

OPZET EN RESULTATEN VAN KOLOMEXPERIMENTEN
MET VERREGENING VAN EDTA-HOUDEND AFVALWATER

A. van den Toorn en ir. J. Drent

**BIBLIOTHEEK
STARINGSGEDOUW**

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, 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.

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0035 6200

1001 10000-02

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. GRONDKOLOMMEN	1
2.1. Faseverdeling in de grondkolommen	2
2.2. Chemische samenstelling van de grond	3
3. PROEFOPZET	4
3.1. Algemeen	4
3.2. Samenstelling afvalwater en regenwater	5
4. RESULTATEN	6
4.1. Waterbalans	7
4.2. Ionenbalans	10
4.3. Het Na ⁺ -, K ⁺ -, Ca ²⁺ -, Mg ²⁺ - en Cl ⁻ -gehalte en de COD in het drainwater	13
4.4. Het Fe-, Mn-, Cu- en Zn-gehalte in het drainwater	15
4.5. Het EDTA-gehalte in het drainwater	15
4.6. Reiniging van organische afvalstoffen	24
4.6.1. Inleiding	24
4.6.2. COD-reductie	24
4.6.3. Zuurstofhuishouding in de bodematmosfeer	24
4.6.4. Zuurstofgehalte in het drainwater	25
4.6.5. Nitraatgehalte in het drainwater	25
5. BESPREKING VAN DE RESULTATEN	25
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	29
7. LITERATUUR	30

1. INLEIDING

Bij de voorbereiding van een plan voor de verregening van het afvalwater van een zuivelfabriek in Oost-Brabant op landbouwgrond werd de vraag gesteld wat het effect van het EDTA (ethyl-diamine-tetraazijnzuur) in het afvalwater kan zijn. EDTA is een synthetisch organisch reinigingsmiddel en heeft de eigenschap met metaalionen complexen te vormen die goed in water oplosbaar zijn. Van deze laatste eigenschap wordt onder andere gebruik gemaakt bij het doseren van metaalionen voor de voeding van landbouwgewassen (DRENT, 1980). Zolang EDTA in de bodem in tact blijft wordt deze stof en daarmee de gevormde complexen met het water getransporteerd naar het grondwater. Dit heeft een toename van het metaalgehalte van het grondwater tot gevolg. Aangezien uit een literatuurstudie (VAN DEN TOORN EN DRENT, 1980) blijkt dat er grote onzekerheden bestaan over de afbreekbaarheid van EDTA in de grond is in een aantal grondkolommen een onderzoek uitgevoerd. Er is in dit onderzoek met name gekeken naar de afbraak van EDTA en naar de gehalten aan metaalionen in het grondwater.

2. GRONDKOLOMMEN

Voor het onderzoek zijn vier grondkolommen gebruikt met een diameter van 10,6 cm. Ze waren gevuld met zandgrond van de proeftuin Sinderhoeve van het ICW. De bovengrond bestond uit 30 cm humeus zand met 7,6% organische stof (A-horizont) en de ondergrond uit 70 cm humusarm zand (C-horizont). De grondwaterstand werd in de kolommen op een constant niveau van 1 m beneden maaiveld gehandhaafd. De kolommen waren opgesteld in een ruimte met een constante temperatuur van 10°C. In de kolommen was verder een voorziening gemaakt voor het onttrekken

van bodemluchtmonsters op een diepte van 25, 50 en 75 cm beneden maaiveld.

2.1. Faseverdeling in de grondkolommen

Na het vullen met luchtdroge grond, zijn de kolommen van onderaf verzadigd tot het grondwater in het maaiveld stond. Vervolgens is de grondwaterstand in trappen van 10 cm verlaagd en uiteindelijk op 1 m beneden maaiveld ingesteld. Door weging van de kolom is het vochtverlies per 10 cm grondwaterstandsverlaging gemeten. Uit de gemeten waarden is het vochtgehalte per 10 cm berekend. Tijdens het vullen van de kolommen met de luchtdroge grond is de hoeveelheid grond door weging bepaald. Tevens is het vochtgehalte van de humeuze bovenlaag en de humusarme onderlaag gemeten. Uit de verkregen gegevens is de volumeverdeling over de fasen bodemlucht, bodemvocht en vaste stof per 10 cm kolomhoogte berekend en uitgezet in figuur 1.

