

NN31545.1357

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW****EFFEKT VAN STROOIZOUT OP DE MOBILITEIT VAN LOOD IN WEGBERMEN**

J.C.W. v.d. Meulen

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking



29 DEC. 1982

JSN175200-02

I N H O U D

	Blz.
VOORWOORD	
1. INLEIDING	1
2. LOOD IN WEGBERMEN	2
2.1. Emissie door het wegverkeer	2
2.2. Loodgehalte in de bodem	3
2.3. Loodgehalte in vegetatie	4
2.4. Gezondheidsaspecten; gevolgen voor mens en dier	5
3. CHLORIDE IN WEGBERMEN	6
3.1. Chloridebelasting van de wegberm	6
3.2. Complexerende eigenschappen van chloride	7
4. OPZET EN UITVOERING VAN DE EXPERIMENTEN	8
4.1. Bepaling van de looddistributie in een wegbermprofiel	8
4.2. Effect van chloride op de vastlegging van lood in de grond	8
4.3. Bepaling van adsorptie-isothermen	10
5. RESULTATEN EN BESPREKING	12
5.1. Distributie van lood in het wegbermprofiel	12
5.2. Effect van chloride op de loodvastlegging	14
5.3. Adsorptie-isothermen	25
6. EFFECT VAN STROOIZOUT OP DE MOBILITEIT VAN LOOD IN WEGBERMEN	30
7. SAMENVATTING	31
LITERATUUR	33
BIJLAGE	

VOORWOORD

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van een 3 maandsstage van de studierichting Milieuhygiëne (specialisatie bodemverontreiniging) van de Landbouwhogeschool te Wageningen.

Gedurende deze drie maanden heb ik kennis kunnen nemen van de werkzaamheden, die op de hoofdafdeling Waterkwaliteit worden verricht.

Hierbij wil ik de verschillende medewerkers, die mij hiertoe door middel van gesprekken of excursies de mogelijkheid hebben gegeven, bedanken.

Ook de medewerkers op het lab worden bedankt voor hun aanwijzingen bij het praktische gedeelte van het onderzoek; zonder de door hun uitgedachte meetmethode was dit onderzoek niet mogelijk geweest.

In het bijzonder wil ik de heer Jan Hoeks bedanken, die gedurende deze drie maanden mijn begeleider was. Door de vele gesprekken met hem en de vele onderwerpen, die op zijn afdeling aan de orde kwamen, heb ik me een beter beeld kunnen vormen van de problematiek van afvalstoffen en bodembescherming in Nederland.

J.C.W. v.d. Meulen

1. INLEIDING

Uit eerder onderzoek (HOEKS en HARMSSEN, 1976; BEKER, 1977; HOEKS, 1978) is gebleken, dat op wegbermen verschillende zware metalen terecht komen, die worden geëmitteerd door het wegverkeer. De belangrijkste hiervan is lood (Pb), dat in de vorm van tetra-ethyl-lood en tetra-methyl-lood als antiklop middel aan benzine wordt toegevoegd. Langs Rijksweg A12 (bij Veenendaal) werd op 1 meter naast de wegverharding een belasting gemeten van meer dan 50 mg Pb/m² per week.

Ondanks de zeer goede vastlegging van lood in de bovenste grondlagen (0-5 cm) wordt op grotere diepte (50 cm) toch een verhoogd loodgehalte aangetroffen; dit wijst op een verhoogde mobiliteit.

Uit de literatuur (HAHNE en KROONTJE, 1973) is bekend, dat zware metalen complexen kunnen vormen met chloride. Vooral bij hoge Cl⁻-concentraties kunnen complexen worden gevormd, die niet of nauwelijks worden geadsorbeerd in de bodem. Daardoor neemt de mobiliteit van de metalen sterk toe.

Onderzoek van HOEKS, TOUSSAINT en LOOIJEN (1976) en HOEKS (1978) wees uit, dat het chloridegehalte in de bodemoplossing in wegbermen tijdelijk zeer hoog kan zijn tengevolge van de gladheidsbestrijding met strooizout. Er zijn concentraties gemeten tot 4000 mg Cl⁻/l. In winters met veel sneeuw en ijzel kan dit gehalte waarschijnlijk tijdelijk nog wel hoger zijn.

Het hier beschreven onderzoek had tot doel:

- vaststelling van de looddistributie in het wegbermprofiel (langs de ± 40 jaar oude Rijksweg A12);
- bepaling van de invloed van chlorideconcentratie op de vastlegging van lood in de bodem;
- bepaling van adsorptie isothermen van lood aan een humeuze zandgrond bij variërend chloridegehalte.

Een moeilijkheid bij dit onderzoek is de storing van chloride bij de loodbepaling (m.b.v. AAS, koolstofoven); een methode om lood te meten in aanwezigheid van chloride wordt hier besproken.

2. LOOD IN WEGBERMEN

2.1. Emissie door het wegverkeer

Via uitlaatgassen van auto's vindt verontreiniging plaats van wegbermen met zware metalen, waaronder lood. Dit lood wordt in de vorm van tetra-ethyl-lood en tetra-methyl-lood aan benzine toegevoegd, ten einde de klopvastheid te verbeteren. De hoeveelheid lood, die per liter benzine wordt toegevoegd hangt af van de soort benzine en van het land, waar de benzine op de markt wordt gebracht. In Nederland wordt in superbenzine ongeveer 0,4 g Pb/l toegevoegd en in normale benzine 0,2 g Pb/l; in Duitsland ligt dit gehalte voor superbenzine op 0,15 g Pb/l, terwijl in Engeland een liter super 0,55 g Pb bevat (LAXEN and HARRISON, 1977 geciteerd in GARCIA-MIRAGAYA et al, 1980). De overheid overweegt momenteel om het loodgehalte in superbenzine in Nederland binnen afzienbare termijn te verlagen tot 0,15 g/l.

Lood wordt via de uitlaatgassen geëmitteerd als vaste deeltjes in de vorm van anorganische zouten, voornamelijk $PbClBr$, welke na depositie op de grond worden gefixeerd aan onoplosbare organische stof (ZIMDAHL en SKOGERBOE, 1977) of worden omgezet in vormen als $PbSO_4$ (OLSEN en SKOGERBOE, 1975) of $PbCO_3$ in een kalkrijk milieu (HASSET and MILLER, 1977). Ook kan lood geadsorbeerd zijn aan fijne stofdeeltjes.

Volgens RAMEAU (1970) blijft ongeveer 25% van het in de benzine aanwezige lood achter in de motor, uitlaat en dergelijke; de rest verdwijnt in de atmosfeer. Ongeveer 2/3 gedeelte hiervan bestaat uit partikeltjes kleiner dan 5μ , die aerosolen kunnen vormen en zodoende over grote afstanden verspreid kunnen worden; ongeveer 1/3 wordt langs de wegen afgezet. In hetzelfde onderzoek is ook aangetoond, dat vooral de fijnste (stof)deeltjes zeer hoge Pb-gehalten bevatten; hij vond voor een monster straatstof van een druk bereden weg een gemiddeld loodgehalte van ruim 500 mg/kg, waarbij de zeer kleine frakties ($< 0,1 \mu m$) een loodgehalte hadden van 2500-3500 mg/kg.

De verspreiding van de deeltjes is sterk afhankelijk van de weersomstandigheden; factoren als windrichting, windsnelheid, maar ook

neerslag vanwege het 'uitwas effect' (versnelde afzetting op de bodem) spelen hierbij een belangrijke rol (PAGE et al, 1971).

Door verschillende onderzoekers (IMPENS et al, 1973; PAGE et al, 1971; BEKER, 1977; GARCIA-MIRAGAYA et al, 1980) is een duidelijke relatie gevonden tussen de loodbelasting van de wegbermen (via verspreiding door de lucht, maar ook via afspoeling vanaf het wegdek) en de afstand tot de wegverharding.

In een onderzoek van BEKER (1977) werden plastic emmertjes op verschillende afstanden van de weg ingegraven waarin alle stof en neerslag werden opgevangen. Op 1 meter naast de wegverharding vond hij een gemiddelde loodbelasting van 50 mg Pb/m^2 per week tijdens een proefperiode van één maand in de zomer. Deze belasting nam zeer snel af met de afstand tot de weg.

2.2. Loodgehalte in de bodem

De mobiliteit van lood in de bodem is zeer gering. De vastlegging van lood vindt voornamelijk plaats in de bovenste centimeters van het bodemprofiel (GARCIA-MIRAGAYA et al, 1980; MILBERG et al, 1980).

De normale totaal loodgehalten in grond kunnen variëren van 2 tot 200 ppm met als gemiddelde waarde 10 ppm (ALLAWAY, 1968: groot aantal waarnemingen over de gehele wereld). Niet zelden bedraagt het loodgehalte in de bovenste laag van het bodemprofiel langs snelwegen enkele honderden ppm; in het onderzoek van GARCIA-MIRAGAYA et al (1980) naar het loodgehalte van wegbermgrond langs wegen in Caracas, Venezuela, werden zelfs Pb-gehalten tot 6000 ppm gevonden. Ditzelfde onderzoek wees uit, dat het loodgehalte in diepere lagen (tot 25 cm) zeer snel afneemt. Het lood is volgens de onderzoekers voornamelijk in niet uitwisselbare vorm aanwezig (< 1% uitwisselbaar); het lood zou dan voornamelijk geassocieerd zijn met de organische fractie (zie ook HILDEBRAND en BLUM, 1975). Toch zijn ook op grotere diepte relatief hoge loodgehalten aangetroffen (BEKER, 1977; GARCIA-MIRAGAYA et al, 1980).

De mobiliteit van lood in de bodem kan verhoogd worden door complexering met in water oplosbare organische stoffen, maar ook met chloride (HAHNE en KROONTJE, 1973).

2.3. Loodgehalte in vegetatie

De emissie van lood via uitlaatgassen van auto's heeft ook invloed op de loodgehalten van de bermvegetatie.

Verschillende onderzoekers (PAGE et al, 1971; IMPENS et al, 1973) vonden een relatie tussen het loodgehalte in gewassen en de afstand tot de weg. Het loodgehalte in gras vlak langs een weg met een verkeersintensiteit van 14 000 auto's in 16 uur ligt in de orde van 100-200 ppm; RAMEAU (1968) vond voor het loodgehalte van middenbermgras zelfs 550 ppm.

Uit genoemde onderzoeken bleek, dat een groot deel van het lood afwasbaar is; dit betekent dat een aanzienlijk deel van de contaminatie plaats vindt via de atmosfeer. RAMEAU (1968) vermeldt in dit verband dat lood als zodanig niet door de plant wordt opgenomen; GOL (1970) heeft met potproeven echter aangetoond, dat gras wel degelijk lood uit de bodem opneemt.

PAGE et al (1971) heeft de loodgehalten van 27 consumptiegroenten onderzocht op verschillende afstanden van de weg. Ze vonden, dat de gehalten afhankelijk waren van de afstand, het bladoppervlak, de ruwheid van het blad, de expositieduur, de verkeersintensiteit en van de overheersende windrichting. De loodgehalten in de plantedelen boven de grond vertoonden een relatie met de afstand tot de weg, dit in tegenstelling tot de loodgehalten in de niet aan de atmosfeer blootgestelde plantdelen. Ze veronderstelden dat loodcontaminatie door opname uit de grond verwaarloosbaar is. Er zijn echter bepaalde gewassen, waarin in bepaalde plantedelen een sterke ophoping van Pb kan optreden; zo vermeldt ALLOWAY (1969) loodgehalten van 498 ppm in de knolletjes van radijs, terwijl de bovengrondse delen 136 ppm bevatten.

