon worden

		Cd ppm				Zn ppm			
		Koningswater	EDTA	HNO ₃	Ca(Cl) ₂	Koningswater	EDTA	HNO ₃	Ca(Cl) ₂
Budel	controle	<3,1	0,56	1,18	0,51	85,43	29,91	46,20	27,38
	1% Beringiet	<3,1	0,54	1,14	0,28	94,30	31,86	55,67	24,49
	3% Beringiet	<3,1	0,50	1,10	0,11	115,02	28,46	56,30	9,02
	5% Beringiet	<3,1	0,45	1,08	0,06	97,65	22,73	54,47	4,84
	1% cement	<3,1	0,17	1,05	0,02	95,45	22,33	49,62	4,62
	3% cement	<3,1	0,07	0,86	0,01	97,49	11,59	51,54	2,10
	5% cement	<3,1	0,02	0,81	0,00	103,73	7,35	57,45	0,57
	1% klei	<3,1	0,57	1,17	0,29	122,43	34,50	66,60	20,40
	3% klei	<3,1	0,50	1,11	0,10	106,48	28,19	69,05	7,46
	5% klei	<3,1	0,45	1,06	0,04	112,67	22,64	63,08	3,82
	beringiet	<3,1	0,01	0,32	0,00	224,94	0,78	84,38	0,00
	cement	<3,1	0,01	0,00	0,00	78,14	0,02	0,28	0,13
	klei	<3,1	0,00	0,08	0,00	70,23	0,37	8,16	0,03
		bepalings grens Cd bij destructies= 3,1 ppm							

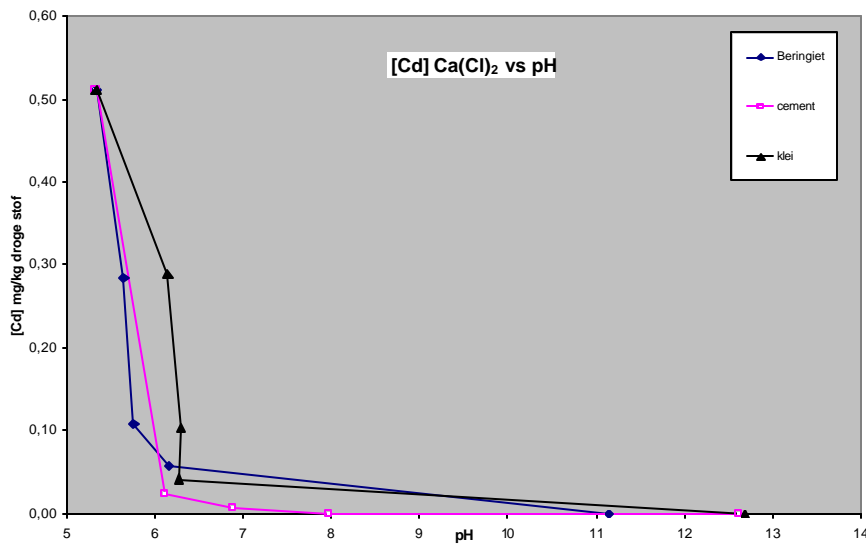
In figuur 4.5 staan de log-verdelingscoëfficiënten van de hoeveelheid Zn in vaste fase (mg/kg) gedeeld door de hoeveelheid Zn in de schudoplossing (mg/l) uitgezet tegen de pH van deze schudoplossingen. Uit de data lijkt het dat de log K en de pH lineair gerelateerd zijn. Daarnaast lijken de verschillende series onderling weinig te verschillen. De verschillen bij de hogere pH-waardes (>10) komen voort uit het feit dat de [Zn] in oplossing bij deze pH-waardes nauwelijks meer varieert, maar de Zn-gehalten in de vaste fase variëren nog wel als gevolg van de verschillende Zn-gehalten in de vaste fase.



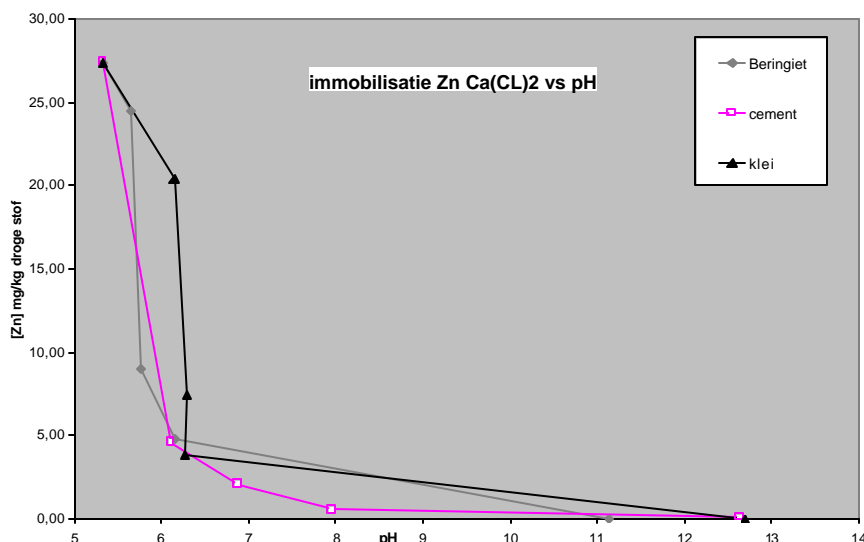
Figuur 4.1 Gehalte 0,01 M Ca(Cl)₂ extraheerbare Cd uitgezet tegen het percentage toegevoegde immobilisator aan Budelgrond



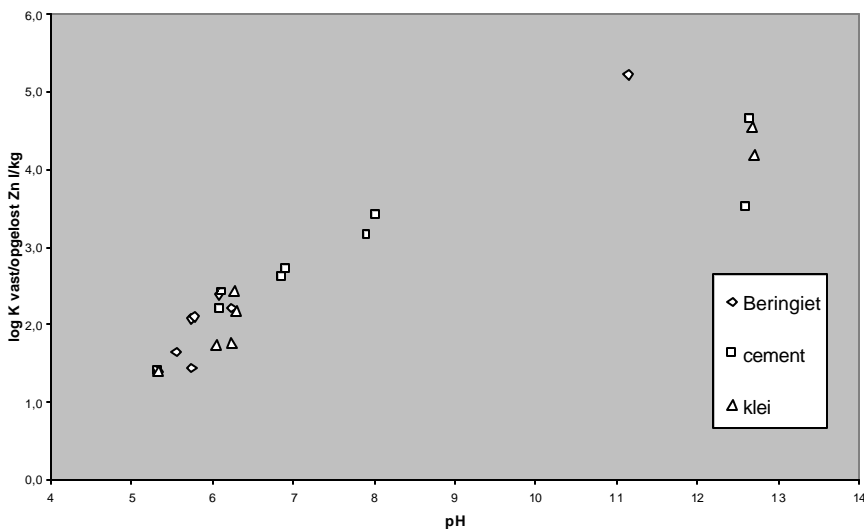
Figuur 4.2 Gehalte 0,01 M $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ extraheerbare Zn uitgezet tegen het percentage toegevoegde immobilisator aan Budelgrond



Figuur 4.3 Gehalte 0,01 M $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ extraheerbare Cd uitgezet tegen de pH van het monster. Dit zijn dezelfde monsters als in figuur 4.1 zijn uitgezet



Figuur 4.4 Gehalte 0,01 M $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ extraheerbare Zn uitgezet tegen de pH van het monster. Dit zijn dezelfde monsters als in figuur 4.2 zijn uitgezet



Figuur 4.5 $\log K_{[\text{Zn}] \text{ vast / opgelost}}$ van de verschillende series uitgezet tegen de pH

4.4 Discussie

De werking van alle drie de immobilisatoren berust op een pH-verhogend effect op de grond. In de figuren 4.1 en 4.2 is te zien dat cementtoevoeging een sterker effect heeft op de hoeveelheid extraheerbaar Cd en Zn dan de beide andere immobilisatoren. In de figuren 4.3 en 4.4 en uit tabel 4.1 is duidelijk te zien dat, bij een stijgende pH veroorzaakt door toevoeging van hogere percentages immobilisatoren, de metalen minder beschikbaar zijn. In paragraaf 3 van deze bijlage is gebleken dat bij gebruik van Beringiet de werking hiervan voornamelijk berust op de pH-verhoging in de grond. KunstBeringiet is net als Beringiet een gemodificeerd kleimineraal en de verwachting is daarom dat het werkingsmechanisme niet veel zal

verschillen van Beringiet. Cement bestaat voornamelijk uit CaO (tabel 2.2). CaO verhoogt de pH van de grond.

In figuur 4.5 is goed te zien dat de $\log K_{[Zn]_{\text{vast/opgelost}}}$ pH-afhankelijk is. Uit deze figuur komt een lineair verband tussen $\log K$ en de pH naar voren. Dit verband geldt voor alle drie de series. Andere onderzoeken lijken dit pH-effect ook aan te geven (o.a. Osté et al., 1998¹⁰). De werking van deze immobilisatoren berust dus op verhoging van de pH. Door de verhoogde buffercapaciteit van de grond blijft de pH ook op dit hogere niveau (Vangronsveld, 1996¹⁸).

Immobilisatoren hebben echter ook nog een in verhouding kleiner intrinsiek effect. Berengiet en kunstBerengiet voegen namelijk nog een hoeveelheid extra bindingsplaatsen aan toe op grond van hun eigenschappen als gemodificeerde kleimineralen (zie paragraaf 2 van deze bijlage). Ook cement voegt op grond van zijn reactiviteit en samenstelling extra bindingscapaciteit toe. Cement bestaat grotendeels uit oxides. Door de reactiviteit van cement in de grond ontstaan er nieuwe verbindingen waarin de zware metalen vastgelegd kunnen worden. Naast de overwegende samenstelling bestaand uit CaO heeft het ook hoge gehalten aan $Al(OH)_3$ en Fe_2O_3 . Aan deze stoffen kan coprecipitatie van zware metalen plaatsvinden, waardoor de hoeveelheid bindingssites voor de sorptie van zware metalen toeneemt. Uit figuur 4.5 en uit paragraaf 3 van deze bijlage komt naar voren dat dit intrinsieke effect echter minmaal is, zeker ten opzichte van het pH-effect.

Alle drie de immobilisatoren vertonen het gewenste gedrag, namelijk het immobiliseren van de contaminanten. Cement lijkt op grond van deze extracties de beste optie. Het heeft de grootste buffercapaciteit en het heeft reeds in een laag percentage toevoeging (1%) dezelfde immobiliserende effecten als de gemodificeerde kleimineralen in een 5%-toevoeging. Nader onderzoek naar deze toevoeging is echter noodzakelijk wanneer men deze toepassing wil inzetten. Dit omdat er weinig tot niets bekend is over het gedrag van kleine hoeveelheden cement in de grond.

Er zouden bijvoorbeeld complicaties kunnen optreden doordat door de fijne textuur van cement, het cement uitspoelt naar diepere grondlagen. Toevoeging van hogere concentraties cement in de grond zou (lokaal) tot veel hogere pH-waardes kunnen leiden (tabel 4.1). Dit zou problemen kunnen geven met het bodemleven. Door deze hoge pH-waardes is de vervuiling echter goed vastgelegd. Op een fabrieks- of parkeerterrein zal deze hoge pH-waarde weinig problemen geven in een natuurgebied echter wel. Hier zal dus een lager gehalte aan cement toegevoegd moeten worden. Afhankelijk van de bestemming van een bepaald terrein kan een afweging gemaakt worden.