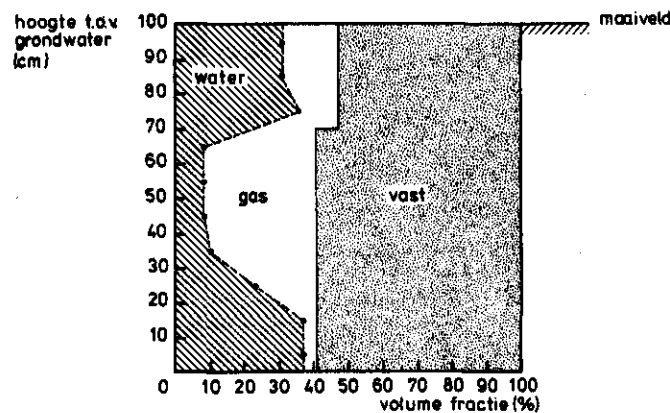


fig. 1. Verdeling van de fasen bodemgas, bodemvocht en vaste stof in volumepercenten per 10 cm grondkolom bij een grondwaterstand van 1 m beneden maaiveld. Profielopbouw ten opzichte van maaiveld: 0-30 cm humusrijk zand (7,6% org. stof) en 30-100 cm humusarm zand'

Uit het verloop van de curven in figuur 1 blijkt dat het luchtgevulde poriënvolume tot op vrij grote diepte groot is. Uit de in deze

paragraaf besproken gegevens zijn verder de vochtinhouden van de vier kolommen berekend en door weging geverifieerd:

Kolom	Vochtinhoud (l)
1	1.974
2	1.857
3	1.927
4	1.931

2.2. Chemische samenstelling van de grond

Vanwege de mogelijke uitspoeling van metaalionen zijn voor de start van de proeven de kationenuitwisselingscapaciteit (CEC-waarde) en de kationenbezetting van het adsorptiecomplex en de totale gehalten aan metalen van de grond bepaald. De analyseresultaten zijn gegeven in tabel 1.

Tabel 1. De kationenbezetting van het adsorptiecomplex van het humusrijke zand en de totale gehalten aan metalen van het humusrijke en het humusarme zand (CEC = 15.1 meq/100 g humusrijke grond)

Kation	Kationenbezetting		Metaal	Gehalte mg per 100 g	
	meq/100 g	mg/100 g		humusrijk zand	humusarm zand
K ⁺	0.20	7.8	K	49.6	13.4
Na ⁺	0.07	1.6	Na	3.8	2.8
Ca ²⁺	5.11	102.2	Ca	153.3	11.3
Mg ²⁺	0.52	6.3	Mg	44.3	21.8
Fe ²⁺	0.60	16.7	Fe	637.5	184.2
Mn ²⁺	0.02	0.6	Mn	18.1	2.0
Zn ²⁺	0.001	0.03	Zn	3.0	0.5
Cu ²⁺	0.001	0.03	Cu	2.4	< 0.1
NH ₄ ⁺	0.50	10.6			

Het gehalte aan organische stof in het humusarme zand is laag en in de verdere uitwerking van de kolomproeven verwaarloosd.

De som van de geanalyseerde hoeveelheid kationen aan het adsorptiecomplex is 7.02 meq per 100 g grond, terwijl de CEC 15.1 meq per 100 g bedraagt. Op grond van ervaringen van Hoeks (1980) wordt verondersteld dat het resterende deel van de kationenbezetting voor een belangrijk deel uit Al bestaat.