Duits onderzoek (HORAK et al, 1976) heeft aangetoond, dat er een seizoensverloop van het loodgehalte over het jaar plaats vindt. Dit is te verklaren uit het verloop van de vegetatieve groei: in de herfst stopt de vegetatieve groei, terwijl de loodbelasting op het bladoppervlak doorgaat. Hierdoor vindt men de hoogste gehalten aan het eind van de winter. In het voorjaar treedt een snelle daling van het loodgehalte op door het begin van de vegetatieve groei; er worden dan nieuwe bladeren gevormd, waarop nog geen loodafzetting heeft plaatsgevonden.

2.4. Gezondheidsaspecten; gevolgen voor mens en dier

Bermgras wordt onder andere gebruikt als veevoer. GOL (1970) concludeerde in zijn onderzoek, dat de geconstateerde loodgehalten in hooi of silage van bermgras geen gevaar opleveren voor de gezondheid van runderen. Paarden en drachtige schapen zijn echter veel gevoeliger voor lood en mogen volgens Gol daarom niet uitsluitend met dit hooi als enige bron van ruwvoer worden gevoerd.

Voor de mens kan de contaminatie van gewassen langs snelwegen problemen geven als zich hier volkstuintjes (of akkerbouwpercelen) bevinden. In een onderzoek van studenten van de LH (Wagenings Hogeschoolblad nr 25, 1982) kon echter geen relatie worden aangetoond tussen het eten van deze groenten en het loodgehalte in het bloed; ze schreven dit toe aan het wassen van de groenten en aan de variaties, waarin mensen lood uit voedsel in het bloed opnemen (de loodwaarde van het bloed wordt beschouwd als een maat voor de belasting met lood).

Om ieder risico te vermijden kan de loodbelasting van deze volkstuintjes sterk worden verminderd door ze af te schermen met een hoge beplantingsstrook.

Toxicologisch gezien gaan chronische vergiftigingen door anorganische loodverbindingen gepaard met vermoeidheidsverschijnselen, koliek, anaemie (remming haemsynthese), nieraandoeningen, neuritis en vooral bij kinderen encephalopathie. Acute vergiftigingen met tetra-ethyl-lood hebben als symptomen onder andere misselijkheid, buikpijn, delirium en convulsies. (Syllabus Milieu- en industrieële toxicologie, Vakgroep Toxicologie van de LH). Inhalatie van fijn verdeeld lood (damp, aerosolen) geeft aanleiding tot effectievere resorptie dan orale of dermale opname. Van het opgenomen lood gaat ongeveer 80% naar het skelet; in het bloed wordt ongeveer 90% gebonden aan erythrocyten, met als gevolg een verkorte levensduur van deze bloedlichaampjes.

Bij zoogdieren is aangetoond, dat het complexe leervermogen nadelig wordt beïnvloed door chronische belasting met lage loodconcentraties.

Per dag wordt de opname van lood via voedsel en drinkwater voor de volwassen Nederlandse bevolking geschat op 100-300 µg Pb, waarvan

5-10% in de darm wordt geresorbeerd. Via inademing wordt minder dan 15 µg Pb per dag opgenomen. Het voedsel is de belangrijkste bron van Pb-opname.

3. CHLORIDE IN WEGBERMEN

3.1. Chloridebelasting van de wegberm

In de winter wordt ten behoeve van de verkeersveiligheid wegzout uitgestrooid ter bestrijding van gladheid. De laatste jaren schommelt de verkoop van wegzout tussen de één en tweehonderdduizend ton NaCl per jaar (SOMERS, 1977; naar gegevens van AKZO). De zoutbelasting tijdens de winterperiode 1975/'76 (26 strooibeurten), aannemende dat per strooibeurt ca. 20 gram zout per m² weg wordt uitgestrooid, wordt geschat op 8 ton zout per kilometer weg (2 rijbanen, 8 m breed), (HOEKS et al, 1976). Hetzelfde onderzoek wees uit, dat ca. 12% van het strooizout door verstuiving op de wegberm (wegbermbepplanting!) terechtkomt tot op enkele tientallen meters van de weg, terwijl ca. 88% van het strooizout door afspoeling in de wegberm terechtkomt. Deze afspoeling is van belang voor een strook 1 à 2 meter van de wegverharding. Vlak naast de weg (1 m afstand) kan het chloridegehalte in het bodemvocht na een aantal strooibeurten oplopen tot 4000 mg/l.

Chloride wordt niet vastgelegd in de bodem en spoelt derhalve snel uit naar het grondwater. Vooral vlak naast de weg vindt door oppervlakkige afspoeling van regenwater van het wegdek een versnele uitspoeling van chloride plaats. Hierdoor is Cl⁻-gehalte in het bodemvocht vlak langs de weg in de zomer lager (minder dan 25 mg/l) dan dat op 2,5-5 meter afstand van de weg (300 à 500 mg Cl⁻/l) waar uitspoeling alleen plaats vindt tengevolge van regenval.

Een duidelijk verschil in zoutbelasting van de ene wegberm ten opzichte van de andere kan voorkomen indien de weg onder een helling ligt (b.v. in een bocht).

3.2. Complexerende eigenschappen van chloride

Onderzoek van HAHNE en KROONTJE (1973) heeft aangetoond, dat chloride complexerende eigenschappen heeft voor een aantal zware metalen, waaronder lood. Afhankelijk van het chloridegehalte kan lood in verschillende vormen voorkomen. Complexering tot PbCl^+ wordt van belang bij chlorideconcentraties boven de 10^{-3} M (35 ppm); tot PbCl_2^0 bij chlorideconcentraties boven 10^{-2} M (350 ppm); tot PbCl_3^- en PbCl_4^{2-} boven chlorideconcentraties van 10^{-1} M (3550 ppm), (zie fig. 1).

Aangezien in het bodemvocht tijdelijk Cl^- -concentraties tot 4000 mg/l zijn gemeten, mag worden verwacht dat lood onder deze omstandigheden tamelijk mobiel is.

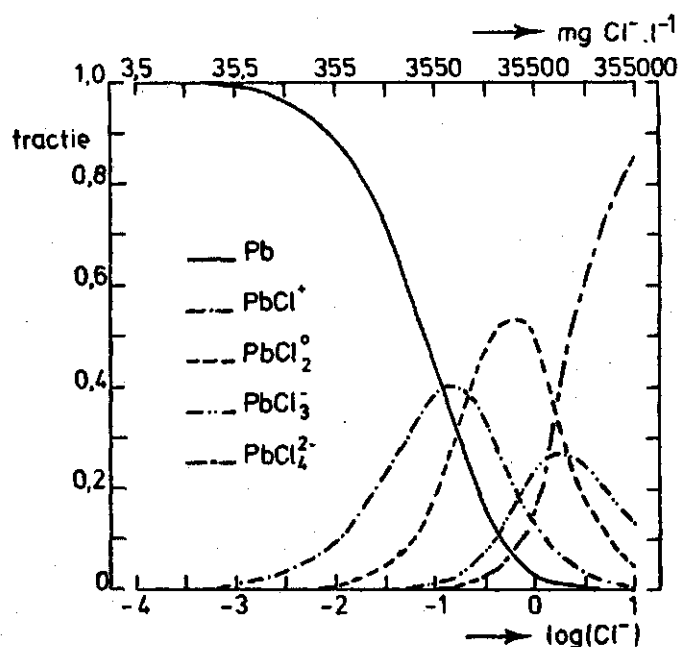


Fig. 1. Fractieverdeling van lood in oplossingen met oplopende chlorideconcentraties (naar HAHNE en KROONTJE, 1973)

4. OPZET EN UITVOERING VAN DE EXPERIMENTEN

4.1. Bepaling van de looddistributie in een wegbermprofiel

Voor de bepaling van een loodprofiel van de bovenste 50 cm langs een snelweg op 1 m en op 5 m van de wegverharding werd met behulp van een gutsboor ($\emptyset$ gleuf: 1 cm²) een aantal grondmonsters gestoken. Hiertoe werd op de noordberm bij het proefobject, Rijksweg A12 Arnhem-Veenendaal (bij km-paal 88.8) het gras weggetrokken, waarna de monsters gestoken konden worden. De steekmonsters werden verdeeld in laagjes van 5 cm en afzonderlijk in glazen potjes gedeponeerd. Dit werd herhaald, zowel op 1 als op 5 m, totdat voldoende grond gestoken was om een loodbepaling te doen en er sprake was van een min of meer representatief monster. Na de monsternamen werden de monsters in een droogstoof (120°C) gezet en gedurende een weekend gedroogd. De droge monsters werden gehomogeniseerd en fijn gemaakt in een mortier (grotere kiezels en stenen werden verwijderd). In nauwkeurig schoongemaakte destructiebuizen werd ongeveer 2 gram nauwkeurig afgewogen. Vervolgens werd de destructie ingezet met behulp van de afrookmethode (BEKER, 1977: ICW-nota 978; zie ook bijlage 1 onder indampprocedure). Na de destructie werd de inhoud van de destructiebuizen kwantitatief overgebracht in maatkolven van 50 ml. Nadat de grond in de maatkolven bezonken was, werd het Pb-gehalte in bovenstaande (heldere) vloeistof bepaald met behulp van AAS (Varian AA6 met grafietoven CRA90 en monsterwisselaar ASD53).

4.2. Effect van chloride op de vastlegging van lood in de grond

Om een indruk te krijgen van de invloed van strooizout (NaCl) op de vastlegging van lood in de bodem, werden een drietal schudexperimenten uitgevoerd. Omdat de vastlegging van lood mede afhankelijk is van de grondsoort, werden twee schudexperimenten uitgevoerd met een drietal verschillende gronden, te weten een humusarme zandgrond, een humeuze zandgrond en een rivierklei.

Monsters van deze gronden zijn onderzocht op het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek. De resultaten van dit grondonderzoek staan vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Samenstelling van de drie proefgronden

Grondsoort	CEC meq/100 g	H-bezet- ting meq/100 g	pH-KCl	Org. stof %	CaCO ₃ %	Lutum- fractie %	Totaal zand %	Afslib- baar %
humeus zand	11,5	8,3	5,0	5,3	-	3,5	88,0	6,7
graf zand	1,0	0,0	6,0	0,1	-	0,3	99,1	0,7
rivierklei	13,7	0,8	7,5	1,5	10,6	23,5	52,1	35,7

Het eerste schudexperiment werd uitgevoerd om het totaal-effekt van een 'strooibeurt' op de vastlegging van lood in de bodem vast te stellen. Hiertoe werd een hoeveelheid van de drie grondsoorten geschud met een serie schudoplossingen, die alle 1 mg Pb/l, maar een toenemende hoeveelheid NaCl bevatten. Het chloridegehalte bedroeg respectievelijk 0-1000-2000-3000-4000-10 000 mg/l.

De concentratie van lood werd gekozen op grond van het gegeven, dat de actuele concentratie van zware metalen in de bodemoplossing in de orde van 10^{-6} M ligt; volgens LINDSAY (1979) zou dit voor lood wat aan de hoge kant zijn. De concentraties voor chloride volgen uit de mogelijke, tijdelijk verhoogde belasting van de wegberm met chloride na strooibeurten, waarbij de gehalten op kunnen lopen tot ± 4000 mg Cl^- /l. De 10 000 mg Cl^- /l is meegenomen als piekbelasting.