4.5 Conclusies

Uit de resultaten komt naar voren dat:

- alle drie de immobilisatoren de hoeveelheid extraheerbare Cd en Zn verminderen,
- de werking van de immobilisatoren op een pH-effect berust,
- cement het meeste perspectief lijkt te bieden.

5 Effecten van Cd- en Zn-immobilisatie op *Lumbricus rubellus*

5.1 Introductie

Met zware metalen vervuilde gebieden geven ecotoxicologische risico's voor het bodemleven (Donker et al., 1994²). Populaties in het bodemleven worden door veel factoren beïnvloed, zoals bodemcondities, voedsel, predators en klimaat. Zo ook populaties van regenwormen (*Lumbricus rubellus*). Meer dan 60% van de aanwezige dierlijke biomassa in de bodem bestaat uit regenwormen. Regenwormen hebben een eiwitgehalte op droge stof basis van 60%. Regenwormen zijn dan ook kwalitatief hoogwaardig voedsel voor predators. Ze nemen een belangrijke positie in het voedselweb. In sommige gevallen bestaat er zelfs een direct verband tussen het aanbod van regenwormen in een bepaald gebied en de populatie grootte van de predator. Zo bestaat bijvoorbeeld 60% van het voedsel van de steenuil uit regenwormen en slechts 25% uit kleine zoogdieren (Ma, 1990⁷).

Zware metalen zorgen voor stress bij regenwormen. Door deze stress gaat een populatie regenwormen achteruit in aantal en gezondheid. Dit kan zodanig zijn dat de populatie zich niet meer kan herstellen en nagenoeg verdwijnt (Spurgeon et al., 1996¹⁴).

Door de gevoeligheid van regenwormen en hun belangrijke plaats in het bodemecosysteem (Ma, 1990⁷) kunnen regenwormen een goed beeld geven van de effecten van zware metalen op het bodemecosysteem. Met behulp van immobilisatoren worden metalen geïmmobiliseerd waardoor de biobeschikbaarheid afneemt (Vangronsveld, 1996¹⁸). De verwachting is dat als gevolg hiervan positieve effecten op groei en reproductie te zien zijn. Om deze effecten te kunnen bekijken is *Lumbricus rubellus* blootgesteld aan grond afkomstig uit Budel vervuild met zink en cadmium. In deze proef zijn drie immobilisatoren gebruikt, namelijk Beringiet, cement en kunstBeringiet. Deze immobilisatoren hebben een alkalisch karakter waardoor de pH van de grond omhooggaat. Zink- en cadmiumopname van regenwormen zijn gerelateerd aan de pH (Ma et al., 1983⁸). Bij een lagere pH zijn de metalen meer beschikbaar (RIVM, 1997. De opname zelf zou ook pH-afhankelijk kunnen zijn. Osté et al. vonden dat de opnames van zware metalen onafhankelijk zijn van de concentratie in de bodemoplossing en onafhankelijk van de pH (Osté et al., 1998¹⁰). Kiewit & Ma vonden dat de opname van Cd onafhankelijk is van de pH van de bodem maar afhankelijk is van de concentratie in de bodemoplossing (Kiewit & Ma, 1991⁶).

De regenwormen kunnen naast de stress afkomstig door zink en cadmium ook gevoelig zijn voor stress afkomstig van hogere pH-waarden in de bodem als gevolg van het gebruik van immobilisatoren. Daarom is vanwege deze hogere pH-waarden een controle meegenomen waarbij met behulp van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de grond op een vergelijkbare pH-niveau gebracht is. Hiernaast is nog een controle meegenomen van Kooyenburg-grond. Er is bekend hoe de wormen het in deze grond zouden moeten doen. Als de wormen het in deze grond niet goed doen dan is er waarschijnlijk iets

met de wormen aan de hand. Tot slot is ook een Kooyenburg-grond met behulp van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ op een pH gebracht die vergelijkbaar is met de pH te verwachten in de Budelgrond met immobilisatoren. Hieraan is te zien in hoeverre een pH-verhoging negatieve stress voor de regenwormen oplevert.

Het doel van deze studie is na te gaan of immobilisatoren invloed hebben op de overleving, groei en reproductie van *Lumbricus rubellus* in Budelgrond. Dit zal duidelijk worden aan de hand van de volgende parameters: Afbraak, gewichts-verandering, coconproductie, en zink- en cadmiumgehalten van *Lumbricus rubellus*.

5.2 Materiaal en methoden

5.2.1 Proefbeschrijving

Grond is verzameld te Budel. Aan deze grond is respectievelijk Beringiet (Budel Be), cement (Budel Ce) en kunstBeringiet (Budel Ka) toegevoegd. Dit is gebeurd door aan 2910 g natgewicht Budelgrond 90 g immobilisator toe te voegen. Dit komt overeen met een percentage immobilisator van 3%. Hiernaast zijn vier controles meegenomen: Budelgrond (Budel), Kooyenburg-grond (KOBG) en Budel en Kooyenburg-grond (Budel-pH en KOBG-pH) met een toevoeging van $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Met behulp van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is de pH op eenzelfde niveau gebracht als de grond met de immobilisatoren.

Er is 2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per kg natgewicht ingezet dit analoog aan onderzoek van Osté et al.¹⁰. Om te controleren of dit eenzelfde pH als de andere immobilisatoren zal opleveren is aan Budelgrond 1,5, 2, en 2,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per kg natgewicht toegevoegd. Na 24 uur is de pH-KCl en pH- H_2O bepaald. De pH-waarde van de toevoeging van 2 g/kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bleek overeen te komen met de waarde uit dit onderzoek.

De proef is ingezet in weckpotten van 1 liter. In elke pot is 650 g natgewicht Budel- of Kooyenburg-grond ingewogen. Hierna zijn de immobilisatoren en kalk toegevoegd. Dit is gebeurd door de desbetreffende grond in een dunne laag van ongeveer 1 cm uit te spreiden en met behulp van een fijne zeef de toevoegingen te verdelen en te mengen. De grond is hierna nogmaals goed gemengd en in weckpotten weggezet. Voor een proef met regenwormen dient de grond een vochtgehalte van ongeveer 18% ($\pm 1\%$) te hebben. Om de grond hierop te brengen zijn nogmaals de drooggewichten bepaald van Budel-grond en Kooyenburg-grond. Deze konden door uitdroging veranderd zijn. De drooggewichten zijn bepaald door de gronden overnacht in een stoof bij 105 °C te drogen. Hierna is de grond op een vochtgehalte van ongeveer 18% gebracht door demiwater toe te voegen. Met behulp van een mixer is het vocht goed door de grond gemengd. De grond is nu 24 uur weggezet. De volgende dag is de grond nog een keer losgemaakt en gemengd voor de wormen ingezet zijn. De proef is in viervoud uitgevoerd om een statistisch verantwoorde uitspraak te kunnen doen over de coconproductie.

Per pot zijn 5 *Lumbricus rubellus* ingezet. De wormen zijn voor het inzetten gewassen en gewogen. De wormen zijn gevoerd met elzenblad afkomstig van natuurgebied 'de Bruuck'. Dit blad is in een strooisellaag aanwezig boven in de potten. Deze laag is wekelijks gecontroleerd en indien nodig aangevuld. Hierdoor was er altijd een overmaat aan voer aanwezig. De proef vond plaats in een koelcel bij 15 °C. In deze koelcel was het licht constant aan. Omdat wormen niet van licht houden zullen ze niet in de strooisellaag gaan zitten maar in de grond.

5.2.2 Verwerking

De wormen zijn gedurende 4 weken blootgesteld aan de verschillende grondmengsels. Hierna zijn de potten leeggeschud en gecontroleerd op overlevende wormen. Deze wormen zijn gewassen en daarna gewogen. Nadat de wormen 2 dagen bij 15 °C gehongerd hebben om de maaginhoud te legen zijn ze nogmaals gewassen en gewogen. Hierna zijn ze ingevroren bij -20 °C.

Nadat de wormen uit de potten verwijderd zijn is 2*10 g grond per pot afgewogen om de pH-H₂O en de pH-KCl te bepalen volgens dezelfde methode als in 4.2.2. De rest van de grond is daarna over een zeef uitgespoeld met water. Deze zeef laat de cocons niet door. Met deze methode is de coconproductie bepaald. De grond benodigd voor de pH-bepalingen is na de pH-bepaling nog gecontroleerd op cocons. De hierin gevonden cocons zijn bij de totalen opgeteld. Tot slot zijn alle cocons weer uitgezet in de natuur.

5.2.3 Wormenanalyse

Om genoeg materiaal te hebben voor de analyse van de wormen, zijn de wormen van telkens de A/B duplo en de C/D duplo van een serie bij elkaar gevoegd. De ingevroren wormen zijn gevriesdroogd^e. Hierna zijn ze in een mortier fijn gemalen. Voor verdere analyse is 1 g wormenmengsel ingewogen waaraan 10 ml geconcentreerd HNO₃ en 5 ml H₂O₂ toegevoegd is. Als controle is 1 g SETOC (controlegrond waar de gehalten aan zware metalen al bekend in zijn) meegenomen, daarnaast zijn er twee blanco's meegenomen. Deze blanco's zijn hetzelfde behandeld als het wormenmengsel. Nadat dit 4 uur ingewerkt heeft is 5 ml geconcentreerd HNO₃ toegevoegd en is het mengsel gedurende 1 uur bij 130 °C gedeutereerd. Na afkoelen is het mengsel gefiltreerd over een faltenfilter van Schleicher en Schuell 589/1 ½. De oplossing is in een maatkolf van 100 ml ingespoeld en met demiwater tot 100 ml aangevuld. De monsters zijn in afwachting van analyse in de koeling bij 5 °C opgeborgen.

De monsters zijn geanalyseerd op een ICP^f voor de gehalten aan Cd en Zn. Om een gewichtscorrectie uit te kunnen voeren voor de nog achtergebleven grond in de wormen moet bekend zijn hoeveel grond nog achtergebleven is in de worm. Om dit te achterhalen zijn de van tevoren gewogen filterpapiertjes waarover het gedeutereerde mengsel gespoeld is, in de stoof weggezet en gewogen. Hierna zijn de

papiermpjes in de moffeloven gezet om het gloeiverlies te bepalen. Dit omdat er ook nog resten organisch materiaal in het filter achtergebleven zouden kunnen zijn die nu weggloeien. Als deze ook mee gewogen waren zou een te hoog gehalte aan achtergebleven grond gewogen worden. Het asgehalte van de filterpapiermpjes zorgen voor een te hoge waarde aan achtergebleven grond. Om te corrigeren voor het asgehalte van de filterpapiermpjes zijn hier 3 blanco's met alleen een filterpapiermpje meegenomen. De inweegwaardes van de destructie van het wormenmengsel zijn gecorrigeerd voor de achtergebleven grond in de wormen.