3. PROEFOPZET

3.1. A l g e m e e n

De aanleiding tot de proeven was een discussie in een Werkgroep (vgl. par. 2) die de toepassing van verregening van afvalwater van een zuivelfabriek in de praktijk voorbereidde. In verband hiermee is voor de kolommen een doseringsschema opgesteld dat zoveel mogelijk met de geplande praktijksituatie overeenstemde. De grootte van de belasting met organische verontreinigingen is afgestemd op ervaringen met afvalwater van een aardappelschilbedrijf op lysimeters (VAN DEN TOORN, 1977).

De kolommen werden 1x per 14 dagen beregend met 30 mm afvalwater en per dag met 3 mm regenwater. Er groeide geen gewas zodat de verdamping bij de ingestelde temperatuur van 10°C relatief laag was. Deze geringe verdamping houdt in dat de totale jaarlijkse volume belasting in verhouding tot de praktijk nog vrij hoog was: circa 1875 mm in verhouding tot 1280 mm in de praktijk.

De verregening van afval- en regenwater is uitgevoerd met een doseerpomp. Het regenwater werd elke dag automatisch gedoseerd door inschakeling van een schakelklok. De duur van de verregening van het afvalwater werd met de hand ingeschakeld. De beregeningsintensiteit met afvalwater was circa 7,5 mm per uur en met regenwater circa 1,5 mm per uur.

Van de opgevangen hoeveelheden drainwater werd per dag het volume en per onderscheiden tijdvak lengte de chemische samenstelling bepaald. Voor het laatste werden twee proportionele verzamelmonsters genomen. Het ene monster werd 1x per week geanalyseerd op COD, NO₃-N, Cl⁻, pH

en geleidingsvermogen en het andere, aangezuurd tot pH 1, 1x per 14 dagen op N-kjeldahl, $\text{NH}_4\text{-N}$, EP , $\text{PO}_4\text{-P}$, K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu en Mn en EDTA.

3.2. Samenstelling afvalwater en regenwater

Voor de experimenten is het noodzakelijk afvalwater met een constante samenstelling te doseren. Daarom is uitgegaan van op het laboratorium kunstmatig bereid afvalwater. Als basis hiervoor is kalvermelkpoeder gebruikt in een hoeveelheid van 1 g per liter. Daarnaast werd een hoeveelheid NaCl toegevoegd tot een gehalte overeenkomend met het chloridegehalte van het afvalwater van een gecombineerde melk- en kaasfabriek (500 mg Cl per liter). Voor het meten van het EDTA-effect werden respectievelijk toegevoegd: 0, 50, 150 en 500 mg EDTA per liter. Zo ontstonden vier afvalwatersoorten die op de respectievelijke grondkolommen werden gedoseerd. Ter simulatie van de natuurlijke neerslag werd leidingwater gebruikt. De zo verkregen samenstelling van het afvalwater en het regenwater is gegeven in tabel 2. Het EDTA werd toegevoegd in de vorm van $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tot de in tabel 2 gegeven gehalten aan zuiver EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$).

Een toename van het EDTA-gehalte betekent een stijging van het Na-gehalte, vandaar de verschillen in het Na-gehalte in de vier afvalwatersoorten van tabel 2.

Aangezien een oplossing van alleen EDTA een pH heeft kleiner dan 4, moet deze eerst worden geneutraliseerd alvorens het EDTA aan het afvalwater wordt toegevoegd. Vindt deze neutralisatie niet plaats dan coaguleert het eiwit uit de kalvermelkpoeder. Het neutraliseren op pH 7 is uitgevoerd met NaOH. Met de toevoeging van EDTA wordt ook organische koolstof en organische stikstof toegevoegd, zodat de COD en het N-Kjeldahl gehalte oplopen met toenemende gehalten aan EDTA.