In het tweede experiment is de invloed van chloride op de vastlegging van lood in de bodem vastgesteld. De werkwijze, zoals gevolgd bij het eerste experiment, moet daartoe zodanig worden aangepast, dat het effect van Na^+ en de ionsterkte op de loodvastlegging wordt geëlimineerd. De schudoplossingen worden hiervoor aangepast door een hoeveelheid NaNO_3 -oplossing toe te voegen, zodanig, dat het Na^+ -gehalte en de ionsterkte konstant blijven (zie tabel 2). De keuze van NaNO_3 is gebaseerd op het feit, dat NO_3^- geen complexerende eigenschappen heeft.

In een derde schudexperiment is nagegaan wat de invloed van een drietal verschillende schudvloeistoffen, te weten een NaCl-oplossing, een even geconcentreerde NaNO_3 -oplossing en gewoon (demi)water, is

Tabel 2. Samenstelling van de schudoplossingen bij het tweede schudexperiment

Schudoplossing nr	Samenstelling schudvloeistoffen		
	mg Pb/l	M NaCl	M NaNO ₃
1	1	0	0,12
2	1	0,03	0,09
3	1	0,06	0,06
4	1	0,09	0,03
5	1	0,12	0

op de vastlegging (of omgekeerd: op het in oplossing brengen) van lood als geschud wordt met een sterk vervuild bodemonster (bovenste 5 cm van een wegbermprofiel). Om een duidelijker effect te meten wordt de concentratie van de NaCl-oplossing op 0,28 M gehouden, wat overeenkomt met de piekbelasting van 10 000 mg Cl⁻/l. Evenzo wordt de NaNO₃-concentratie op 0,28 M gesteld.

Het oorspronkelijke loodgehalte van de drie proefgronden is na destructie van de grond bepaald. Het effect van de schudtijd op de loodvastlegging bij de bovenstaande experimenten is eveneens bepaald.

De schudexperimenten werden als volgt uitgevoerd:

In plastic flesjes (100 ml) is 4 gram droge grond afgewogen, waarna 80 ml van de schudvloeistof is toegevoegd. Deze monsters zijn gedurende minimaal 4 uur geschud (zie experiment schudtijdbepaling) op een 'horizontale' schudmachine. Hierna zijn de monsters in plastic centrifugebuizen bij 12 500 rpm gedurende 15 minuten afgecentrifugeerd, waarna het supernatant weer in de (schoongemaakte) plastic flesjes is overgebracht.

4.3. Bepaling van adsorptie-isothermen

Tenslotte werd nog een experiment uitgevoerd om een adsorptie-isotherm van lood bij een humeuze zandgrond vast te stellen alsmede de invloed van een hoog NaCl-gehalte daarop.

Hiervoor is een schudexperiment uitgevoerd, waarvoor humeuze zandgrond werd gebruikt omdat de toplaag van een wegbermgrond vaak deze samenstelling heeft. De loodconcentraties in de schudoplossingen zijn gekozen op basis van de CEC van de humusrijke grond: de hoogste concentratie komt overeen met 100% bezetting van de CEC met lood; iedere volgende concentratie ligt ongeveer een faktor 3 lager (zie tabel 3). De CEC van deze humeuze zandgrond bedraagt 11,5 meq/100 g.

De adsorptie-isotherm is bepaald voor een serie zonder NaCl en een serie met NaCl in de schudoplossing, waarbij de NaCl-concentratie in het laatste geval overeenkomt met een chlorideconcentratie van 10 000 mg/l (0,28 M NaCl). De schudexperimenten zijn op dezelfde manier uitgevoerd als hierboven beschreven.

Tabel 3. Loodgehalten in de schudvloeistoffen in verhouding tot de CEC van humeuze zandgrond

Concentratie in schudoplossing mg Pb/l	Theoretische bezetting adsorptiecomplex*	
	meq/100 g	% CEC
600	11,59	100,8
200	3,86	33,6
70	1,35	11,7
20	0,386	3,36
6	0,116	1,01
2	0,039	0,34
0,5	0,010	0,09
0	0	0

*omgerekend voor monsters van 4 gram grond in 80 ml schudoplossing

5. RESULTATEN EN BESPREKING

5.1. Distributie van lood in het wegbermprofiel

Het loodgehalte in de wegbermmonsters op 1 en op 5 meter van de weg is in de vorm van een blokdiagram weergegeven in fig. 2, per laag van 5 cm.

De onbetrouwbaarheid van de resultaten wordt geschat op 5%. De monsternamen van de laag 20-35 cm op 1 m van de weg werd wat bemoeilijkt door de lossere structuur van de grond, waardoor hier waarschijnlijk wat grotere fouten gemaakt zijn. Hiermee zouden wellicht de uitschieters in deze laag verklaard kunnen worden.

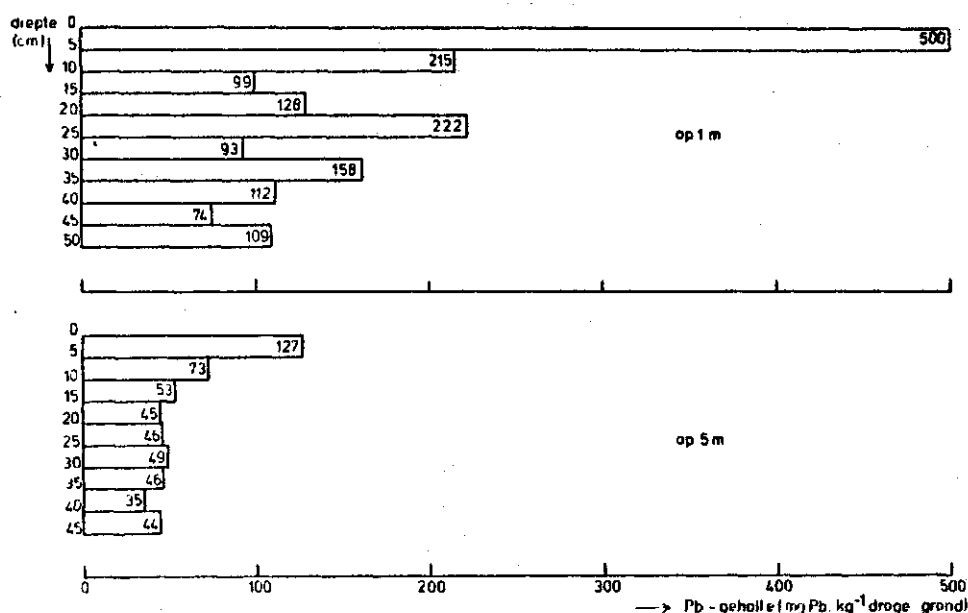


Fig. 2. Loodgehalte in de bodem per laag van 5 cm op 1 m en op 5 m van de drukke verkeersweg

Er is duidelijk te zien, dat verreweg het meeste lood in de bovenste laag aanwezig is; met toenemende diepte neemt het loodgehalte snel af. Ook is te zien, dat de grond op 1 m meer verontreinigd is met lood dan die op 5 m. Opgemerkt dient te worden, dat het loodniveau op grotere diepte (40-50 cm) op 1 m afstand van de weg ongeveer even hoog is als dat van de bovenste 5 cm op 5 m afstand, hetgeen wijst op transport van lood uit de bovenste grondlagen.

Deze resultaten zijn in overeenstemming met eerdere bevindingen

van BEKER (1977), die voor de dieper gelegen lagen (op 1 m: 20-40 cm) eveneens een verhoogd loodgehalte vond (115 ppm). Voor de bovengrond (0-20 cm) vond hij op hetzelfde proefobject een Pb-gehalte van ca. 250 ppm.

Ook GARCIA-MIRAGAYA et al (1980) vonden een dergelijke relatie: ze namen grondmonsters op 2,5 cm, op 10 cm en op 20 cm diepte op 3 verschillende afstanden van de weg (op 1 m, op 5 m en op 15 m afstand) en bepaalden hiervan (d.m.v. extractie met 1 N HNO_3) het loodgehalte. Ze vonden een forse afname van het loodgehalte met toenemende diepte in het profiel: op 1 m afstand bedroeg het Pb-gehalte op 2,5 cm diepte 360 ppm, op 10 cm diepte 140 ppm en op 20 cm diepte 40 ppm. Ook hier bevatte ieder grondmonster op gelijke diepte, dat dichterbij de weg lag meer lood dan een monster verder van de weg.

BEKER suggereerde, dat (uitgaande van een zeer goede vastlegging van lood in de bodem) het verhoogde loodgehalte op grotere diepte het gevolg kan zijn van de mogelijke vorming van lood-chloridecomplexen, met als gevolg een verhoogde mobiliteit.

GARCIA-MIRAGAYA et al (1980) vroegen zich af waarom lood juist in de bovenste laag van het wegbermprofiel accumuleert. Mede gebaseerd op onderzoek van onder andere HILDEBRAND en BLUM (1975) concludeerden ze, dat de zeer plaatselijke accumulatie van lood in de bovenste 5 cm van de wegbermgrond veroorzaakt wordt door verschillende, waarschijnlijk gelijktijdig plaatsvindende vastleggingsprocessen onder invloed van de verschillende in de grond aanwezige stoffen. De hier bedoelde vastleggingsprocessen zijn:

- chemisorptie door 'gelaagde silikaten' bij $\text{pH} > 7$;
- binding aan organische stof; lood wordt sterk gebonden door humusachtige zuren uit de bodem aan groepen met vrije elektronenparen, waarbij zowel de hoeveelheid als de bindingssterkte toeneemt met de pH;
- binding aan ijzeroxyden door een sterk, specifiek bindingsmechanisme;
- chemisorptie aan CaCO_3 -oppervlakken (JURINAK en BAUER voor Zn, 1956; McBRIDE voor Cd, 1980).

Bovenstaande geeft alleen in zijn algemeenheid aan hoe Pb wordt vastgelegd in de bodem.

5.2. Effect van chloride op de loodvastlegging

Het oorspronkelijk loodgehalte van de drie gronden, die gebruikt zijn voor de schudexperimenten, varieerde van 1 tot 23 ppm:

Humeuze zandgrond : 23 mg Pb/kg droge grond

Humusarme zandgrond: 1 mg Pb/kg droge grond

Rivierklei : 23 mg Pb/kg droge grond

Het mogelijk effect van de schudtijd op de loodvastlegging werd onderzocht door gedurende respectievelijk 2-4-8-24 en 72 uur te schudden. Dit gaf de volgende resultaten:

schudtijd: 2 uur : 95% van de in oplossing aanwezige lood vastgelegd

4 uur en langer: > 99% van de in oplossing aanwezige lood vastgelegd

Op grond van deze resultaten is bij de schudexperimenten een minimale schudtijd van 4 uur aangehouden.