5.3 Resultaten en discussie

5.3.1 pH

In tabel 5.1 staan de gemiddelde eind-pH-H₂O en -KCl per serie. Aan de resultaten is te zien dat het gelukt is om de met Ca(OH)₂ behandelde Budelgrond in een gelijke pH-range te krijgen als die van de series behandeld met Beringiet en kunstBeringiet. De KOBG-pH-grond heeft een hogere pH gekregen dan de behandelde Budelgrond, waarschijnlijk als gevolg van een andere samenstelling van de KOBG grond. De met cement behandelde grond heeft een pH van ongeveer 8, wat hoger is dan verwacht. Aangezien *Lumbricus rubellus* het minder goed doet bij deze hoge pH-waarde en de gehalten van Cd en Zn in de bodemoplossing pH-afhankelijk zijn (De Boodt et al., 1991¹), is het moeilijk het effect van cement met de andere immobilisatoren te vergelijken omdat er naast een verschil in een immobilisatie effect ook nog verschil in pH aanwezig kan zijn.

Tabel 5.1 Gemiddelde eind-pH per serie

serie	pH-H ₂ O	pH-KCl
KOBG	6,3	5,2
KOBG-pH	7,4	6,9
Budel	5,5	4,3
Budel-pH	6,7	6,1
Budel Be	6,5	5,7
Budel Ce	8,0	8,0
Budel Ka	6,6	6,0

5.3.2 Overleving

In figuur 5.1 staat het aantal overlevende wormen. In elke serie zijn 20 wormen ingezet, 4 potten en 5 per pot. Als in een pot een worm in het begin van de blootstelling doodgaat bestaat er een kans dat als gevolg hiervan andere wormen ook niet overleven. Dit effect berust op het feit dat de andere wormen als gevolg van de bacterieontwikkeling van deze worm geïnfecteerd worden en overlijden. Uit figuur 5.1 blijkt dat cementtoevoeging voor relatief veel dode regenwormen zorgt. Daarnaast heeft ook in de KOBG-pH veel sterfte plaatsgevonden. Een groot deel van deze dode wormen werden echter dood teruggevonden. Deze wormen zijn nog

niet verteerd en dus recent overleden. Deze afbraak zou het gevolg kunnen zijn van de hoge pH-waarden in deze potten. Deze data geven aanleiding te veronderstellen dat een pH boven een bepaalde grenswaarde negatieve effecten heeft op de overleving van *Lumbricus rubellus*.

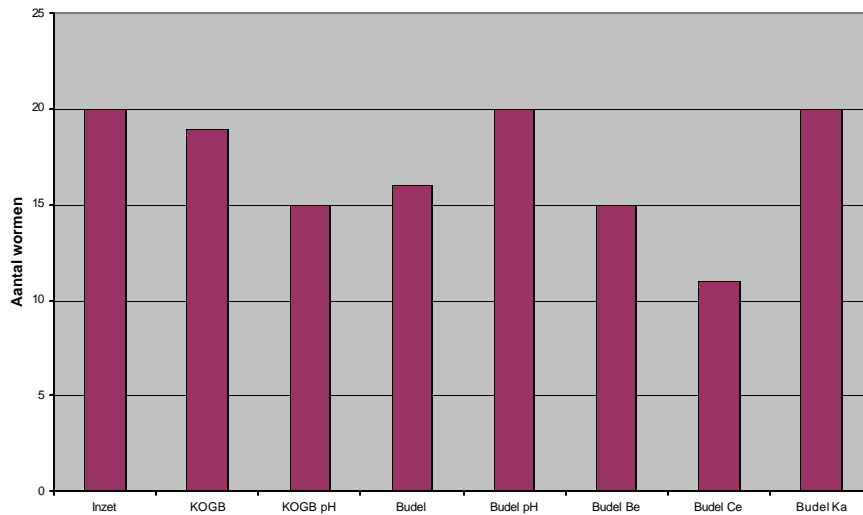
Tot slot valt ook op dat in één pot van de met Beringiet behandelde grond alle wormen dood gegaan zijn. Deze resultaten zijn te verklaren volgens het eerder genoemde mechanisme, als een worm dood gaat volgen er meer.

5.3.3 Gewichtsverandering

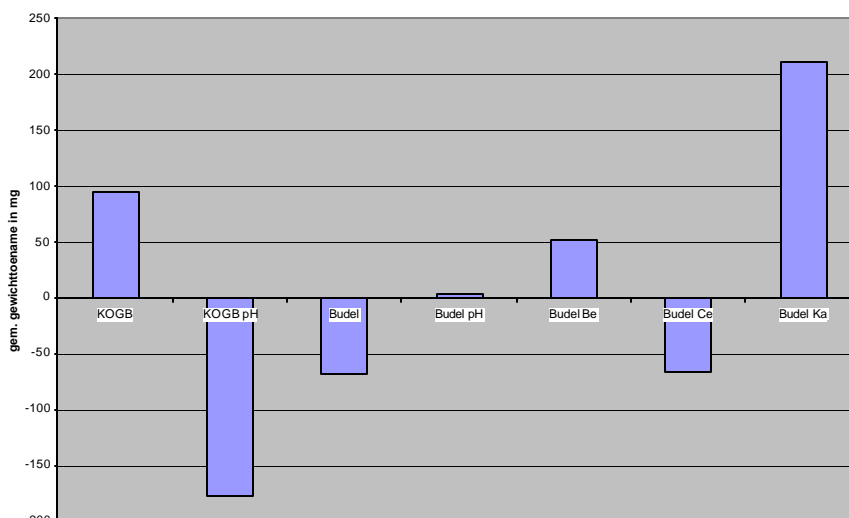
Een van de parameters die aan de wormen (*Lumbricus rubellus*) is gemeten is de gewichtsverandering. Deze is berekend met de volgende formule: In figuur 5.2 staan

$$\text{Delta gewicht per pot} = \frac{\text{inzetgewicht}}{5} - \frac{\text{eindgewicht}}{\text{aantal overlevende wormen}} \quad (5.1)$$

de gemiddelde gewichtsveranderingen per serie. Uit vergelijking met de controlegrond KOBG blijkt dat de series Beringiet en kunstBeringiet net als de KOBG-serie gewichtstoename vertonen. De andere series hebben een minimale toename of zelfs gewichtsafname. Dit kan het gevolg zijn van pH-stress en/of stress door hogere gehalten aan zware metalen. Een regressieanalyse waarin de gewichtsverandering uitgezet is tegen de pH en de (immobilisatie)behandeling gaf een significant effect van de behandelingen te zien. De individuele regressieparameters per behandeling waren echter niet significant. Door het kleine aantal waarnemingen en de relatief grote variatie konden geen andere significante verschillen aangetoond worden.



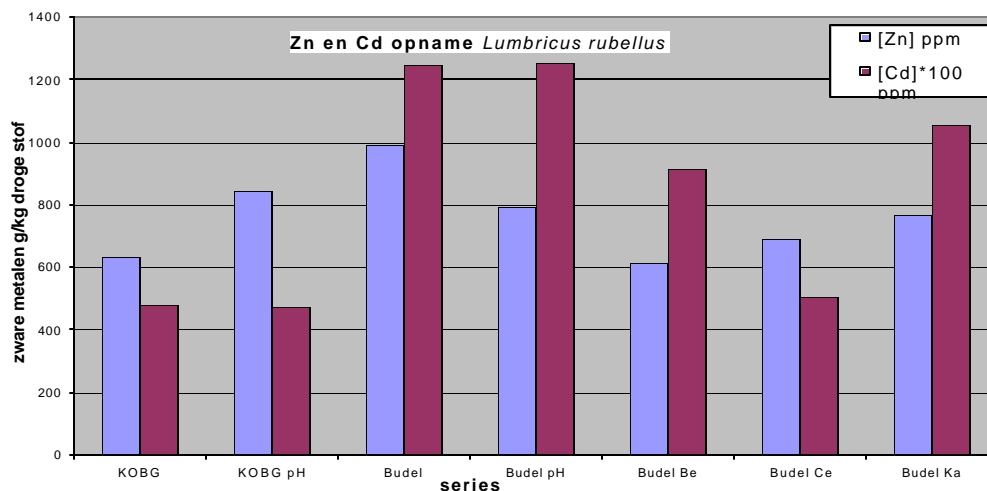
Figuur 5.1 Overleving van *Lumbricus rubellus*, in elke serie waren 20 wormen ingezet



Figuur 5.2 Gemiddelde gewichtsverandering per overlevende worm per serie

5.3.4 Gehaltes zink en cadmium

In figuur 5.3 staan de Cd- en Zn-gehaltenes van *Lumbricus rubellus*. In de KOBG-series is de achtergrondconcentratie te zien. De gehaltenes van Zn vertonen kleine verschillen tussen de verschillende behandelingen. Dit is te verklaren doordat Zn een essentieel sporelement is. Wormen hebben daarom een reguleringsmechanisme voor hun interne Zn-concentratie (Marinussen, 1997⁹). Hierdoor zijn de wormen minder gevoelig voor hogere Zn-gehaltenes in de bodem. Bij de Cd-gehaltenes daarentegen zijn er grotere verschillen. In vergelijking met de controlegronden (KOBG) zijn in de series Budel en Budel-pH bijna 3 keer zo hoge gehaltenes te zien. De toevoeging van Beringiet of kunstBeringiet vermindert het Cd-gehalte van 3 keer naar ongeveer 2 keer zo hoog. In de cementserie tenslotte zijn de Cd-gehaltenes vergelijkbaar met de KOBG gronden. Dit zou veroorzaakt kunnen zijn doordat de biobeschikbaarheid van Cd bij een pH van 8 sterk verminderd is. De opname van Cd bij *Lumbricus rubellus* is lineair gerelateerd aan de opgeloste concentratie Cd en onafhankelijk van de pH. (Kiewit en Ma, 1991⁶). Dit zou betekenen dat de pH alleen indirect werkt doordat het de concentratie waaraan de wormen blootgesteld worden, verandert.



Figuur 5.3 Cd- en Zn-opname van Lumbricus rubellus in g/kg droge stof, de gehalten Cd zijn met 100 vermenigvuldigd

In 1983 is door Ma et al. een relatie tussen de totaalgehalten aan zware metalen in de bodem (mg/kg) en verschillende bodem variabelen opgesteld. Voor Zn is deze relatie:

$$\ln [Zn]_{\text{worm}} = 6,791 + 0,343 \ln [Zn]_{\text{bodem}} - 0,270 * \text{pH} \quad v^2=47,5 \quad (5.2)$$

Voor Cd is deze relatie:

$$\ln [Cd]_{\text{worm}} = 5,538 + 0,644 \ln [Cd]_{\text{bodem}} - 0,404 * \text{pH} \quad v^2=43,0 \quad (5.3)$$

v^2 = percentage verklaarde variatie in metaalgehalten
 [metalen] = mg/kg

In tabel 5.3 staan de te verwachten concentraties Cd en Zn op grond van deze regressievergelijkingen. Deze vergelijkingen zijn gebaseerd op wormen afkomstig uit het veld.