Tabel 2. Samenstelling (mg l^{-1}) van het kunstmatig bereide afvalwater en het regenwater die op de vier kolommen zijn berekend

	Afvalwater voor kolom				Regenwater voor alle kolommen
	1	2	3	4	
EDTA	0	50	150	500	0
COD	1276	1337	1433	1601	1
N-kj	40.8	47.8	61.1	94.9	< 0.01
NH_4^+ -N	17.5	18.6	16.4	15.7	< 0.01
NO_3^- -N	-*	-*	-*	-*	0.1
ΣP	7.6	7.6	7.6	7.6	0.09
PO_4^{3-} -P	-*	-*	-*	-*	0.09
Cl^-	500	500	500	500	6.5
gel. vermogen (μs)	1650	1700	1800	1900	170
pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.9
K	15.9	15.9	15.9	15.9	0.6
Na	324.4	335.1	356.4	431.3	5.2
Ca	10.2	10.2	10.2	10.2	< 0.01
Mg	1.5	1.5	1.5	1.5	< 0.01
Fe	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mn	0.001	0.001	0.001	0.001	< 0.01
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	< 0.005
Zn	0.09	0.09	0.09	0.09	0.04

* niet bepaald in verband met troebeling van het monster

4. RESULTATEN

De start van de berekening op de kolommen was op 31 januari 1978 en werd beëindigd op 15 augustus 1979. Gedurende de eerste 52 weken zijn de drainwatermonsters volgens het schema in hoofdstuk 3 verzameld en geanalyseerd. Tussen de 53^e en 85^e week zijn de drainwatermonsters per maand verzameld en alleen op Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu en Zn geanalyseerd. In de volgende paragrafen is aandacht besteed aan:

- par. 4.1. : de waterbalans over de onderzoeksperiode
- par. 4.2. : de ionenbalans over de onderzoeksperiode
- par. 4.3. : het verloop van het Na-, K-, Ca-, Mg- en Cl-gehalte in het drainwater
- par. 4.4. : het verloop van het Fe, Mn, Cu en Zn-gehalte in het drainwater
- par. 4.5. : het verloop van het EDTA-gehalte in het drainwater
- par. 4.6. : de zuurstofhuishouding in de kolommen

4.1. Waterbalans

Het uitgangspunt voor de belasting van de kolommen was 30 mm afvalwater 1x per 14 dagen en elke dag 3 mm regenwater. De werkelijke toevoer is per dag door weging van de toevoerblessen gemeten. De hoeveelheid afvoer is per dag afgetapt en gemeten. Met regelmatige tussenperiodes zijn de grondkolommen gewogen voor het meten van veranderingen in de vochtinhoud. De totale toe- en afvoer aan water is per kolom over respectievelijk de perioden 1^e tot en met 53^e week, 54^e tot en met 85^e week en 1^e tot en met 85^e week gegeven in tabel 3. In deze tabel zijn verder de verandering in vochtinhoud per kolom gegeven en de verdamping berekend.

Uit de cijfers in tabel 3 volgt dat het verlies aan water via verdamping, in verhouding tot de totale toevoer, gering is: 3-4% van de toevoer. In theorie zouden de verdampingscijfers van de vier kolommen dezelfde moeten zijn. De gemeten afwijkingen ontstaan door kleine fouten in het meten van toe- en afvoer over een lange meetperiode. In figuur 2 is het verloop van de gesommeerde afvoer tegen de gesommeerde toevoer per periode van 14 dagen gegeven voor kolom IV. De andere kolommen geven een praktisch identieke verloop.

Uit de berekende regressielijn (1) door de meetpunten en uit de waterbalansvergelijking (2) kan de verdamping met vergelijking (3) worden berekend.