Tabel 4. Effect van toenemende NaCl-concentraties op de vastlegging van lood aan een drietal gronden. Schudtijd 4 uur

Grondsoort	Samenstelling schudvloeistof			Loodgehalte na % vastgelegd		pH
	mg Pb/l	mg Cl ⁻ /l	I (n)	schudden mg Pb/l		
Rivierklei	1	0	$14,5 \cdot 10^{-6}$	0,071	92,9	7,5
	1	904	0,026	0	100	7,5
	1	2 063	0,060	0	100	7,4
	1	2 975	0,085	0	100	7,4
	1	4 420	0,128	0	100	7,3
	1	10 380	0,298	0	100	7,3
Humusrijke zandgrond	1	0	$14,5 \cdot 10^{-6}$	0,026	97,4	5,2 (?)
	1	900	0,026	0,026	97,4	6,6
	1	2 066	0,060	0,018	98,1	6,5
	1	2 975	0,085	0,025	97,5	6,6
	1	4 479	0,128	0,026	97,4	6,3
	1	10 363	0,298	0,043	95,7	6,3
Humusarme zandgrond	1	0	$14,5 \cdot 10^{-6}$	0,045	95,5	7,1
	1	897	0,026	0,050	95,0	7,2
	1	2 059	0,060	0,067	93,7	7,0
	1	2 974	0,085	0,060	93,7	7,2
	1	4 412	0,128	0,039	94,0	7,0
	1	10 307	0,298	0,043	95,7	7,5

Tabel 5. Effekt van chloride op de vastlegging van lood aan een drietal gronden bij gelijke ionsterkte ($I = 0,12$ n). Schudtijd 4 uur

Grondsoort	Samenstelling schudvloeistof			Loodgehalte na % vastgelegd		pH
	mg Pb/l	M NaCl	M NaNO_3	schudden mg Pb/l		
Rivierklei	1	0	0,12	0,136	86,4	7,6
	1	0,03	0,04	0,065	93,5	7,7
	1	0,06	0,06	0,115	88,5	7,6
	1	0,09	0,03	0	100	7,5
	1	0,12	0	0	100	7,4
Humusrijke zandgrond	1	0	0,12	0,109	89,1	6,8
	1	0,03	0,09	0,141	85,9	6,8
	1	0,06	0,06	0,021	97,9	6,8
	1	0,09	0,03	0,012	98,8	6,8
	1	0,12	0	0,010	99,0	6,7
Humusarme zandgrond	1	0	0,12	0,093	90,7	6,8
	1	0,03	0,09	0,094	90,6	6,8
	1	0,06	0,06	0,052	94,8	6,8
	1	0,09	0,03	0,071	92,9	6,7
	1	0,12	0	0,082	91,8	6,5

De resultaten zijn ten opzichte van de blanco's gecorrigeerd. Alle analyses zijn in enkelvoud uitgevoerd; over spreiding kan dus geen uitspraak worden gedaan. De onbetrouwbaarheid wordt geschat op $< 5\%$, waarbij voornamelijk de verschillen in de grondmonsters hebben bijgedragen, maar ook de vele handelingen in het lab.

Het toegevoegde lood blijkt in alle drie grondsoorten zeer sterk te worden vastgelegd (meer dan 85% vastlegging, zie tabel 4 en 5). Zelfs in de humusarme grond blijkt de loodvastlegging, hoewel lager dan in de andere gronden toch nog bijzonder hoog te zijn. Bij een toenemende NaCl-concentratie (en dus ook toenemende ionsterkte, zie tabel 4) blijkt de vastlegging van Pb niet af te nemen, zoals was verwacht. Eerder is sprake van het tegendeel, namelijk dat bij hogere chloridegehalten de vastlegging zelfs nog iets toeneemt. Dit is met name het geval als de schudexperimenten worden uitgevoerd bij konstante ionsterkte (zie tabel 5). De pH neemt in het algemeen, zowel bij toenemende NaCl-concentraties als bij toenemende chlorideconcentraties, iets af (tabel 4 en 5).

In de literatuur wordt door verschillende onderzoekers melding gemaakt van onderzoek naar het effect van chloride op de vastlegging van zware metalen.

GARCIA-MIRAGAYA et al (1976) onderzochten de invloed van de ionsterkte en van de anorganische complexvorming met chloride op vastlegging van kleine hoeveelheden cadmium aan montmorilloniet. Ze bepaalden hiervoor de Cd-adsorptie van montmorilloniet in oplossingen van 15-120 ppb Cd in aanwezigheid van toenemende concentraties van NaClO_4 , NaCl en Na_2SO_4 , waarbij de ionsterkte opliep van 0,01 tot 1,00. Een toename in de ionsterkte resulteerde in een afname van de hoeveelheid geadsorbeerd Cd. Dit is dus in tegenstelling met de eigen bovengenoemde resultaten. De adsorptie van Cd in het chloridesysteem was 25-50% lager dan in het ClO_4^- -systeem en werd toegeschreven aan de vorming van ongeladen en geladen complexen van Cd met Cl. (Van ClO_4^- is bekend, dat dit een zeer zwakke ligand is, die geen complexen vormt met metaalionen; hierdoor wordt dit ion in dit soort experimenten vaak als referentie gebruikt).

LAGERWERFF en BROWER (1972) onderzochten de adsorptie van kleine hoeveelheden Cd in gronden behandeld met chloriden van Al, Ca en Na. Experimente variabelen waren de kationen Al^{3+} , Ca^{2+} en Na^+ , de chloridezoutconcentraties (5-50 meq/l) en de beginconcentraties CdCl_2 (22-170 $\mu\text{eq/l} \hat{=} 1,2-19 \text{ mg Cd/l}$). De omwisseling van Cd^{2+} in de Al^{3+} en Ca^{2+} behandelde gronden was normaal in die zin, dat de adsorptie groter was in aanwezigheid van Ca^{2+} dan in aanwezigheid van Al^{3+} en afnam bij toenemende concentraties van AlCl_3 en CaCl_2 . De omwisseling in de Na^+ behandelde gronden was ongewoon, omdat de Cd^{2+} -adsorptie afnam als de NaCl -concentratie daalde. Dit effect is overeenkomstig de eigen waarnemingen (zie tabel 3 en 4). Dit gedrag bleek niet concentratie afhankelijk: het werd ook gekonstateerd bij een omwisselingsproef met zeer lage Cd-concentraties, waarbij gebruik werd gemaakt van 109 CdCl_2 .

In een latere publikatie herriepen MILBERG et al (1978) genoemde resultaten. Ze herhaalden de proef met 2 Na-verzadigde gronden, welke geschud werden met oplossingen waarin 0,15 ppm Cd gelabelled met 109 Cd , en 5 of 50 meq NaCl/l aanwezig was. Ook de procedure was identiek (na voorbehandeling de grond schudden met schudoplossingen,

gevolgd door centrifugeren en meten). De proef werd nu echter ook op een andere manier uitgevoerd: na voorbehandeling werd de evenwichtsinstelling met behulp van dialysezakken bereikt. Hiervoor werden de zakken met de voorbehandelde grond achtereenvolgens geplaatst in **demi**-water, in 5 of 50 meq NaCl/l-oplossingen en in oplossingen van 5 of 50 meq NaCl/l, waarin 0,15 ppm Cd gelabelled met ^{109}Cd , aanwezig was. Dit had voor de laatste methode normale omwisseling tot gevolg in die zin, dat bij toenemende NaCl-concentraties de Cd-adsorptie afneemt. Het verschil in de resultaten bij de twee methoden wordt toegeschreven aan het verlies van organische stof dat optreedt in de evenwichtso oplossingen in de buis, maar niet in die van de dialysezakken. Dit verlies is te wijten aan de dispersie van organische kolloïden in de oplossingen met hoge pH, die gebruikt werden bij de voorbereidende stappen (schudoplossing 0,1 n NaCO_3). De gedispergeerde kolloïd is kwijtgeraakt gedurende de decantatie van de suspensies na centrifugeren, maar werd behouden bij de dialyse methode.

De eigen experimenten zijn uitgevoerd zonder dialysezakken. Dit is mogelijk, omdat, in tegenstelling tot de experimenten van Lagerwerff en Brower, er geen voorbehandeling van de gronden heeft plaatsgevonden met oplossingen met hoge pH. Hierdoor zal het gesuggereerde verlies aan organische stof (en de daaraan gebonden lood) waarschijnlijk niet opgetreden zijn.

DONER (1978) onderzocht de invloed van chloride op de mobiliteit van nikkel, koper en cadmium in de bodem. Kolomproeven werden uitgevoerd met 0,1-0,2-0,3-0,5 M NaCl- en NaClO_4 -oplossingen, waarin 10 mg Ni, Cu of Cd aanwezig was. De mobiliteit van Cd werd door chloride het meest verhoogd, hetgeen in overeenstemming is met het feit, dat de stabiliteitskonstante van Cd-Cl-complexen hoger is dan die van Ni- en Cu-complexen met chloride. De mobiliteit van Cu werd het minst beïnvloed door Cl^- . Cu werd dan ook het sterkst aan de grond geadsorbeerd. Doner konkludeerde, dat de mobiliteit direct gerelateerd kan worden aan de mate van complexering, zoals voorspeld kan worden met behulp van stabiliteitskonstanten.

In 1973 onderzochten Lagerwerff en Brower de vastlegging van lood in gronden, die voorbehandeld waren met chloride van Al, Ca en Na. In een schudproef werd een hoeveelheid Na-klei (Winsum) geschud

met verschillende Pb-concentraties (26-220 mg Pb/l) bij verschillende NaCl-concentraties (7-67 meq NaCl/l 250-2380 mg Cl⁻/l). Ze vonden bij hogere toevoegingen van PbCl₂ in het algemeen een verlaging van de pH. Bij afnemende NaCl-concentraties bleek de hoeveelheid vastgelegd lood ook af te nemen. Zowel de pH-verlaging als de verminderde loodvastlegging bij afnemende NaCl-concentraties werd ook bij de eigen experimenten waargenomen. Voor de pH-daling werd door Lagerwerff en Brower geen verklaring gegeven; de verminderde loodvastlegging werd toegeschreven aan de vorming van een wit precipitaat. Dit neerslag bleek uit meerdere componenten te moeten zijn samengesteld, waaronder Pb(OH)₂. Bij de eigen experimenten werd geen neerslag geconstateerd, hetgeen waarschijnlijk is toe te schrijven aan de lagere pH van de schudoplossingen en de veel lagere beginconcentraties van lood in de schudoplossingen.

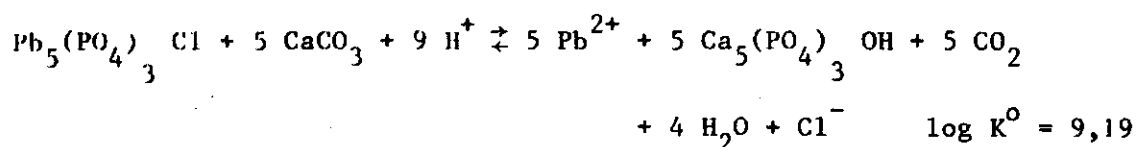
In dit verband kan nog gewezen worden op een onderzoek van SANTILLAN-MEDRANO en JURINAK (1974), die met behulp van batchproeven de oplosbaarheid van lood en cadmium in de grond onderzochten. Ze vonden een afnemende oplosbaarheid voor lood bij een toenemende pH. De oplosbaarheid van lood in niet kalkhoudende gronden zou bepaald worden door Pb(OH)₂, Pb(PO₄)₂, Pb₄O(PO₄)₃, Pb₅(PO₄)₃OH, afhankelijk van de pH. In kalkrijke gronden is ook PbCO₃ van belang.