Tabel 5.3 Berekende waarden op grond van vergelijkingen 6.2 en 6.3 voor Cd- en Zn-opname

Serie	Gem. [Zn] mg/kg worm	Gem.[Cd] mg/kg worm
KOBG	843,08	4,86
KOBG-pH	553,67	2,55
Budel	1453,59	94,25
Budel-pH	898,19	45,81
Budel-Be	974,332	51,75
Budel-Ce	498,878	19,00
Budel-Ka	930,32	48,29

Uit tabel 5.3 en figuur 5.3 blijkt dat de wormen in dit onderzoek andere gehalten aan Cd en Zn hebben dan de gehalten die de modellen beschrijven. De gehalten in de controlegrond komen echter redelijk overeen. Als de wormen langer blootgesteld

worden is de verwachting dat ze meer kunnen bioaccumuleren en de gehalten Cd en Zn in de wormen naar de modelwaardes toe gaan lopen. In het laboratorium lijkt nog geen evenwicht bereikt te zijn. In deze modellen is alleen een pH-effect van een immobilisator te zien. Als de pH stijgt daalt de concentratie Cd en Zn volgens dit model. Als een immobilisator nog een extra immobiliserend effect heeft bovenop het pH-effect zal dat niet uit deze modellen blijken. De gehalten in figuur 5.3 lijken een aanwijzing te geven dat er een extra metaalimmobiliserend effect is. Budelgrond behandeld met Beringiet en kunstBeringiet enerzijds en behandeld met kalk anderzijds verschillen in hun interne [Cd].

Het is echter maar de vraag of deze verschillen significant zijn. Er is op grond van deze data geen uitspraak te doen of de Cd-gehalten en/of Zn-gehalten tussen de behandelingen verschillen. Zoals reeds in paragraaf 5.2.3 beschreven is zijn de wormen bij elkaar gevoegd om voldoende analyse materiaal te hebben. Omdat dit een mengmonster is, zijn de gehalten Cd en Zn gemiddeldes. Maar omdat er geen individuele wormengehalten van Cd en Zn zijn is er geen variatie en spreiding bekend en kunnen hier geen op statistische testen gestoelde uitspraken over gedaan worden.

5.3.5 Coconproductie

In tabel 5.4 staan de gemiddelde coconproducties per pot. Als er wormen in een pot dood zijn gegaan en de coconproductie niet meer representatief is ten opzichte van de andere potten in de serie wordt die niet in het gemiddelde meegenomen. Uit de tabel valt op dat Budel en Budel-pH een zeer hoge coconproductie hebben. Dit is niet verwacht omdat in deze series de hoogste gehalten [Cd] in de wormen zijn gevonden en de reproductie dus verwacht was lager te zijn. Blijkbaar zet een hogere [Cd] tot reproductie aan. Budel-Beringiet en Budel-kunstBeringiet hebben een vergelijkbare coconproductie als de controlegrond. Cement en KOBG-pH hebben een lagere productie. Dit zou door de hogere pH-waardes in deze series ten opzichte van de andere series verklaard kunnen worden. De wormen gaan het boven een bepaalde grens pH-waarde het dus minder goed doen. De [Cd] in de wormen in deze series is gelijk aan de controle (KOBG). De [Cd] stress lijkt hier niet van invloed te zijn.

Tabel 5.4 Gemiddelde coconproductie per serie

Serie	Gemiddelde coconproductie	St.deviatie
KOBG	22	3,56
KOBG-pH	4	2,16
Budel	29	2,65
Budel-pH	29,75	6,65
Budel-Be	23	11,53
Budel-Ce	14,5	2,12
Budel-Ka	23,5	4,04

5.3.6 Energietoepassing

Uit de verkregen data is een hypothetisch model opgesteld over hoe *Lumbricus rubellus* zijn energie investeert. Dit model is bedoeld om een combinatie van coconproductie en gewichtsverandering enerzijds en pH- en [Cd]-effecten anderzijds zichtbaar te maken. De parameters kunnen op grond van de data alleen geschat worden en zijn niet berekend.

$$a_1 \cdot \text{aantal cocons} + a_2 \cdot \text{delta gewicht} = a_3 \cdot \text{stress pH} + a_4 \cdot \text{stress [Cd]} + a_5 \quad (5.4)$$

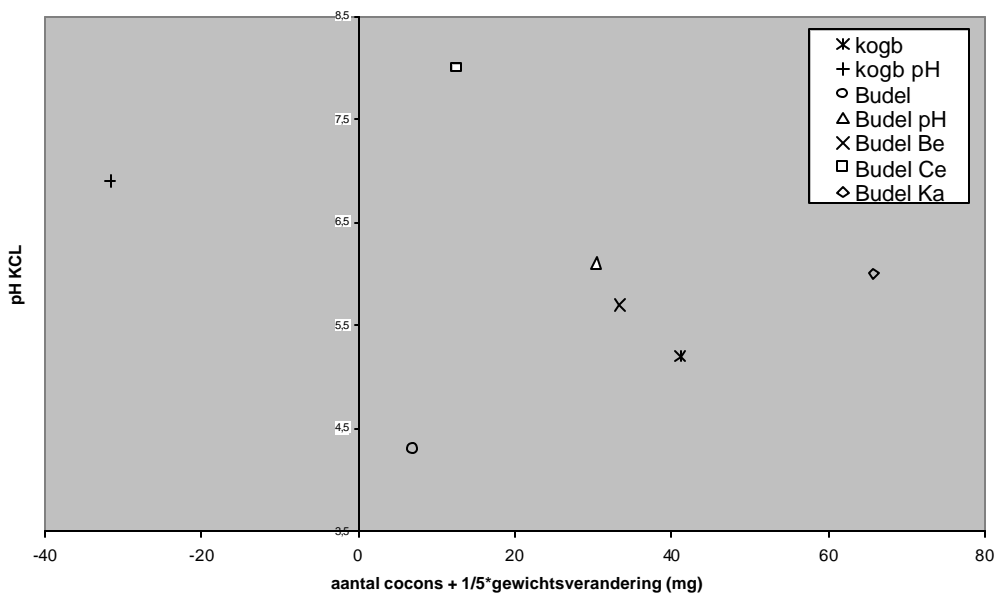
a_1 t/m a_4 = constante

a_5 = constante waar alle andere parameters in opgenomen zijn. Zoals voedselopname, verbranding ect.

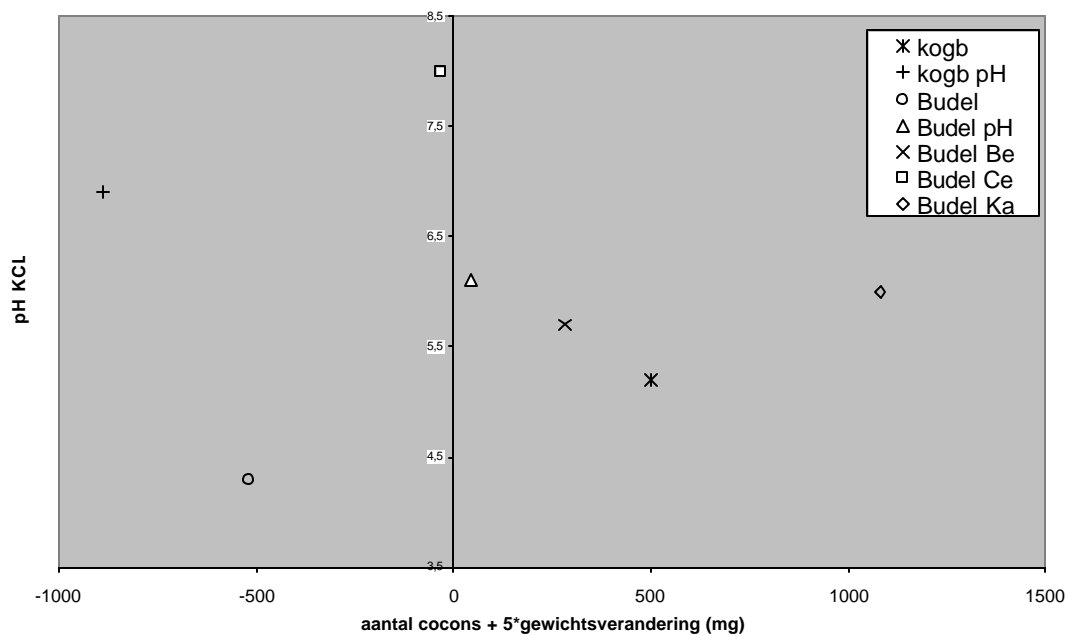
$(a_1 \cdot \text{aantal cocons} + a_2 \cdot \text{delta gewicht}) = \text{totale energietoepassing}$

Omdat [Zn] in de wormen uit de verschillende series nauwelijks varieert en *Lumbricus rubellus* relatief ongevoelig is voor Zn is deze parameter niet opgenomen in dit model. In de controlegrond (KOBG) wordt aangenomen dat er van stress geen sprake is. De energie wordt dan alleen in cocons, gewichtsverandering en verbranding gestoken. Als er stress plaatsvindt door blootstelling aan een hogere pH en/of hogere [Cd] is dit te zien aan het aantal cocons en delta gewicht. Om de totale energietoepassing zichtbaar te maken is de coconproductie gevoegd bij de gewichtsverandering. De coconproductie en de gewichtsverandering vormen samen de energie-output van een worm.

In de figuren 5.4 en 5.5 is een verhouding van de constante a_1 en a_2 gekozen om te illustreren wat de totale energietoepassing van *Lumbricus rubellus* dan is. De pH-KCl is uitgezet tegen deze energietoepassing om te kunnen zien of er een pH-stress te verwachten is. Als de verschillende series ongeveer bij dezelfde pH-waarde zitten is [Cd]-stress de enige andere variabele. Uit dit model komt naar voren dat als een worm stress ondervindt door pH en/of Cd zijn energie-output in de vorm van biomassa daalt. Dit is te zien aan het feit dat de coconproductie en/of de gewichtsverandering afneemt ten opzichte van de controlegrond. Dit is te verklaren doordat de worm energie moet steken in deze stress. Daarnaast kan ook de verhouding in de energie-output veranderen. Bij Budel en Budel-pH is de coconproductie groot, terwijl de gewichtsverandering negatief of klein is. Dit in verhouding tot de controle (KOBG).



Figuur 5.4 Model 5.4 met de constante $a_1 = 1$ en constante $a_2 = 0,2$ uitgezet tegen de pH-KCl, de waardes van model 5.4 zijn gemiddeldes per serie



Figuur 5.5 Model 5.4 met de constante $a_1 = 1$ en constante $a_2 = 5$ uitgezet tegen de pH-KCl, de waardes van model 5.4 zijn gemiddeldes per serie

De [Cd] is in de Budel en Budel-pH-series ongeveer drie keer hoger als in de KOBG. De hoge coconproductie zou te verklaren zijn doordat onder invloed van Cd-stress de wormen sneller gaan reproduceren.

De pH van de serie Budel-pH verschilt weinig van die van Budel-Be en Budel-Ka. De [Cd] verschilt echter wel. Als Beringiet of kunstBeringiet toegevoegd worden daalt de [Cd] in de worm (figuur 6.3). Op grond hiervan zullen de wormen in deze serie minder stress ondervinden. In de series Beringiet en kunstBeringiet vindt een

vergelijkbare coconproductie plaats als in de controle, daarnaast vindt er ook een gewichtstoename plaats. In Budel-pH echter wijken de parameters coconproductie en gewichtsverandering af van de controle (figuur 5.2 en tabel 5.4). Het verschil in energietoepassing tussen deze twee series enerzijds en Budel-pH anderzijds (figuur 5.4 en 5.5) zou mogelijk toegeschreven kunnen worden aan het gebruik van immobilisatoren.