Tabel 3. Overzicht van de totale toe- en afvoer (ml) van water van de vier kolommen over respectievelijk de perioden 1^e tot en met 53^e week, 54^e tot en met 85^e week en 1^e tot en met 85^e week

1 ^e t/m 53 ^e week	Kolom I	Kolom II	Kolom III	Kolom IV	
toevoer afvalwater	6753	6557	6770	6751	
toevoer regenwater	9370	8809	9401	9470	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
totale toevoer	16123	15366	15171	16221	
totale afvoer	15600	14926	15541	15542	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	-
toevoer minus afvoer	523	440	630	679	
vermindering vochtinhoud kolom	51	62	22	50	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
verdamping over een periode van 337 dagen	574	502	652	729	
54 ^e t/m 85 ^e week					
toevoer afvalwater	3975	3771	3834	3910	
toevoer regenwater	5686	5329	5465	5585	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
totale toevoer	9661	9100	9299	9495	
totale afvoer	9452	8744	8882	9173	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	-
toevoer minus afvoer	209	356	417	322	
vermindering vochtinhoud kolom	91	-7	60	103	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
verdamping over een periode van 224 dagen	300	349	477	425	
1 ^e t/m 85 ^e week					
toevoer afvalwater	10728	10328	10604	10661	
toevoer regenwater	15056	14138	14866	15055	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
totale toevoer	25784	24466	25470	25716	
totale afvoer	25052	23670	24423	24715	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	-
toevoer minus afvoer	732	796	1047	1001	
vermindering vochtinhoud kolom	142	53	82	153	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	+
verdamping over een periode van 561 dagen	874	849	1129	1154	

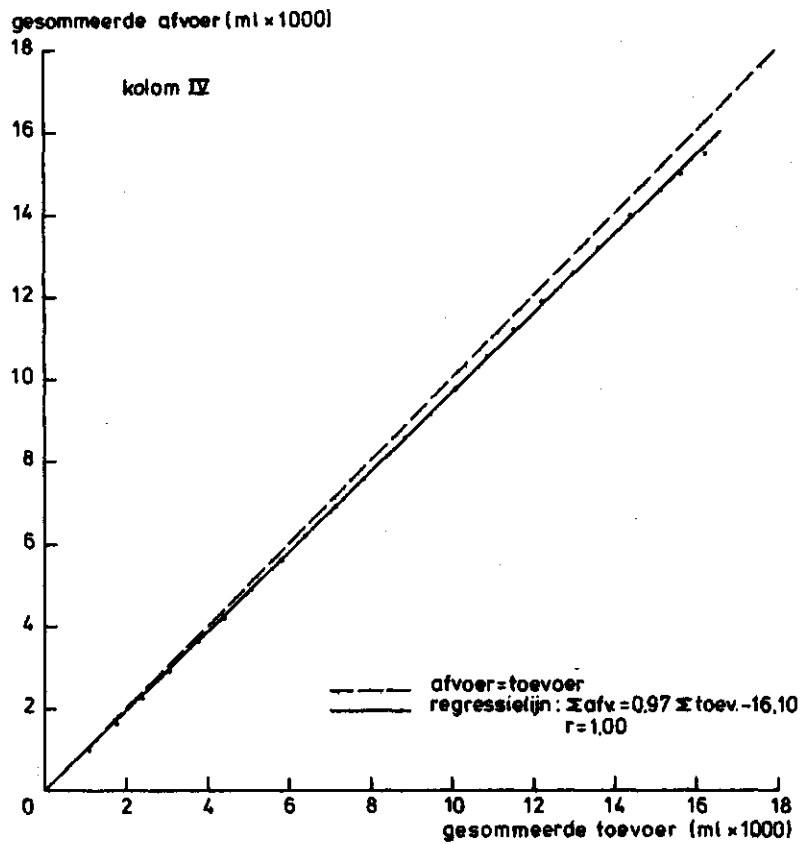


Fig. 2. Het verloop van de gesommeerde afvoer in relatie tot de gesommeerde toevoer van kolom IV voor de 1^e tot en met 53^e week van de berekening van grondkolommen met afvalwater en regenwater