Ook NRIAGU (1974) wees op de mogelijke belangrijke rol van fosfaat bij de regulatie van de loodoplosbaarheid. In aanwezigheid van chloride bleek het chloropyromorfiëet (Pb₅(PO₄)₃Cl) op grond van thermodynamische gegevens de meest stabiele loodvorm in natuurlijke systemen te zijn.

LINDSAY (1979) heeft dit verder uitgewerkt en vond voor een systeem, waar hydroxyapatiet en chloropyromorfiëet de fosfaat- en lood-activiteiten bepalen, een benadering voor de loodactiviteit in gronden binnen een pH-traject van 5,5 tot 7,5:

$$\text{grond-Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} \quad \log K^0 = + -8,5$$

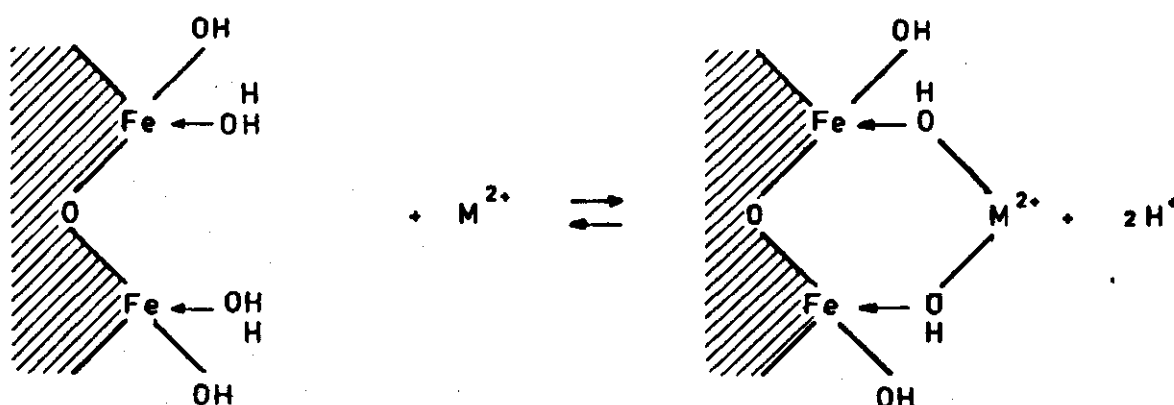
Bij pH-waarden beneden de 4,0 wordt de loodactiviteit bepaald door PbSO₄ (anglesiet), afhankelijk van de SO₄²⁻-activiteit. In kalkrijke gronden speelt calciet (CaCO₃) een rol bij de bepaling van de Pb-activiteit:



Op grond van genoemde vergelijkingen is nog eens berekend of in het systeem bij de schudexperimenten een neerslag kan ontstaan. Hiervoor moet de fosfaatconcentratie (die niet gemeten is) echter dermate hoog zijn (10^{-1} M), dat de waarneming, dat geen neerslag gevormd is, zeer waarschijnlijk juist is.

QUIRK en POSNER (1975) onderzochten de adsorptie van spore-elementen aan grondmineralen. Ze stelden, dat de adsorptie van zware metalen de reeks van eerste hydrolysekonstanten volgt. De ionen hydrolyseren om hun lading te verlagen en zodoende ook om hun hydratatiewarmte te verlagen; dit weegt bij adsorptie zwaarder dan de verminderde aantrekking door de verlaagde lading. Ze konstateerden, dat zware metalen bij lage pH (4 à 5) kunnen adsorberen aan een positief oppervlak; deze adsorptie vindt ondanks de ongunstige elektrische potentiaal plaats door de hoge chemische affiniteit. Adsorptie van zware metalen (al dan niet in gehydrolyseerde vorm) heeft tot gevolg, dat H^+ -ionen in oplossing komen, met andere woorden een pH-daling. Deze adsorptie kan worden gezien als een hydrolyse, die bevorderd wordt door het oppervlak. Een andere zienswijze is, dat het oppervlak een sterke affiniteit heeft voor een hydrolyseprodukt (b.v. ZnOH^+) en dat ondanks de zeer lage concentratie van zulke species bij pH 4 à 5 het verwijderen van de eerste hydrolyseprodukten door het oppervlak verschuivingen van de evenwichtsoplossingen tengevolge heeft, waardoor toch behoorlijke hoeveelheden metaalionen in de gehydrolyseerde vorm kunnen worden geadsorbeerd.

De adsorptie van zware metaalionen aan een oxydeoppervlak kan als volgt worden voorgesteld:



Een significante uitingsvorm van bovenstaande adsorptie is de daarmee gepaard gaande desorptie van protonen.

De rol van OH bij de adsorptie van zware metaalionen is onderzocht door FORBES et al (1974). Ze stellen dat de adsorptie van zware metalen, die met een sterke, covalente binding aan OH gebonden zijn, zwak is omdat de OH-groep niet gedeeltelijk gebonden kan worden tussen metaalion en oxydeoppervlak. Introductie van Cl^- in dit geval maakt de adsorptie nog zwakker, omdat in vergelijking met OH de covalentie nog verder is toegenomen. Is echter de M-OH-binding niet te sterk, dan neigt de adsorptie door complexvorming met chloride toe te nemen, omdat dan de hydratiewarmte verlaagd is tengevolge van de effectieve verlaging van de kationen lading.

Bovenstaande zou een verklaring kunnen zijn voor de resultaten van de schudexperimenten. Bij een toename van de chlorideconcentratie zou meer lood in de vorm van PbCl^+ aanwezig kunnen zijn. Door een hoge chemische affiniteit van het oppervlak voor deze loodchloride-complexen zou veel lood in deze vorm kunnen adsorberen. Ook de gekonstateerde pH-daling zou hiermee in overeenstemming zijn.

Voor alle duidelijkheid wordt nog in het kort de bindingsmogelijkheden van zware metalen in het algemeen in de bodem op een rijtje gezet.

Vastlegging van deze metalen in de bodem kan op 3 manieren geschieden:

1. Adsorptie aan de minerale delen in de bodem (kleiplaatjes, Fe- en Al-(hydr.)oxyden)

Hierbij kan nog onderscheid gemaakt worden tussen 'gewone adsorptie'

en 'specifieke adsorptie'

Bij gewone adsorptie (of ionenwisseling) kunnen we ons een klei-plaatje voorstellen als een negatief geladen oppervlak, waarbij het overschot aan negatieve lading gecompenseerd moet worden door positieve ionen. Aan dit oppervlak kan ieder kation tegen een ander worden omgewisseld, dit afhankelijk van lading en concentratie van de aanwezige kationen. Deze omwisseling gaat in het algemeen niet gepaard met een pH-daling; slechts bij een grote zoutconcentratie kan een geringe pH-daling optreden ('zout-effekt'; vgl. b.v. pH-H₂O en pH-KCl).

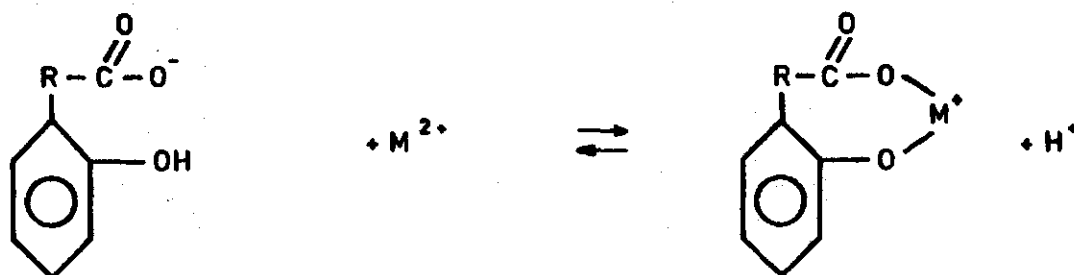
Er is sprake van specifieke adsorptie indien bepaalde kationen (in casu: zware metaalionen en H⁺-ionen) niet omgewisseld kunnen worden door andere kationen. Het gaat hierbij niet om compensatie van een negatief geladen oppervlak, maar om binding aan specifieke oppervlaktegroepen, met name OH-groepen. Deze vorm van adsorptie gaat gepaard met een pH-daling en is een snel proces.

2. Precipitatiereacties

Lood en andere zware metalen kunnen in de bodem goed worden vastgelegd in de vorm van een neerslag. Een aantal zeer lage oplosbaarheidspakketten dragen er zorg voor, dat lood slechts in lage concentraties in de bodemoplossing aanwezig kan zijn. In het bovenstaande is al gemeld, dat fosfaat mogelijk een regulerende invloed heeft op de beschikbaarheid van lood in natuurlijke bodemoplossingen.

3. Binding aan organische stof

Zware metalen kunnen zeer sterk door organische stof gebonden worden. Deze complexering berust op het aangaan van covalente bindingen tussen metaalionen en reaktieve groepen van de organische stof. De belangrijkste reaktieve groepen zijn: COOH, OH en fenolische OH. Naast covalente binding kan ook gewone elektrostatische adsorptie voorkomen. Bij de complexvorming komen H⁺-ionen vrij (STEVENSON, 1976):

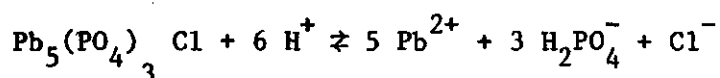


Ook typen complexen als M^+A , MA_2 , MA_3^- en MA_4^{2-} kunnen voorkomen, waarbij M een zware metaal kation is en A een aan een organisch molecuul gebonden reaktieve groep is.

Van deze bindingsmogelijkheden wordt voor lood de laatste, binding aan organische stof, in de literatuur vaak als de belangrijkste genoemd (GARCIA-MIRAGAYA et al, 1980; HILDEBRAND en BLUM, 1975, MORTENSEN, 1963).

Deze bindingsvorm kan echter niet de toename in de loodvastlegging bij toenemende NaCl- respectievelijk Cl^- -concentratie verklaren. De hoge graad van vastlegging is hiermee wel in overeenstemming.

Vastlegging in een neerslag als chloropyromorfiët ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) zou een mogelijkheid kunnen zijn. Een toename in de chlorideconcentratie zou het evenwicht van de reactie:



naar links doen verschuiven, waardoor zowel de hoeveelheid lood in oplossing als de pH daalt. Op grond van de hierboven al vermeldde waarneming, dat geen neerslag gevormd was, en de terugrekening naar de fosfaatconcentratie moet deze mogelijkheid, die een mogelijke verklaring voor de verkregen resultaten zou kunnen zijn, onwaarschijnlijk worden geacht.

De mogelijkheid van adsorptie van eerste hydrolyseprodukten of $PbCl^+$ -complexen aan oxydeoppervlakken voor de verklaring van de verkregen resultaten is hierboven al vermeld. Deze oxydeoppervlakken nemen in het bodemsysteem echter een bescheiden plaats in wat kwantiteit betreft. Wellicht is deze vorm van adsorptie (specifieke adsorptie) ook mogelijk aan de oppervlaktehydroxylgroepen van kleiplaatjes.

Ook moet rekening worden gehouden met de hoge concurrentiepositie van

Na^+ ten opzichte van die van Pb^{2+} ; de concentratie van Na^+ is immers vele malen hoger dan die van Pb^{2+} . Dit zou dan voornamelijk moeten gelden voor de 'gewone ionenwisseling', omdat, zoals eerder al is gezegd, de specifieke adsorptieplaatsen voor Na^+ niet bereikbaar zijn. De hoge mate van vastlegging van lood en de toename in de vastlegging bij toenemende Na^+ -concentratie (tabel 4) zouden er echter op wijzen, dat voor lood (in dit concentratiegebied en bij deze bezetting van de proefgronden met lood) deze vorm van adsorptie (gewone ionenwisseling) van ondergeschikt belang is.