5.4 Conclusies

Er zijn aanwijzingen dat de [Cd], de pH en de behandeling effect hebben op overleving, coconproductie en gewichtsverandering van *Lumbricus rubellus*.

Uit de resultaten komt naar voren:

- Een behandeling met kunstBeringiet heeft een significant effect op de gewichtsverandering van *Lumbricus rubellus*.
- Er is een significant verschil in de gewichtsverandering van *Lumbricus rubellus* tussen de verschillende behandelingen.
- Zn lijkt in de gehalten die in Budelgrond voorkomen geen effect te hebben op *Lumbricus rubellus*.
- Hoge pH-waardes geven negatieve effecten te zien op overleving, groei en reproductie van de wormen.
- Hoge [Cd] in de wormen als in de controle lijkt de coconproductie van wormen te verhogen.
- Het gebruik van Beringiet en kunstBeringiet geeft een gewichtstoename en coconproductie te zien die gelijkenis vertonen met de waardes die in de controle grond (KOBG) gevonden zijn.
- Bij eenzelfde pH-niveau lijken er verschillen te zijn in [Cd], coconproductie en gewichtsverandering tussen behandeling met kalk aan de ene kant of de behandeling met Beringiet en kunstBeringiet aan de andere kant.

6 Algemene conclusies en aanbevelingen

Het onderzoek in dit rapport spitste zich toe op drie punten:

- een beter inzicht krijgen in de werking van Beringiet,
- het verkrijgen van een vervanger van Beringiet en tot slot
- te bekijken in hoeverre de onderzochte immobilisatoren de toxiciteit van Cd en Zn op het bodemleven reduceren.

Uit paragraaf 3 van deze bijlage komt naar voren dat de werking van Beringiet voornamelijk berust op het pH-verhogende effect van Beringiet op de grond. In combinatie met de buffercapaciteit van Beringiet kan Beringiet zware metalen langdurig immobiliseren.

In paragraaf 2 en 4 is gekeken naar de mogelijke vervangers van Beringiet en hun metaalimmobiliserende werking ten opzichte van Beringiet. Uit deze paragrafen

kwam naar voren dat het produceren van een vervanger van Beringiet niet echt een probleem lijkt. Door jonge zeeklei te verhitten is een stof te verkrijgen die de gevraagde immobiliserende capaciteiten bezit. Door bijvoorbeeld extra Fe- en of Al-oxides toe te voegen zou de metaalbindende capaciteit eventueel nog vergroot kunnen worden. Uit Hoofdstuk 4 bleek daarnaast dat cement een zeer goede optie als immobilisator is.

Uit paragraaf 5 bleek dat het gebruik van immobilisatoren op met zware metalen vervuilde gronden een positieve invloed lijkt te hebben op groei, overleving en reproductie van regenwormen. Hierbij moet echter aangetekend worden dat hoge pH-waardes in de grond die kunnen ontstaan bij het gebruik van immobilisatoren negatieve effecten op de overleving van regenwormen laten zien. Het is maar de vraag hoe een bodemecosysteem bij hoge pH-waardes functioneert.

Beringiet lijkt niet de oplossing voor met zware metalen vervuilde gronden, vooral omdat het nauwelijks nog leverbaar is. De techniek van in-situ immobilisatie is echter veelbelovend. Verder onderzoek naar nieuwe immobilisatoren lijkt op grond van deze resultaten gerechtvaardigd. Deze nieuwe immobilisatoren zouden op het gebied van cement kunnen liggen. Er liggen grote mogelijkheden voor de toepassing van cement als immobilisator. De cementindustrie zou door kleine modificaties in de productsamenstelling aan te brengen een product op de markt kunnen brengen wat metalen nog beter immobiliseert. Door de al bestaande faciliteiten en productie kennis zou dit snel gerealiseerd kunnen worden. Hierdoor kan een product neergezet worden dat makkelijk leverbaar en kosteneffectief bij kan dragen aan de oplossing van met zware metalen belaste bodems. In-situ immobilisatie is (nog) een gebied in ontwikkeling, maar lijkt een goede toekomst tegemoet te gaan.

Literatuur

1. Boodt de, M.F. (1991) Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils. Interaction at the soil colloid soil solution interface. Chapter 10
2. Donker, M.H., Eijackers, H., Heimbach, F. (1994) Ecotoxicology of soil organisms. SETAC special publications series chapter 26, Lewis publishers.
3. ENCI productinformatie (1998) hoogovencement 42,5
4. Erp, P.J., Houba, V.J.G., Beusichem van, M.L. (1998) one hundredth molar calcium chloride extraction procedure part 1: a review of chemical analytical and plant nutritional aspects.
5. Forstner, U. (1984) Chemical forms and reactivities of metals in sediments. Chemical methods for assesing bio available metals in sludges and soils. p1-32
6. Kiewit, A.T., Ma W.C. (1991) Effect of pH on lead and calcium uptake by earthworms in water. Ecotoxicology and environmental safety 21 p32-37
7. Ma, W.C. (1990) Bioaccumulatie en effecten van schadelijke stoffen in het terrestrisch milieu, biomonitoring met regenwormen. De levende natuur 5 p186-171

8. Ma, W.C., Edelman, T., Beersum van, I., Jans, T. (1983) Uptake of Cadmium, Zinc Lead and Copper by earthworms near a Zinc-smelting complex: Influence of soil pH and organic matter. *Bull. Environ. Toxicol.* 30 p424-427
9. Marinussen, M. (1997) Heavy metal accumulation in earthworms exposed to spatially variable soil contamination.
10. Osté, L.A., Schroder, T.J., Bakker, S., Oppenheimer, M., Lexmond, T.M. (1998) In situ immobilization of heavy metals in contaminated soils effects on plants and earthworms. *Contaminated soils '98* 2 p1201-1202
11. RIVM rapport 711401, 1997
12. Sanders, J.R., McGrath, S.P., Adams, T.M. (1987) Zinc, Copper and Nickel concentrations in soil extracts and crops grown on four soils treated with metal loaded sewage sludges. *Environmental pollution* 44 p193-210
13. Sauerbeck, D.R., Styperek, B. (1984) Chemical forms and reactivities of metals in sediments. *Chemical methods for assesing bio available metals in sludges and soils.* p49-68
14. Spurgeon, D.J., Hopkin S.P. (1996) The effects of metal contamination on earthworm populations around a smelting works: quantifying species effects. *Applied Soil ecology* 4 p147-160
15. Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry* (1990).
16. Vangronsveld, J., Assche van, F., Clijsters, H. (1995) Reclamation of a bare industrial area contaminated by non ferous metals: in situ immobilization and revegetation. *Environmental pollution* 87 p51-59
17. Vangronsveld, J., Carleer, R., Clijsters, H. (1994) Transfer of metals and metalloids fromsoiol to man through vegetables cultivated in polluted gardens: Risk assesment and methods for immobilization of these elements in soil. *Proc. Of 6th int. Conf. Env. Cont.* p142-145
18. Vangronsveld, J., Colpaert, J., Tichelen van, K. (1996) reclamation of a bare industrial area contaminated by non ferous metals: physico chemical and biological evaluation of the durability of soil treatments and revegetation.
19. Vangronsveld, J.C.H.M., Cunningham, S.D. (1998) Metal contaminated soils: In situ inactivation and phytorestoreation. Chapter 1,9,10,14
20. Wessolek, G., Fahrenhorst, C. (1994) Immobilization of heavy metals in a polluted soil of a sewage farm by application of a modified aluminoslicate: a laboratory and numeriacal displacement study. *Soil technology* 7 p221-232

Bijlage 3 The effect of Beringite on Cd and Zn uptake by plants and earthworms; more than a liming

Manuscript to be submitted for publication in Environmental Chemistry & Toxicology

Leonard A. Osté¹, Jan Dolfin², Wei-Chun Ma², and Theo M. Lexmond¹

¹ Wageningen University, Department of Environmental Sciences, PO Box 8005, 6700 EC Wageningen, the Netherlands

² Alterra, Wageningen UR, PO Box 47, 6700 AA Wageningen, The Netherlands

Abstract

Metal contaminated soils are potentially harmful to plants, animals and humans. Negative effects are often determined by the metal concentration in the soil solution. Immobilization is a potential method to improve the quality of metal contaminated soils by transforming metals into less toxic species. Adding an immobilizing agent decreases the metal concentration in the soil solution. The immobilizing effect of many products can be attributed to sorption at the surface of the material with an interaction effect of pH. A pH increase can be obtained with several chemicals. Immobilization should be evaluated independently of soil pH. In this study, the effect of beringite, an alkaline immobilizing agent, was compared with lime. Plants were grown on a soil contaminated with Cd and Zn and treated with various amounts of beringite or lime. Metal availability (0.01 M CaCl₂-extractable metal concentration and metal uptake by plants) decreased strongly in all treated soils. Beringite did not reduce the metal availability more than liming did. The effect of beringite can therefore be explained as a liming effect, at least for the time of our experiment. The effect of beringite on metal accumulation by earthworms (*Eisenia veneta* and *Lumbricus rubellus*) was small or not significant, although the CaCl₂-extractable metal concentration in treated soils decreased by more than 90%. We conclude that immobilizing agents based on a liming effect can decrease metal uptake by plants, but they will affect metal uptake by earthworms only to a minor extent. Hence, those materials will reduce negative effects of metal contamination on plants and herbivores, but not on earthworm predators.

Keywords – Immobilization, Beringite, Earthworms, Plant uptake, Lime, Swiss chard, Cadmium, Zinc

Introduction

Heavy metal contaminated soils form a widespread problem. They can bring about direct toxic effects to plants and animals or cause secondary poisoning and groundwater contamination. Soil remediation is necessary if negative effects have to be prevented. Nevertheless, soil remediation is a drastic intervention, particularly in large areas. Common techniques like excavation or extraction are physically and economically not feasible. Moreover, such areas are often used for agriculture or designated as nature reserves. The techniques mentioned above would have adverse effects on the ecosystem and soil fertility. There is a clear need for alternative, so-called 'mild remediation techniques', to reduce the negative effects of contamination, without damaging the essential properties of the soil. Two of these are mentioned frequently [1]: 1) phytoremediation, and 2) immobilization. We will focus on *in situ* immobilization.

We define '*in situ* immobilization of heavy metals in contaminated soil' as the reduction of the metal concentration in the soil solution by adding a binding agent to the soil, leaving the porous structure intact. The metals are not removed from the soil, but are transformed into a less mobile form. Mobility can be interpreted as the physicochemical mobility in the soil, but also includes the transport rate from the soil into organisms. Hence, three aspects are important to assess the success of a treatment: (1) the effect on metal leaching to deeper layers and groundwater, (2) uptake by and toxic effects on plants and (3) uptake by and toxic effects soil organisms.