$$A = 0.97T - 16.10 \quad (1)$$

$$r = 1.00$$

A = wateraanvoer, inclusief verandering vochtinhoud van de kolom

T = watertoevoer

r = correlatiecoëfficiënt

$$E_{act} = T - A \quad (2)$$

E_{act} = werkelijke verdamping

$$E_{act} = T - (0.97T - 16.10) \rightarrow$$

$$E_{act} = 0.03T + 16.10 \quad (3)$$

Voor de overige kolommen is op overeenkomstige wijze een regressielijn berekend tussen toevoer en afvoer en daaruit de relatie tussen E_{act} en T. De respectievelijke vergelijkingen luiden als volgt:

regressielijn

kolom 1	$A = 0.97T - 47.36$	$r = 1$
" 2	$A = 0.98T - 113.21$	$r = 1$
" 3	$A = 0.96T - 21.99$	$r = 1$
" 4	$A = 0.97T - 16.10$	$r = 1$

relatie E_{act} en N

kolom 1	$E_{act} = 0.03T + 47.36$
" 2	$E_{act} = 0.02T + 113.21$
" 3	$E_{act} = 0.04T + 21.99$
" 4	$E_{act} = 0.03T + 16.10$

Door invulling van de gesommeerde toevoercijfers is per gekozen tijdvak de verdamping te berekenen. Deze blijkt gemiddeld 0.2 mm per dag te zijn.

4.2. Ionenbalans

Voor de ionenbalans is in deze paragraaf de totale hoeveelheid die per onderscheiden ion aan de kolommen is toegevoegd en uit de kolom is afgevoerd berekend. Het verschil geeft aan welke hoeveelheid in de kolom is achtergebleven dan wel is uitgespoeld. De berekende waarden zijn gegeven in tabel 4.

Omdat chloride in de grond niet onderhevig is aan interactieprocessen zijn ter controle in tabel 4 cijfers voor de chloridebalans gegeven. Hieruit blijkt dat de vier kolommen vrijwel dezelfde belasting hebben gehad. Het verschil tussen toe- en afvoer van chloride is de hoeveelheid die nog in de kolom in het bodemvocht is achtergebleven.

Vanwege de toenemende belasting met Na voor respectievelijk de kolommen 1 tot en met 4 wordt als gevolg van de hogere gehalten meer Na door de kolom geadsorbeerd, maar neemt ook de afvoer aan Na toe. Deze adsorptie van Na aan het adsorptiecomplex gaat gepaard met desorp-

Tabel 4. Overzicht van toe- (T) en afvoer (A) van ionen (mg) van de vier grondkolommen gedurende de 1^e tot en met 53^e week van berekening met EDTA-houdend afvalwater en regenwater

		Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4
K	T	112.99	109.54	113.29	112.96
	A	143.38	143.94	137.07	133.14
		- 30.39	- 34.40	- 23.78	- 20.18
Na	T	2239.40	2243.05	2461.81	2958.38
	A	1550.55	1592.40	1695.14	1946.66
		+ 688.85	+ 650.65	+ 766.67	+ 1011.72
Ca	T	335.66	317.68	337.25	335.35
	A	651.38	601.31	619.71	642.96
		- 315.72	- 283.63	- 282.46	- 307.61
Mg	T	31.41	29.83	31.55	31.39
	A	118.61	99.65	90.52	95.83
		- 87.20	- 69.82	- 58.97	- 64.46
Fe	T	0.33	0.31	0.33	0.33
	A	19.13	34.56	87.69	229.45
		- 18.80	- 34.25	- 87.36	- 229.08
Mn	T	0.01	0.01	0.01	0.01
	A	5.64	5.92	7.52	12.51
		- 5.63	- 5.91	- 7.51	- 12.50
Cu	T	0.01	0.01	0.01	0.01
	A	0.96	6.11	13.64	30.85
		- 0.95	- 6.10	- 13.63	- 30.84
Zn	T	0.98	0.94	0.99	0.98
	A	2.39	6.10	15.45	34.35
		- 1.41	- 5.16	- 14.46	- 33.37
Cl	T	3437.40	3335.80	3446.10	3437.10
	A	3114.90	2975.40	3170.60	3114.90
		+ 322.50	+ 360.40	+ 275.50	+ 322.20

tie van andere kationen, met name K, Ca en Mg tot er zich nieuwe evenwichten hebben ingesteld tussen de samenstelling van het adsorptiecomplex en die van de bodemoplossing.