Resumerend kan gezegd worden, dat op grond van deze experimenten en de geraadpleegde literatuur geen eenduidige uitspraak gedaan kan worden over het bindingsproces, dat zich hier voltrekt en de mogelijke rol van NaCl respectievelijk Cl^- hierop. Hiervoor is verder onderzoek noodzakelijk.

In het voorgaande is duidelijk geworden, dat bij de schudexperimenten in vergelijking met de literatuur een veel lagere beginconcentratie voor lood is genomen. In een poging om het effect van chloride op de mobiliteit van lood wat duidelijker vorm te geven werd nog een schudexperiment uitgevoerd met een zwaar vervuild bodemonmonster (bovenste 5 cm van een wegbermprofiel). De experiment is ook een betere weergave van de praktijksituatie, waar, na een strooibeurt, een oplossing met een hoge NaCl-concentratie een sterk vervuild bodemprofiel indringt.

Uit de resultaten blijkt, dat slechts een zeer gering percentage van het lood in oplossing gaat ($< 1,5\%$), zie tabel 6. In vergelijking met een even geconcentreerde NaNO_3 -oplossing of met demiwater wordt het meeste lood met een NaCl-oplossing in oplossing gebracht. De pH is na schudden met de NaCl-oplossing het meest gedaald (aannemende, dat de begin pH gelijk was).

Als de cijfers van de NaNO_3 -oplossing vergeleken worden met die van demiwater, dan wordt klaarblijkelijk 0,1% meer lood in oplossing gebracht door de aanwezigheid van Na^+ . Dit zou erop wijzen, dat er lood beschikbaar is voor gewone ionenwisseling, hetgeen slechts mogelijk is als lood gebonden is op gewone adsorptieplaatsen (dit in tegenstelling tot specifieke adsorptieplaatsen). Het hierbij geconsta-

Tabel 6. Resultaten van het schudden van een sterk met lood vervuild bodemonmonster met een drietal schudoplossingen.

Schudtijd 4 uur

Monster	Samenstelling schudvloeistof		Extraheer- baar lood mg/kg grond*	% in oplossing** %	pH na schudden
	mg Cl^- /l	I(n)			
NaCl	10 255	0,29	7,06	1,41	6,19
NaNO_3	-	0,29	3,06	0,62	6,25
demi	-	0	2,62	0,52	6,72

*omgerekend voor een monster van 2,50 gram in 50 ml schudoplossing

**uitgaande van een Pb-gehalte van de gebruikte grond van 500 mg/kg

teerde pH-verschil is waarschijnlijk toe te schrijven aan het 'zout-effekt'.

De vervanging van NO_3^- door Cl^- leidt tot een meer dan 2 maal zo grote beschikbaarheid van lood voor de bodemoplossing. De enige voor de hand liggende verklaring voor dit fenomeen is, dat door het hoge aanbod van chloride er ongeladen respectievelijk negatief geladen loodchloridecomplexen ontstaan, die niet meer beschikbaar zijn voor adsorptie. Volgens HAHNE en KROONTJE (1973) heeft bij dit chloride-gehalte iets minder dan de helft van het in de oplossing aanwezige lood bovengenoemde samenstelling. Dit is in schijnbare tegenstelling tot de eerste twee schudexperimenten, waar verhoging van de chloride-concentratie tot een grotere Pb-vastlegging leidde. Het geheel moet echter gezien worden als een systeem waar verschillende evenwichtsreacties de uiteindelijke concentraties vrije ionen bepalen. De belangrijkste evenwichtsreacties in dit systeem zijn de vastlegging aan de grond en de verschillende complexeringsreacties van lood met chloride. De k-waarden van deze reacties bepalen in welke vorm en concentratie lood aanwezig is. Opgemerkt dient te worden, dat vastlegging aan de bodem niet in één evenwichtsreactie weer te geven is (zoals de eerder vermelde, geschatte evenwichtsreactie door Lindsay);

de k-waarde voor lood gebonden aan het specifieke adsorptiecomplex ligt lager dan die voor lood gebonden aan het gewone adsorptiecomplex. In dit licht moeten ook de resultaten van het laatste experiment in vergelijking met de eerste twee experimenten gezien worden. De lood-belasting van de grond is in het derde experiment zo hoog, dat (en dat blijkt ook uit het ' Na^+ -effekt') lood ook gebonden is aan het gewone adsorptiecomplex, waarvoor een hogere k-waarde voor de evenwichtsreactie geldt. Hierdoor is de concurrentiepositie van chloride ten opzichte van de grond voor lood in de complexeringsreacties toegenomen in vergelijking met die in de eerste twee experimenten.

De toegenomen mobiliteit van lood tengevolge van de complexering van lood met chloride tot de ongeladen en negatief geladen vormen wint het in dit geval dus van complexering tot PbCl^+ , welke een afnemende mobiliteit van lood tot gevolg zou hebben.

Het geringe pH-verschil tussen de schudoplossingen met NaCl en NaNO_3 wijst er op, dat bij het proces, dat een extra hoeveelheid lood in oplossing brengt als NO_3^- vervangen wordt door Cl^- , geen H^+ -ionen betrokken zijn. Dit zou in overeenstemming zijn met het hierboven beschreven proces. Het 'zouteffekt' zou dan ook de reden moeten zijn voor het pH-verschil tussen demi-water en de NaCl-oplossing.

5.3. Adsorptie-isothermen

De resultaten van het schudexperiment ter bepaling van de adsorptie-isothermen zijn vermeld in tabel 7; de grafische weergave hiervan is te zien in fig. 3.

De adsorptie-isotherm zonder chloride blijkt boven die met chloride te liggen; dit betekent, dat er door de aanwezigheid van een hoog chloridegehalte minder lood wordt vastgelegd. Dit is in overeenstemming met de schudproef van een zwaar vervuild wegbermmonster met een hoog chloridegehalte (zie tabel 6). In beide gevallen is sprake van een hoog loodbelasting bij een hoog chloridegehalte. Het is waarschijnlijk, dat de verminderde vastlegging van lood bij hoge lood- en chloridegehalten zijn oorzaak vindt in de vorming van ongeladen respectievelijk negatief geladen loodchloridecomplexen, die niet in de vastleggingsprocessen participeren.

Tabel 7. Invloed van een hoog chloridegehalte (10 000 mg/l) op de vastlegging van toenemende hoeveelheden lood (0-600 mg/l) aan een humeuze zandgrond

Monster	Samenstelling schudvloeistoffen		h.h. vastgelegd lood (q)		pH	PO ₄ mg/l
	mg Cl ⁻ /l	mg Pb/l	meq/100 g*	% CEC**		
A1	-	0	0	0	6,8	148
A2	-	0,5	0,01	0,09	6,6	0
A3	-	2	0,04	0,35	6,5	0
A4	-	6	0,12	1,04	6,5	0
A5	-	20	0,39	3,36	6,5	0
A6	-	70	1,35	11,7	6,4	0
A7	-	200	3,73	32,2	5,9	0
A8	-	600	6,69	57,7	n.b.	0
B1	10 570	0	0	0	6,3	0
B2	10 570	0,5	0,01	0,09	6,3	0
B3	10 570	2	0,04	0,35	6,3	0
B4	10 570	6	0,12	1,04	6,2	0
B5	10 570	20	0,39	3,36	6,2	0
B6	10 570	70	1,23	10,6	5,9	0
B7	10 570	200	2,85	24,6	4,5	0
B8	10 570	600	2,63	22,7	4,4	0

*omgerekend voor monsters van 4 gram in 80 ml schudoplossing

**uitgaande van een CEC van humeuze zandgrond van 11,5 meq/100 g
n.b. = niet bepaald

In het lage concentratiegebied van lood in grafiek 3 vallen beide adsorptie-isothermen samen: hier is geen in meq/100 gram uit te drukken verschil waargenomen tussen de vastlegging van lood aan humeuze zandgrond of nu met of zonder een chlorideoplossing geschud wordt. In dit concentratiegebied wordt de aanwezige lood allereerst vastgelegd aan het specifieke adsorptiecomplex, waarvoor een hoge affiniteit geldt. De verhoogde vastlegging van lood in dit concentratiegebied in aanwezigheid van chloride, tengevolge van de vorming van PbCl⁺-complexen is hier niet waargenomen. Een mogelijke oorzaak is, dat het belangrijkste adsorptiecomplex in humeuze zandgrond gevormd wordt door organische stof; binding van lood aan organische stof geschiedt, zoals eerder al vermeld, door covalente of elektro-

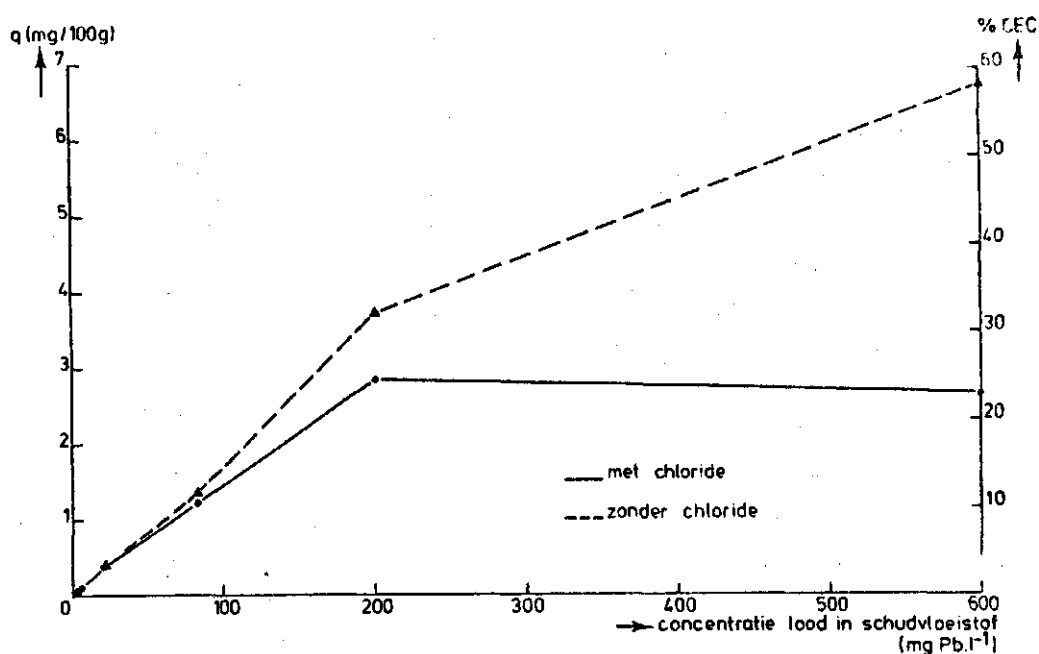


Fig. 3. Adsorptie-isothermen van lood aan een humeuze zandgrond met chloride (10 000 mg/l; —) en zonder chloride (---)

statische binding aan reactieve groepen van de organische stof, waarbij geen chloride betrokken is.