Immobilization techniques are based on the formation of new particles (precipitation or coprecipitation) or on the binding to the surface of the solid phase (sorption). Two materials will be used in this study: lime and beringite. Lime enhances sorption of heavy metals by reducing the H^+ -concentration in the soil. Hence, proton binding to the negatively charged sites decreases and cation adsorption increases. The effect of liming should not be considered as an addition of new binding sites, but as a method to make the existing sites available for metal binding. Beringite is a modified aluminosilicate that originates from the fluidized-bed burning of coal mining refuse. The binding mechanism of beringite is not quite clear, but adsorption and (co)precipitation can play a role [2]. Also the increase of pH, caused by beringite treatment, might be an important contributing factor to metal immobilization. An addition of 2.5% (w/w) at the Maatheide, a Cd and Zn contaminated area in the northern part of Belgium, raised the pH by approximately 2 units [3]. Several studies have shown beneficial effects on plants [4,5] and on the reduction of metal leaching [6], but which process is responsible for the effect? If (co)precipitation or sorption to the surface of beringite play an important role, the immobilizing effect of beringite will exceed the effect of lime at the same soil pH.

We evaluated the effect of lime and beringite on metal uptake by plants and earthworms from a soil contaminated with Cd and Zn. Metal availability to plants is mainly determined by the free ion in the soil solution [7]. We studied the uptake by a leafy vegetable, since leafy vegetables accumulate relatively high quantities of heavy

metals [8]. Zinc levels in vegetables are generally not toxic to humans, but plants can accumulate high quantities of cadmium, which can produce toxic effects to animals and humans.

Metal uptake by earthworms was studied, because earthworms are central organisms in the food web of terrestrial ecosystems [9]. Birds, wild mammals, and some snakes may have a diet consisting of more than 50% of earthworms [10]. Metals may enter the earthworm body through the intestine from ingested food and through the skin [11]. The equilibrium partitioning theory, assuming a direct relationship between the metal concentration in pore water and the content in the worm, had been demonstrated for organic chemicals [12,13]. Kiewiet and Ma [14] showed that Cd and Pb in earthworms were related to concentrations in water, but they experimented with earthworms in reconstituted water. The effects in soil are less pronounced. It is questionable whether the equilibrium partitioning theory holds for metals, due to their complicated chemical speciation. The conditions in the gut are obviously important for the uptake of metals via the digestive tract with pH being the most important parameter. The pH of the gut is within one unit of neutrality [15]. It is unknown as yet whether a decrease of metals in the soil solution, as a result of adding an immobilizing agent, can decrease the uptake of metals by earthworms.

The objective of this study is to compare the immobilizing effect of beringite with lime and to investigate the effect of beringite on earthworms.

Materials and methods

Experiments

Four experiments are presented in this paper. All soils were sampled in the Dutch or Belgian Kempen, an area contaminated with Cd and Zn due to former emission of five zinc smelters. In experiment 1 we compared metal uptake by plants grown on a beringite treated soil to plants grown on a limed soil. A greenhouse study was conducted with Swiss chard (*Beta vulgaris* L. var. *cicla*). Four weeks before the growth experiment started 2.5 kg of soil G553 (table 1) had been mixed with 0, 1.25, 2.5, 5, and 10% of beringite or with 0, 0.05, 0.1, 0.2, and 0.4% (w/w) of Ca(OH)₂. The lime treatments covered the same pH range as the beringite treatments. Fertilizers were applied (per kg of soil): 8 mmol of NaNO₃, 4 mmol of K₂HPO₄, 1 mmol of MgSO₄, 1 mmol of MgCl₂, 0.06 mmol of H₃BO₃, 0.04 mmol of CuSO₄, 0.12 mmol of MnSO₄, and 0.01 mmol of Mo as (NH₄)₆Mo₇O₂₄. The soil was wetted with de-ionized water to 60% of the water holding capacity (WHC). Each treatment was replicated three times. The soil was stored in the dark in polyethylene bags at room temperature. After four weeks, the soil was put in pots and sown to Swiss chard. Plants were watered frequently with de-ionized water to keep the moisture content constant. Another fertilizer application, containing 8 mmol of Ca(NO₃)₂ per kg of soil, was added to the pots two weeks after sowing. Plants were harvested after six weeks. At the same time soil samples were taken from each pot. Plants were digested with HF/HNO₃/H₂O₂ and soils were extracted with 0.01 M CaCl₂. Cd and Zn were analyzed in all samples.

The effects of beringite on earthworms were studied in experiments 2, 3, and 4. All three experiments were conducted in pots in a climate chamber. Earthworms had been kept in a reference soil for at least two weeks before the experiment started. Reference soils were included in the experiments. At the end of all experiments soil samples were taken for CaCl_2 -extraction and the earthworms were counted and sampled to measure the metal content in the earthworm tissue.

In experiment 2 we used soil AB (Table 1), soil AB treated with 0.2% of lime (CaOH_2), and soil AB treated with 3% of beringite to study their effect on earthworms. Five field-collected earthworms (*Lumbricus rubellus* Hoffmeister) were kept in 650 g of soil in lidded 1-liter pots at 15 °C for four weeks. The light was continuously on to keep the earthworms in the soil instead of the litter layer. Soil had a moisture content of 18% and worms were fed with tree leaves. Additionally, growth and cocoon production were measured in this experiment.

Experiment 3 was set up to study the effect of different amounts of beringite on earthworms. 1.5 kg of soil G&K (table 1) was treated with 0, 2.5, 5, and 7.5% of beringite. De-ionized water was added at 70% of the WHC. The soil was transferred into pots after an incubation period of 4 weeks. The pots were covered with a net to prevent earthworms from escaping. The temperature was kept at 18 °C, the relative air humidity was 85% and a regime of 16 hours light and 8 hours darkness was maintained. 12 adult earthworms (*Eisenia (=Dendrobaena) veneta*), obtained from a local vermiculturist, were added to the soil and kept in the soil for three weeks. Worms got water and fruit twice a week.

Experiment 4 was designed to study the time influence on metal accumulation in the earthworm tissue and the effect on the level and establishment of a steady state. The experimental materials of this experiment were similar to experiment 3, except we used larger pots and adhesive tape instead of a net. 3 kg of soil G553 was treated with 0 or 7.5% of beringite. We added 24 earthworms per pot and sampled 6 earthworms at four different times; after 1, 2, 4, and 8 weeks.

Soil analyses

Soil samples were sieved to <2 mm and extracted with CaCl_2 [16]. 3 g air-dried soil and 30 ml 0.01 M CaCl_2 were shaken overnight. pH was determined in suspension. Suspensions were centrifuged. The zinc concentration in the supernatant was determined by Flame AAS (F-AAS) (Instrumental Laboratory AA/AE spectrophotometer S11 with Smith-Hieftje background correction). Cd was measured by Graphite Furnace-AAS (GF-AAS) (VarianSpectrAA 300/400 with Zeeman background correction).

Plant analyses

Edible parts of Swiss chard plants were dried at 70 °C and ground. Samples were digested with HF, HNO_3 and H_2O_2 [17]. Zinc was determined by ICP-AES (Spectro Analytical Instruments) and cadmium was determined by F-AAS.

Earthworm metal analyses

Sampled earthworms were rinsed and kept in petri dishes on moist filter paper for 3 days to empty their gut (2 days in experiment 2). The filter papers were changed every day to reduce coprophagy. Two earthworms were put in a vial, frozen and subsequently freeze-dried. The dry matter was transferred into a digestion tube. The worms were digested in concentrated HNO₃ [18] and Cd and Zn were determined by ICP-AES.

Statistical analysis

The immobilizing effect of beringite was tested by analysis of variance to determine the significance of treatment effects (P=0.05). The software package SAS (release 6.12 for Windows) was used.

Results

Effects on Swiss chard

Although the soil was moderately contaminated we measured a decreased yield in the untreated soil. Dry matter weight was reduced by 40%. This was probably caused by Zn toxicity. Figure 1 presents the effect of beringite addition on Cd and Zn uptake by Swiss chard. There is a clear decrease in metal uptake even at the lowest beringite addition. If we present metal uptake as function of soil pH (Figure 2a and 2b), we do not find any difference between soils treated with beringite and soils treated with lime at the same soil pH. Similar trends were obtained for the CaCl₂-extractable metal concentrations (Figure 2c and 2d). Figure 2 also indicates a strong correlation between the CaCl₂-extractable metal concentration and the metal uptake by Swiss chard ($R^2_{Zn}=0.91$ and $R^2_{Cd}=0.90$). This confirms the predictive power of an extraction with 0.01 M CaCl₂ to estimate plant uptake of Cd and Zn [19].

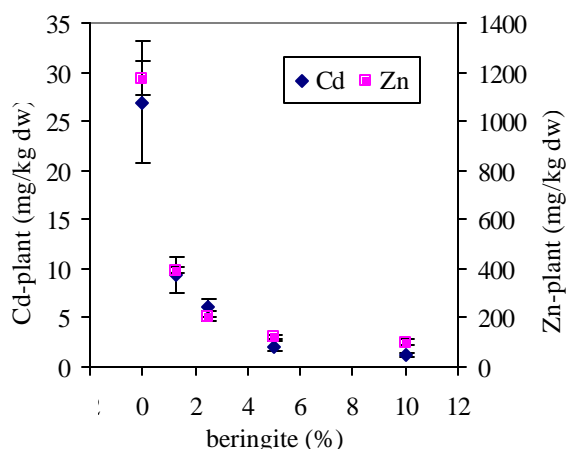


Figure 1 Effect of beringite on the concentrations of Cd (left axis) and Zn (right axis) in the edible parts of Swiss chard. Error bars are equal to the standard deviation

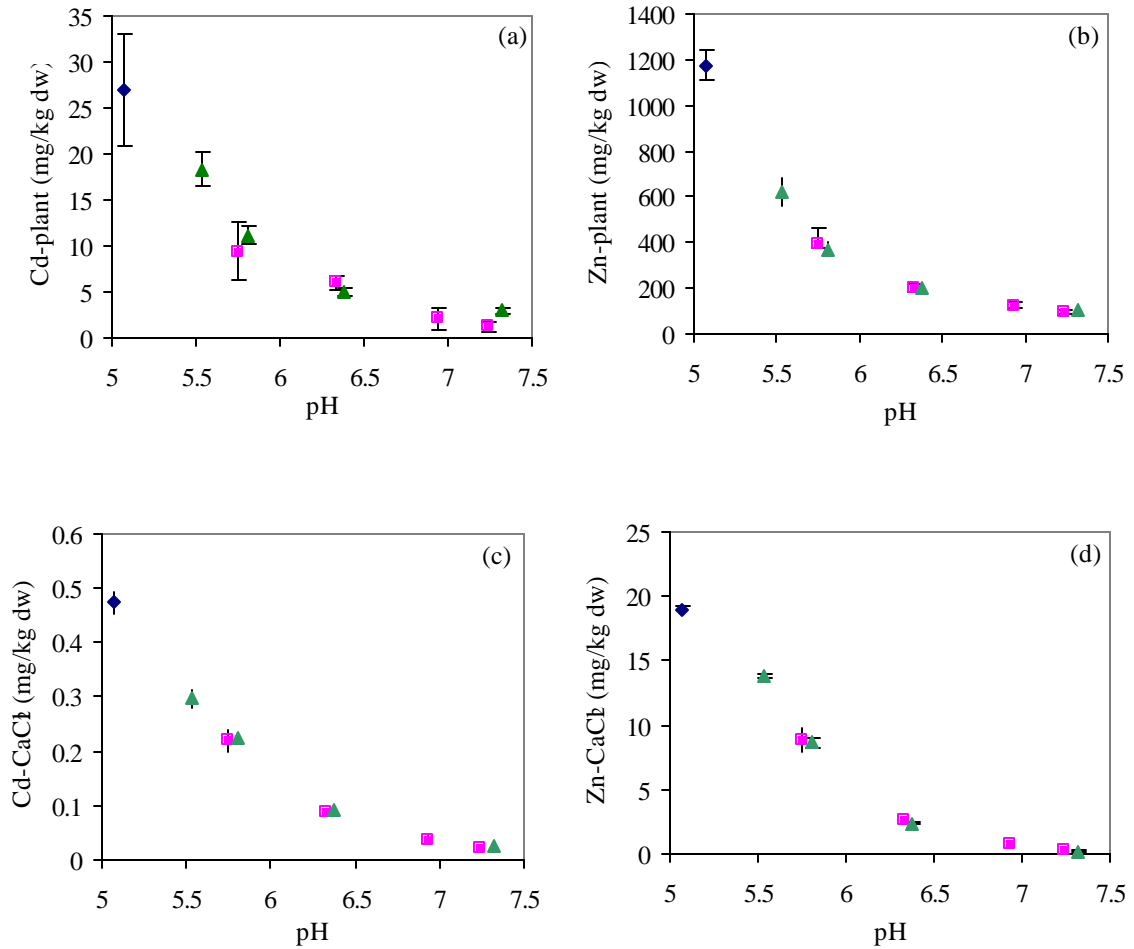


Figure 2: Cd and Zn concentrations in the edible parts of Swiss chard (a and b) and extractable Cd and Zn concentrations from soil G553 (c and d) as a function of soil pH. \blacklozenge =untreated, \blacksquare =beringite treated, and \bullet =lime. Error bars are equal to the standard deviation