De daling van de pH bij toenemende loodconcentraties wijst op specifieke adsorptie. Over het gehele loodtraject is de pH van de schudoplossingen in aanwezigheid van NaCl lager dan in afwezigheid ervan (zie tabel 7). Dit is waarschijnlijk weer toe te schrijven aan het 'zouteffect'. Bij organische stofmolekulen is het mogelijk, dat Na^+ -ionen de plaats innemen van bepaalde H^+ -ionen; dit heeft dan het waargenomen pH-verschil ten opzichte van de oplossingen zonder NaCl tot gevolg. Een ander gevolg is, dat de pH-daling bij toenemende loodconcentratie bij de oplossingen met NaCl geringer is dan bij de oplossingen zonder NaCl: Pb^{2+} -ionen kunnen in het eerste geval ook omwisselen tegen Na^+ -ionen, die aan organische stofmolekulen gebonden zijn, terwijl in het tweede geval slechts omwisseling tegen H^+ -ionen kan plaatsvinden.

Opvallend is, dat de adsorptie-isotherm met chloride een verzadigingsniveau bereikt lijkt te hebben, terwijl de adsorptie-isotherm zonder chloride bij toenemende loodconcentratie in de schudoplossingen

een toenemende loodvastlegging ten gevolge heeft, hetgeen erop wijst, dat het adsorptiecomplex nog niet verzadigd is met lood bij de gebruikte loodconcentraties.

In het systeem zonder chloride heersen evenwichtsreacties tussen lood gebonden aan het adsorptiecomplex en 'vrij lood' (= lood in oplossing), waarbij het adsorptiecomplex een verzameling is voor de vastleggingsmogelijkheden van lood. Het adsorptiecomplex zal steeds meer bezet raken met lood naarmate de loodconcentratie in de schudoplossingen toeneemt. Het eerst worden die plaatsen bezet waarvoor een sterke affiniteit voor lood geldt; voor dit evenwicht geldt dus een lage k -waarde. Deze plaatsen zijn de specifieke adsorptieplaatsen. Vervolgens worden de plaatsen bezet, waar een hogere k -waarde het omwisselingsevenwicht regelt. Naarmate de loodconcentratie hoger wordt en meer adsorptieplaatsen met lood bezet zijn heerst er een steeds lagere affiniteit voor lood, waardoor er relatief minder lood gebonden wordt als de concentratie verhoogd wordt. Dit heeft afvlakking van de kurve, tot zelfs een horizontaal verloop bij volledige loodbezetting van het adsorptiecomplex ten gevolge. In fig. 3 is dit voor het systeem zonder chloride nog niet bereikt (tot 50-60% van de CEC met lood gevuld).

Het systeem met chloride heeft het verzadigingsniveau echter al wel bereikt, bij dezelfde loodconcentraties. In dit systeem heersen naast de genoemde evenwichtsreacties ook de complexeringsevenwichten met chloride. Tevens is er een concurrentie om de adsorptieplaatsen tussen Pb^{2+} - en Na^{+} -ionen. De k -waarde voor de evenwichtsreactie voor lood aan de specifieke adsorptieplaatsen is laag genoeg om ervoor te zorgen, dat alle lood bij lage loodgehalten daar gebonden wordt. De concurrentie van de andere evenwichtsreacties wordt eerst merkbaar als de specifieke adsorptieplaatsen bezet zijn met lood. De 'strijd' om de resterende adsorptieplaatsen wordt dan gekenmerkt door een concurrentie tussen Na^{+} - en Pb^{2+} -ionen, waarbij de Na^{+} -ionen (in eerste instantie) in de meerderheid zijn, maar waar voor de Pb^{2+} -ionen een hogere preferentie geldt (o.a. door de hogere lading). Ook gaat de complexering met chloride een steeds grotere rol spelen, waardoor een groot gedeelte van het lood in een niet voor adsorptie geschikte vorm komt. Dit zou betekenen, dat het bereikte verzadigingsniveau een

maat is voor de specifieke adsorptie (dit zou dan ongeveer 25% van de CEC moeten zijn). Het betekent ook, dat de geschetste situatie gebaseerd is op evenwichten, waarbij in het betreffende concentratiegebied de extra toegevoegde hoeveelheid lood door complexering met chloride ongeschikt gemaakt wordt voor adsorptie en bij deze adsorptie tevens sterk wordt tegengewerkt door de overmaat Na^+ -ionen. Bij een groter loodaanbod zal deze situatie geen stand kunnen houden en zal uiteindelijk leiden tot een toename in de vastgelegde hoeveelheid lood tot dat het gehele adsorptiecomplex met lood is gevuld.

In fig. 4 is deze hypothetische voorstelling weergegeven. Het is een schematische uitbreiding van fig. 3 (niet op schaal) tot een 100% bezetting van de CEC met lood; punt A geeft ongeveer de situatie aan, die in fig. 3 bereikt is.

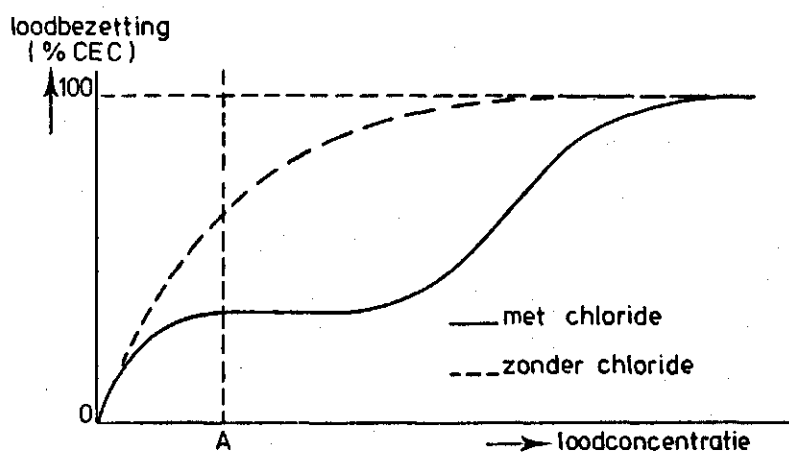


Fig. 4. Hypothetisch verloop van de adsorptie-isothermen tot 100% bezetting van de CEC met lood

Bovenstaande is niet meer dan een speculatieve voorstelling van de mogelijke bindingsprocessen die opgetreden zouden kunnen zijn bij dit experiment. Voor meer eenduidige uitspraken is verder onderzoek noodzakelijk.

Niet vergeten mag worden, dat de metingen in enkelvoud zijn uitgevoerd en dat de discussie over het verzadigingsniveau door het laatste punt van de kurve met chloride bepaald is. Voor de onbetrouwbaarheid van dit schudexperiment geldt echter hetzelfde als voor die hieraan voorafgaand.

Opgemerkt dient nog te worden, dat de vorming van neerslagen niet in de discussie is meegenomen. Omdat geen neerslag is waargenomen en geen fosfaat gemeten is, werd dit van minder belang geacht.

6. EFFEKT VAN STROOIZOUT OP DE MOBILITEIT VAN LOOD IN WEGBERMEN

In het voorgaande is duidelijk geworden, dat lood zeer sterk in de bodem wordt gebonden, zelfs in humusarme zandgrond. De beschikbaarheid van lood voor de bodemoplossing is dus minimaal.

Schudproeven met sterk met lood vervuilde grondmonsters hebben aangetoond, dat bij hoge NaCl-gehalten meer lood in oplossing komt; dit in tegenstelling tot niet of nauwelijks gecontamineerde grondmonsters, waar bij hoge NaCl-gehalten eerder een verhoogde loodvastlegging optreedt.

In de praktijk heeft men bij wegbermen langs autosnelwegen met de eerste situatie te maken. Door tijdelijke verhoging van het NaCl-gehalte van de bodemoplossing tengevolge van strooibeurten voor de gladheidsbestrijding, is het dus mogelijk, dat er een tijdelijke (geringe) concentratieverhoging van lood optreedt.

De beschikbaarheid van lood voor de bodemoplossing wordt bepaald door een complex van evenwichtsreacties, waarbij onder andere de mate van loodvervuiling van de grond een belangrijke rol speelt; mede hierdoor heerst er in iedere laag van het bodemprofiel een andere situatie. Het lood, dat door complexering met chloride in de top laag van het profiel in oplossing komt, staat in een dieper gelegen laag tengevolge van de lagere loodbelasting weer bloot aan evenwichtsreacties met lagere K -waarden, met als gevolg dat hier vernieuwde vastlegging plaats vindt. Op deze manier vindt dus transport van lood door het bodemprofiel plaats.

Het is moeilijk een schatting te doen van de hoeveelheid lood, die op deze manier in het grondwater terecht kan komen. Uit de schudproeven blijkt, dat minder dan 1,5% van het lood van een wegbermonster, dat een loodgehalte heeft van 500 mg/kg, tengevolge van een hoog NaCl-gehalte in oplossing gaat. Op zijn weg naar het grondwater komt de oplossing echter langs grondlagen, die steeds minder lood

bevatten. Kolomproeven, waarbij wegbermprofielen afwisselend met water (regen) en NaCl-oplossingen ('strooibeurten') worden gepercoleerd, zouden meer zicht kunnen bieden op de hoeveelheid lood, die op deze wijze het bodemprofiel passeert.

7. SAMENVATTING

In deze nota wordt de eventuele rol van strooizout op de mobiliteit van lood in wegbermen onderzocht.

In het literatuuroverzicht is duidelijk geworden, dat wegbermen sterk vervuild worden met lood tengevolge van de emissie van uitlaatgassen door het wegverkeer. Er is gevonden, dat de hoeveelheid lood in grond en gewas afneemt met de afstand tot de weg; ook neemt de hoeveelheid lood in de grond af met de diepte (hfdst. 2). Deze relaties zijn ook gevonden voor het wegbermprofiel van Rijksweg 12 bij Veenendaal. Op 5 meter afstand tot de weg was het loodgehalte van de grond per laag van 5 cm, lager dan dat op 1 m afstand (zie 5.1).

Tijdens winterperioden wordt de wegberm blootgesteld aan hoge NaCl-gehalten tengevolge van de gladheidsbestrijding met strooizout (hfdst. 3).

Schudproeven met een drietal grondsoorten (rivierklei, humeuze zandgrond en humusarme zandgrond) hebben aangetoond, dat lood (concentratie schudvloeistof 1 mg Pb/l) zeer sterk in de bodem wordt vastgelegd (> 85%). Toenemende NaCl-gehalten (0-10 000 mg Cl⁻/l) zouden eerder, zowel met als zonder correctie voor de ion-sterkte, tot een verhoogde loodvastlegging leiden dan tot de verwachte verminderde vastlegging tengevolge van complexering van lood met chloride tot niet aan het adsorptieproces deelnemende ongeladen en negatief geladen vormen (zie 5.2). Pas bij sterk met lood vervuilde grondmonsters leidt een hoog NaCl-gehalte tot een verminderde vastlegging (5.2 en 5.3).

Met deze laatste situatie hebben we in wegbermen langs autosnelwegen te maken.

Het bindingsmechanisme, dat deze waarnemingen zou moeten verklaren is niet met zekerheid te geven. Lood staat in het bodemsysteem bloot aan allerlei evenwichtsreacties met veelal een lage K -waarde. Door de hoge belasting van de wegbermgrond met lood en de tijdelijke hoge belasting van deze grond met NaCl is het mogelijk, dat tijdelijk een (geringe) hoeveelheid lood uit de top laag van het bodemprofiel in de bodemoplossing terecht komt. Echter door de lagere loodbelasting in dieper gelegen lagen zal het lood hier weer opnieuw worden vastgelegd (zie fig. 2).