Table 1: Soil characteristics

Properties	Soil G553	Soil G&K	Soil AB
% C	2.2	2.1	1.7
% clay	7.0	7.0	6.5
WHC (l/kg)	0.29	0.29	-
pH-CaCl ₂	5.2	5.3	4.3 (1 M KCl)
Cd aqua regia (mg/kg)	3.4	9.6	1.6
Zn aqua regia (mg/kg)	199	437	85

Effects on earthworms

Lime and beringite treatments in experiment 2 raised the pH from 4.1 to 6.1 and 5.7 respectively. Cocoon production and growth in this experiment are shown in table 2. The contamination level in soil AB was not high enough to induce a significantly decreased growth or cocoon production ($P=0.35$). Beringite reduced Cd uptake by 27% and Zn uptake by 38%, while the CaCl₂-extractable Cd and Zn concentrations

decreased by 67% and 78% respectively. Lime did not decrease the Cd uptake in *L. rubellus*, but the Zn uptake was reduced by 20%. The CaCl₂-extractable amount of metals was much stronger affected by the additives compared to the uptake by earthworms.

Table 2: Results of experiment 2 (\pm standard deviation)

Soil AB	Survival (5=100%)	Cocoons per pot	Growth per worm (mg)
Untreated	4 \pm 2	29 \pm 2.6	-68 \pm 89
3% beringite	3.75 \pm 2.5	23 \pm 6.7	3 \pm 139
0.2% lime	5 \pm 0	29.8 \pm 11.5	53 \pm 56

The results of experiments 3 show that beringite does not significantly decrease the metal content in the earthworm tissue (Figure 3a and b), but it clearly reduces the CaCl₂-extractable soil metal concentrations (Figure 3c and 3d). A relation between uptake and CaCl₂-extractable amount is therefore absent in figure 3 for both Cd and Zn. A difference between Cd and Zn uptake by earthworms is observed in reference soil and untreated soil. Cadmium uptake is low in the reference soil and high in the contaminated soil, while the Zn tissue concentration is equal for the reference and contaminated soil. This must be attributed to ability of earthworms to regulate Zn in their body [20].

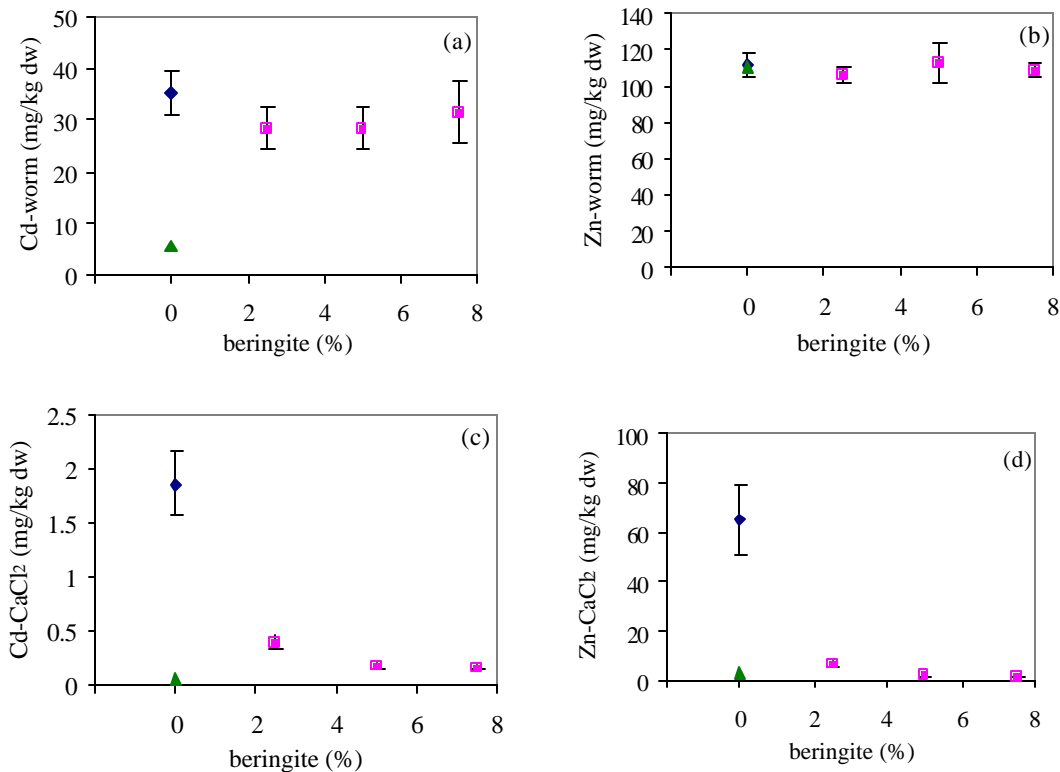


Figure 3: Metal contents in earthworm tissue and CaCl₂-extractable metal concentrations in soil G&K vs. different amounts of beringite. \blacklozenge =untreated, \blacksquare =beringite treated, and \bullet =reference soil. Error bars are equal to the standard deviation

Experiment 4 shows the rate of Cd uptake by *Eisenia veneta* (Figure 4a). Beringite treated soils show a small, but significant decrease ($P < 0.005$) in Cd accumulation. No statistical interaction ($P = 0.22$) between time and treatment was found, which means that the dashed lines do not diverge during the eight-week period. Both lines in figure 4a increase during the 8-week period, though the slope tends to decrease between 4 and 8 weeks. It takes longer than eight weeks to reach a steady state for Cd. Zn behaves differently; the Zn concentration in the earthworm tissue decreases in both soils (Figure 4b). CaCl_2 -extractable Cd contents, measured at the end of the experiment, decreased from 0.45 mg/kg in the untreated soil to 0.03 mg/kg in the beringite treatment. Zn concentrations ranged from 23.6 to 0.29 mg Zn/kg. Also in this experiment we observed a strong effect of beringite on the chemical availability of Cd and Zn, while the effect on the accumulation by earthworms is small or absent.

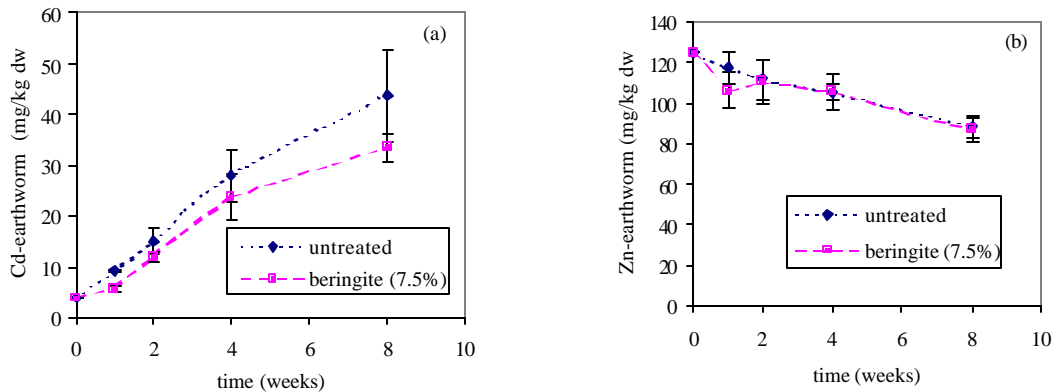


Figure 4: Cd (a) and Zn (b) content in earthworms in soil G553 during an eight-week period. Error bars are equal to the standard deviation.

Discussion

Effect of lime and beringite on plant uptake

Experiment 1 shows that beringite and lime can reduce plant uptake very effectively in these sandy soils. The results of beringite agree with earlier immobilization studies [3,4,5]. In our experiment, we could not observe any difference between beringite and lime. As stated earlier, the effect of liming should be considered as a method to make existing binding sites available for metal binding. A binding agent containing many own sorption sites would bind more metals than lime at the same soil pH. Beringite does not show such an additional effect, suggesting that beringite might be considered as a long-term liming material.

The effect of liming has been studied extensively. Most studies report a decreasing metal uptake in plants as a result of liming [21,22,23] though not all studies find pronounced effects of liming [24,25]. Different reasons can explain these varying

results: plant species (uptake mechanism, root exudates, etc.), type of experiment (greenhouse, field), or increased calcium competition [24]. A more fundamental explanation of limited effects of liming is given by Plette et al. [26]. They assume that liming leads to an increased metal sorption to the soil surface, but simultaneously to an increase of metal binding to the root surface. If beringite is comparable to lime, it might have the same limitations. It would therefore be interesting to compare the effects of lime and beringite in the field varying plant species, metals, and soils.

Effect of beringite on metal uptake by earthworms

Considering the earthworm experiments of this study, the uptake of Zn and Cd by earthworms is scarcely influenced by beringite. From the plant experiment, we conclude that a rise in pH is the most important immobilization mechanism of beringite. Although nothing has been published about the effect of immobilization on earthworms, we can compare our results with studies on the influence of pH on metal uptake by earthworms. Most studies show that uptake of Zn (and also Cu) by earthworms is not strongly influenced by a varying pH [27,28]. This is explained by physiological regulation of these metals in the earthworm body [20,29]. Spurgeon and Hopkin [30] found that Cu and Zn were primarily detoxified by excretion. Our Zn data confirm those studies; Zn tissue concentrations neither correlate with the total metal contents nor with the CaCl₂-extractable Zn concentrations.

Earthworm studies on cadmium uptake show ambiguous findings. Ma [31], Perämäki et al. [32] and Beyer et al. [33] reported higher cadmium levels in the earthworm tissue at a lower pH, but no pH dependent Cd uptake was observed in other studies [20,34]. Our results support the latter group. The above-mentioned differences may have various reasons. We used *E. veneta*, but *L. rubellus* [20,31] and *Aporrectodea caliginosa*, [32] were used in other studies. Besides physiological differences also the diet or behavior (burrowing or diapauses) can be responsible for varying metal uptake [35]. Furthermore, the difference between field and laboratory experiments can contribute to the variation.

Influence of time on metal uptake by earthworms

Experiment 4 suggests a continuous accumulation of Cd in *E. Veneta*, although the slopes tend to decrease during the eight-week period. Other studies also reported a long-term increase of Cd content in earthworms. Corp and Morgan [36] sampled a contaminated field soil and kept native and introduced *L. rubellus* in the laboratory for 31 days. In a soil containing 3.4 mg Cd/kg, equal to soil G553, the Cd content in native worms was almost twice as high as in introduced earthworms. Rietra and Ma [37] studied accumulation of Cd by *L. rubellus* and measured increasing tissue concentrations during 100 days. Perämäki et al. [32] measured an increasing Cd content in *Aporrectodea caliginosa* over a period of more than 200 days.

The decrease in Zn in the earthworm tissue in experiment 4 is noteworthy, because the Zn level in soil G553 is higher than in the reference soil (t=0). Competition of Zn and Cd might be a reason. The decrease in Zn content is of the same order of magnitude as the increase in Cd. Marinussen et al. [38] found a replacement of Cu by Cd in the tissue of *E. veneta* when the Cd concentration in a Cu contaminated soil

was increased. Kiewiet and Ma [14] report competition of Cd and Ca for *L. rubellus* in water. They did not find an effect Ca on Pb uptake. Ca concentrations in the worm were not measured. Weltje [39] reviewed mixture toxicity of heavy metals to earthworms and mainly found antagonistic relations between different metals.

Accumulation and toxicity

If beringite does not decrease the accumulation by earthworms, it will not reduce secondary poisoning of predators of earthworms. But can beringite prevent toxicity to earthworms? Accumulation and toxicity can be independent parameters. The contaminant concentrations in our study were below the levels to cause a decreased cocoon production or mortality, but other studies reported a distinct influence of pH on toxicity in earthworms. Van Gestel and Van Dis [40] observed a significantly reduced Cd toxicity in a soil limed to pH 7 compared to the original soil (pH 4.1). Ma [41] and Marinussen [27] obtained a pH effect on Cu toxicity; Spurgeon and Hopkin [28] found such a relationship for Zn, while they did not observe an effect on accumulation. This might suggest that beringite can reduce toxicity to earthworms.

Conclusions

- Beringite reduces the CaCl₂-extractable and plant available amount of Cd and Zn to the same extent as lime does. Additional sorption on the beringite surface, independent of a pH increase, could not be determined.
- pH increasing binding agents scarcely influence Cd and Zn accumulation by earthworms. Hence, these materials do not reduce secondary poisoning of earthworm predators.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge Dr Jaco Vangronsveld for kindly providing the beringite. They would like to thank Steven Bakker, Michal Oppenheimer, Sjoerd Harkema for performing part of the experiments and Gerdine Gaikhorst, Willem Menkveld and Jos Bodt for their technical assistance. Part of this work was funded by NOVEM through its T-2000 programme.

References

- 1 Krebs R, Gupta SK. 1994. Mild remediation techniques for heavy metal contaminated soils. *Agrarforschung* 1: 8, 349-352.
- 2 Boodt MF de 1991. Application of the Sorption Theory to Eliminate Heavy metals from Waste Waters and Contaminated Soils. In Bolt GH, Boodt MF de, Hayes MHB, McBride MB, eds., *Interaction at the Soil Colloid - Soil Solution Interface*, NATO ASI Series E Applied Sciences, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.
- 3 Vangronsveld J, Colpaert J, Tichelen K van. 1996. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physicochemical and

- biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. *Environ. Poll.* 94, no.2:131-140.
- 4 Mench MJ, Didier V, Löffler M, Gomez A, Masson P. 1994. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J. Environ.Qual.* 23:58-63.
- 5 Boisson J, Mench M, Sappin-Didier V, Solda P, Vangronsveld J. 1998. Short-term in situ immobilization of Cd and Ni by beringite and steel shots application to long-term sludged plots. *Agronomie* 18:347-359.
- 6 Wessolek G, Fahrenhorst C. 1994. Immobilization of heavy metals in a polluted soil of a sewage farm by application of a modified aluminosilicate: a laboratory and numerical displacement study. *Soil Technol.* 7:221-232.
- 7 Parker DR, Chaney RL, Norvell WA. 1995. Chemical equilibrium models: applications to plant nutrition research. In Loepfert RH, Schwab AP, Goldberg S, eds., *Chemical equilibrium and reaction models*, SSSA special publication Soil Science society of America, Inc, Madison (USA), pp. 163-200.
- 8 Wiersma D, Goor BJ van, Veen NG van der. 1986. Cadmium, lead, mercury and arsenic concentrations in crops and corresponding soils in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 34:1067-1074.
- 9 Spurgeon DJ, Hopkin SP. 1996. Risk assessment of the threat of secondary poisoning by metals to predators of earthworms in the vicinity of a primary smelting works. *Sci. Tot. Environ.* 187:167-183.
- 10 MacDonald DW. 1983. Predation on earthworms by terrestrial vertebrates. In J.E. Satchell, ed., *Earthworm ecology. From Darwin to vermiculture*, 1st ed., Chapman and Hall, New York, pp. 393-414.
- 11 Lee KE. 1985. *Earthworms, their ecology and relationships with soils and land use*. Academic press Australia.
- 12 Belfroid AC. 1994. *Toxicokinetics of hydrophobic chemicals in earthworms*. PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands.
- 13 Connell DW, Markwell RD. 1990. Bioaccumulation in the soil to earthworm system. *Chemosphere* 20: 91-100.
- 14 Kiewiet AT, Ma WC. 1991. Effect of pH and calcium on lead and cadmium uptake by earthworms in water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 21:32-37.
- 15 Wallwork JA. 1983. *Earthworm biology*. Studies in Biology series no. 611, Edward Arnolds Ltd, London, UK.
- 16 Houba VGJ, Novozamsky I, Temminghoff EJM. 1999. Soil analysis procedures. Extraction with 0.01 M CaCl₂. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, in press.
- 17 Novozamsky I, Houba VJG, Lee JJ van der, Eck R van, MD Mignorance. 1993. A convenient wet digestion procedure for multi-element analysis of plant materials. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24:2595-2605.
- 18 Marinussen MPJC, Zee SEATM van der, Haan FAM de, Bouwman LM, Hefting MM. 1997. Heavy metal (Copper, Lead and Zinc) accumulation and excretion by the earthworm, *Dendrobaena veneta*. *J. Environ.Qual.* 26:278-284.
- 19 Novozamsky I, Lexmond TM, Houba VJG. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:47-58.

- 20 Morgan JE, Morgan AJ. 1988. Earthworms as biological monitors of cadmium, copper, lead and zinc in metalliferous soils. *Environ. Poll.* 54:123-138.
- 21 Lexmond TM. 1980. The Effect of Soil pH on Copper Toxicity to Forage Maize Grown under Field Conditions. *Neth. J. Agric. Sci.*28:164-183.
- 22 Hooda PS, Alloway BJ. 1996. The Effect of Liming on Heavy metal Concentrations in Wheat, Carrots and Spinach Grown on Previously Sludge-Applied Soils. *J. Agric. Sci.* 127:289-294.
- 23 Krebs R, Gupta SK, Furrer G, Schulin R. 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *J. Environ.Qual.* 27:18-23.
- 24 Maier NA, McLaughlin MJ, Heap M, Butt M, Smart MK, Williams CMJ. 1997. Effect of current-season application of calcitic lime on soil pH, yield and cadmium concentration in potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 47:29-40.
- 25 Singh, BR, Myhr K. 1998. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels. *Geoderma* 84:185-194.
- 26 Plette ACC, Nederlof MM, Temminghoff EJM, Riemsdijk WH van. 1999. Bioavailability of heavy metals in terrestrial and aquatic systems: a quantitative approach. *Environ. Toxicol. Chem.* 18:1882-1890.
- 27 Marinussen MPJC, Zee SEATM van der, Haan FAM de. 1997. Cu Accumulation in *Lumbricus rubellus* under laboratory conditions compared with accumulation under field conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36:17-26.
- 28 Spurgeon DJ, Hopkin SP. 1996. Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworm *Eisenia fetida*. *Pedobiologia.* 40:80-96.
- 29 Ireland MP, 1975. Metal content of *Dendrobaena rubida* (*Oligochaeta*) in a base metal mining area. *Oikos* 26:74-79.
- 30 Spurgeon DJ, Hopkin SP. 1999. Comparisons of metal accumulation and excretion kinetics in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to contaminated field and laboratory soils. *Appl. Soil Ecol.* 11:227-243.
- 31 Ma WC. 1982. The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. *Pedobiol.* 24:109-119.
- 32 Perämäki P, Itämies J, Kartunen V, Lajunen LHJ, Pulliainen E. 1992. Influence of pH on the accumulation of cadmium and lead in earthworms (*Aporrectodea caliginosa*) under controlled conditions. *Ann. Zool. Fennici* 29:105-111.
- 33 Beyer NW, Chaney RL, Mulhern BM. 1982. Heavy metal concentrations in earthworms from soil amended with sewage sludge. *J. Environ.Qual.* 11:381-385.
- 34 Bengtsson G, Gunnarsson T, Rundgren S. 1986. Effects of metal pollution on the earthworm *Dendrobaena rubida* (Sav) in acidified soils. *Water, Air Soil Poll.*28: 361-383.
- 35 Hopkin SP. 1989. *Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates*, 1st ed. Elsevier, Essex (UK).

- 36 Corp N, Morgan AJ. 1991. Accumulation of heavy metals from polluted soils by the earthworm, *Lumbricus rubellus*: Can laboratory exposure of 'control' worms reduce biomonitoring problems? *Environ. Poll.* 74:39-52.
- 37 Rietra R, Ma WC. 1997. Kinetics of cadmium accumulation by *Lumbricus rubellus*. In Rogaar H, Heuvel-Pieper AH van den, eds., Speciation and bioavailability of heavy metals, sulphur, phosphorus and cyanide in soil and sediments. Netherlands Integrated Soil Research Reports vol.7, Netherlands Integrated Soil Research, Wageningen, pp. 127-139.
- 38 Marinussen MPJC, Zee SEATM van der, Haan FAM de. 1997. Effect of Cd or Pb addition to Cu-contaminated soil on tissue Cu accumulation in the earthworm, *Dendrobaena veneta*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 38:309-315.
- 39 Weltje L. 1998. Mixture toxicity and tissue interactions of Cd, Cu, Pb and Zn in earthworms (*Oligochaeta*) in laboratory and field soils: a critical evaluation of data. *Chemosphere* 36:2643-2660.
- 40 Gestel CAM van, Dis WA van. 1988. The influence of soil characteristics on the toxicity of four chemicals to the earthworm *Eisenia andrei*. *Biol. Fertil. Soils* 6:262-265.
- 41 Ma WC. 1984. Sublethal toxic effect of copper on growth, reproduction and litter breakdown activity in the earthworm *Lumbricus rubellus*, with observations on the influence of temperature and soil pH. *Environ. Poll.* 33:207-219.