Ook is het niet duidelijk hoeveel lood er op deze wijze in het grondwater terechtkomt.

Hiervoor is verder onderzoek (kolomproeven) noodzakelijk.

Verdere blootstelling van het milieu aan deze ongewenste component is het beste te voorkomen door (in navolging van b.v. Japan, de Sovjet Unie en de VS) lood als antiklop middel in benzine door andere middelen (lagere alcoholen) te vervangen.

LITERATUUR

- ALLAWAY, W.H., 1968. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Adv. Agron.* 20, p. 235.
- ALLOWAY, B.J., 1969. The soil and vegetation of areas affected by mining for non-ferrous metalliferous ares with special reference to Cd, Cu, Pb and Zu. *Phys. D. Thesis, Univ. Wales.*
- BEKER, D., 1977. Belasting van de wegbermen van Rijksweg 12 met zware metalen. *Nota ICW 978.*
- DONER, H.E., 1978. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) in soil. *Soil sci. Amer. Proc.* 42: 882-885.
- FORBES, E.A., A.M. POSNER and J.P. QUIRK, 1974. *J. Colloid Interface Sci.* (in press), geciteerd in Quirk and Posner.
- GARCIA-MIRAGAYA, J., S. CASTRO and J. PAOLINI, 1980. Lead and zinc levels and chemical fractionation in road-side soils of Casacas, Venezuela. *Water, Air and Soil Pollution* 15 (1981): 285-297.
- and A.L. PAGE, 1976. Influence of ionic straight and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of cadmium by moutmorilloniet. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 40: 658-662.
- GOL, R., 1970. Lood in bermgras. *Bedrijfsontwikkeling* 1 (1970) 7 (nov.), editie veehouderij.
- HAHNE, H.C.H. en W. KROONTJE, 1973. Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: mercury (II), cadmium (II), zinc (II) and lead (II). *J. Environ. Quality*, Vol. 2, No. 4, 1973.
- HARRISON, R.M. and D.P.H. LAXEN, 1977. A comparative study of methods for the analysis of total lead in soils. *Water, Air and Soil Pollution* 8(1977) 4: 387-392.
- HARMSSEN, J. en J. HOEKS, 1976. Loodbelasting in de wegberm bij Rijksweg 12. *Nota ICW 917.*
- HASSET, J.J. and J.E. MILLER, 1977. Uptake of lead by corn from roadside soil sampler. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8: 49-55.
- HILDEBRAND, E.E. und W.E. BLUM, 1975. Fixation of emitted lead by soils. *Z. Pflanzenem. Bodemk.* 1975, Heft 3: 279-294.
- HOEKS, J., 1978. Bodemverontreiniging langs verkeerswegen. *Recreatievoorzieningen*, maart 1978.

- HOEKS, J., C.G. TOUSSAINT en W. LOOIJEN, 1976. Zoutbelasting van de wegbermen langs Rijksweg 12 bij Veenendaal tengevolge van de gladheidsbestrijding. Nota ICW 923.
- HORAK, O., R. REBLER und J. SCHMIDT, 1976. Bleirückstände in Pflanzen und Böden entlang Österreichischer Autostrassen. Die Bodenkultur 27 (1976) 4: 376-384.
- IMPENS, R., Z. M'VUNZU et P. NANGNIOT, 1973. Détermination du plants sur la vegetation le long des autoroutes. Analytical letters, 6 (3), 253-264.
- JURINAK, J.J. and N. BAUER, 1956. Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite-type minerals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 466-471.
- LAGERWERFF, J.V. and D.L. BROWER, 1972. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soil treated with chlorides of Al, Ca and Na. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 734-737.
- and D.L. BROWER, 1973. Exchange adsorption or precipitation of lead in soils treated with chlorides of Al, Ca and Na.
- LINDSAY, W.L., 1979. Chemical equilibria in soils, Ch. 20: 329-341, New York (etc.) Wiley, 1979
- MC BRIDE, M.B., 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 44: 26-28.
- MILBERG, R.P., D.L. BROWER and J.V. LAGERWERFF, 1978. Exchange adsorption of trace quantities of Cd in soils treated with Ca and Na: a reappraisal. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 42: 892-894.
- , J.V. LAGERWERFF, D.L. BROWER and G.T. BIERSDORF, 1980. Soil lead accumulation along side a newly constructed roadway. J. Environ. Qual., Vol. 9, No. 1: 6-8.
- MORTENSEN, J.L., 1963. Complexing of metals by soil organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 179-186.
- NRIAGU, J.O., 1974. Lead orthophosphates IV. Formation and stability in the environment. Geochim. Cosmodium. Acta, 38: 887-898.
- OLSEN, K. and R. SKOGERBOE, 1975. Identification of soil lead compounds from automotive sources. Environ. Sci. Technol. 9: 227-230.
- PAGE, A.L., T.J. GANJE and M.S. JOSHI, 1971. Lead quantities in plants, soil and air near some major highways in Southern California. Hilgardia 41: 1-31.

- QUIRK, J.P. and A.M. POSNER, 1975. Trace element adsorption by soil minerals. In: D.J.D. Nicholas and H.R. Egan (ed.): Trace elements in soil-plant-animal systems. Acad. Press N.Y., 1975, blz. 95-107.
- RAMEAU, J.Th.L.B., 1968. TNO-nieuws 23 (1968): 54-57, geciteerd in Gol. ———, 1970. Loodgehalte van straatvuil. De Boer 18 (1970) 4: 14-16.
- SANTILLAN-MEDRANO, J. and J.J. JURINAK, 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39: 851-856.
- SOMERS, J.A., 1977. Inleiding in: Het effect van wegzout op het zoutgehalte van bodemvocht, grondwater en oppervlaktewater. Eindrapport Werkgroep Zoutbalans SRGM, Hengelo
- STEVENSON, F.J., 1976. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} complexes with humic acids. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 40: 665-672.
- ZIMDAHL, R.L. and R.K. SKOGERBOE, 1977. Behaviour of lead in soil. Environ. Sci. Technol. 11: 1202-1207.

METHODE TER BEPALING VAN LOOD IN AANWEZIGHEID VAN CHLORIDE

Aanwezigheid van zware metalen, waaronder lood, wordt in het algemeen bepaald met behulp van atomaire adsorptie spectrofotometrie (AAS). Voor meting van zeer lage concentraties lood ($< 0,2$ ppm) wordt de grafietoven gebruikt. De loodbepaling kan dan echter worden gestoord door de aanwezigheid van chloride (dit in tegenstelling tot loodbepaling m.b.v. de vlam). Om toch lood te kunnen bepalen in een milieu waarin chloride aanwezig is, is een methode ontwikkeld, die berust op het principe, dat door toevoeging van geconcentreerd salpeterzuur en verhitting van het mengsel tot 200°C de aanwezige chloride als HCl -damp verdwijnt. Deze procedure blijkt wel een verlaging van het gemeten signaal te geven, die echter reproduceerbaar is (zie fig. 5). Om betrouwbare gehalten te krijgen is het essentieel dat de monsters en de standaarden evenveel chloride bevatten. Dit kan worden bereikt door toevoegen van chloride of door verdunning.

De werkwijze is als volgt:

- extraheer de grond met de gewenste Cl^- -oplossingen;
- centrifugeer af;
- bepaal de Cl^- -concentratie (stel dat de concentraties liggen tussen 1000 en 5000 $\text{mg Cl}^-/\text{l}$).

- a. Cl^- -concentratie < 3000 mg/l :

Pipetteer 50 ml monster in een destructiebuis en voeg van een geconcentreerde NaCl -oplossing zoveel toe, dat de concentratie 3000 $\text{mg Cl}^-/\text{l}$ wordt.

- b. Cl^- -concentratie > 3000 mg/l :

Pipetteer een kleinere hoeveelheid monster, zodat in de uiteindelijke hoeveelheid monster (opvangvolume 50 ml) de chloride-concentratie ook ca. 3000 mg/l is.

Vergeet niet achteraf voor het volume te corrigeren.

- Indampprocedure:

Voeg 10 ml geconcentreerd HNO_3 (65%) toe en verwarm gedurende

10 minuten bij 50°C . Damp daarna in bij een temperatuur van 200°C .

Koel af. Herhaal de indampstap nog 2 maal met 5 ml geconcentreerd HNO_3 .

Koel af.

Voeg 25 ml 2% HNO_3 toe en kook de oplossing nog even op (boven gasbrander).

Spoel, na afkoelen, de inhoud van de buis over in een maatkolf van 50 ml. Behandel de blanco en de standaarden, die ten hoogste 0,15 mg Pb/l mag bevatten op dezelfde wijze.

- Pb-meting:

Stel de AAS in volgens de daarbij behorende handleiding.

Controleer de droogtemperatuur. Stel de andere temperaturen als volgt:

- verassen : 600°C , 30 sec.
- atomiseren: 2100°C , 45 sec., 500°C/sec .

Meet standaard en monsters.

Bij deze handleiding is aangenomen, dat de chlorideconcentraties van de monsters variëren van 1000 tot 3000 mg/l.

Wanneer echter blijkt, dat de chlorideconcentraties alle beneden de 2000 mg/l liggen, zijn twee dingen mogelijk (zie fig. 5):

1. aanvullen met een geconcentreerde NaCl-oplossing tot ca. 3000 mg Cl^- /l en meten bij een atomiseertemperatuur van 2100°C ;
2. verdunnen tot 1000 mg Cl^- /l en meten bij atomiseertemperatuur van 1800°C .

Dit laatste verdient dan de voorkeur, omdat de gevoeligheid iets beter is en omdat het koolstofventje langer meegaat.

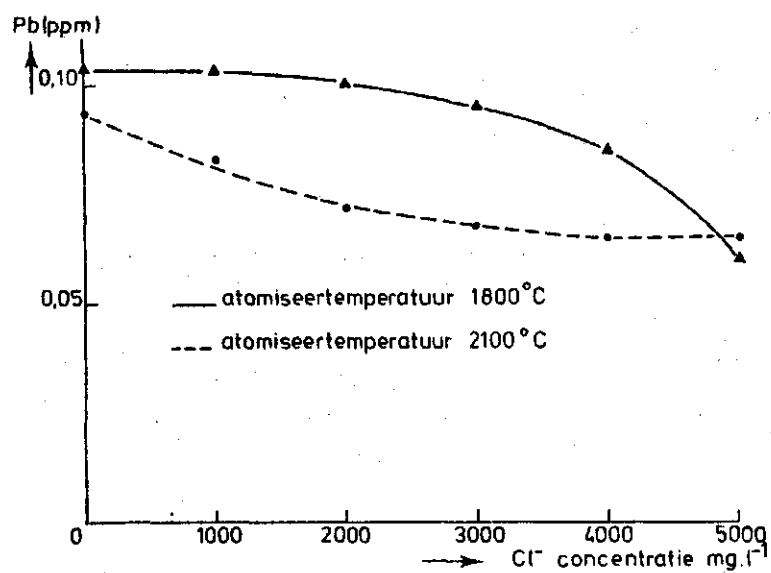


Fig. 5. Standaard Pb-oplossing van 0,10 ppm bij oplopend chloride-gehalte, gemeten bij 2 atomiseertemperaturen:

x = atomiseertemperatuur 1800°C

x = atomiseertemperatuur 2100°C