Voor het verkrijgen van een goed beeld van de hoeveelheden kationen die bij deze uitwisseling betrokken zijn is met vergelijking (4) de bezetting per onderscheiden ion, na 53 weken beregenen, berekend.

$$\gamma_o + V_o \cdot C_o + T = \gamma_t + V_t \cdot C_t + A \quad (4)$$

γ_o = hoeveelheid kationen aan het adsorptiecomplex op $t = 0$ in meq per 100 g

γ_t = hoeveelheid kationen aan het adsorptiecomplex op $t = 53$ weken in meq per 100 g

V_o = vochtinhoud kolom op $t = 0$ in l

V_t = vochtinhoud kolom op $t = 53$ weken in l

C_o = concentratie kation in bodemoplossing op $t = 0$ in meq per l

C_t = concentratie kation in bodemoplossing op $t = 53$ weken in meq per l

T = toevoer kation in meq gedurende 53 weken

A = afvoer kation in meq gedurende 53 weken

De resultaten van de berekeningen zijn gegeven in tabel 5. Voor T en A zijn de waarden van tabel 4 gebruikt, voor γ_o de gegevens in tabel 1, voor V_o en V_t de vochtinhouden van de kolommen berekend uit de waterbalans en voor C_o en C_t respectievelijk de analysegegevens van het drainwater aan het begin en aan het eind van de waarnemingsperiode. Met vergelijking 4 kan nu γ_t worden berekend.

Uit de cijfers in tabel 5 blijkt dat de door Na^+ vervangen hoeveelheden K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} vrijwel onafhankelijk zijn van de geldende concentratieverschillen aan Na^+ in het afvalwater (zie tabel 2). Wel neemt de hoeveelheid geadsorbeerd Na^+ belangrijk toe, terwijl de hoeveelheid Fe^{2+} meetbaar afneemt. Voor Cu^{2+} en Zn^{2+} worden negatieve waarden berekend, dit betekent dat Cu^{2+} en Zn^{2+} geheel uit het adsorptiecomplex verdwijnen en vervolgens uit andere bronnen worden vrijgemaakt, bijvoorbeeld uit neergeslagen zouten en mineralen. In paragraaf 4.4. wordt hierop teruggekomen. Voor Mn^{2+} is geen meetbare verandering berekend. In tabel 5 is NH_4^+ niet opgenomen, omdat NH_4^+ aan microbiologische processen deelneemt onder vorming van bijvoorbeeld NO_3^- of

Tabel 5. Verschuiving in kationenbezetting (meq 100 g⁻¹) van het adsorptiecomplex na verregening van grond met een oplopende concentratie van EDTA-houdend afvalwater gedurende een periode van 53 weken. De beginwaarden zijn voor alle kolommen gelijk

	t = 0	t = 53 weken			
		Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4
K ⁺	0.20	0.17	0.16	0.17	0.17
Na ⁺	0.07	0.63	0.61	0.71	1.00
Ca ²⁺	5.11	4.58	4.62	4.65	4.56
Mg ²⁺	0.52	0.29	0.36	0.36	0.34
Fe ²⁺	0.60	0.58	0.56	0.49	0.32
Mn ²⁺	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu ²⁺	0.001	0.001	(- 0.01)	(- 0.01)	(- 0.03)
Zn ²⁺	0.001	0.001	(- 0.01)	(- 0.01)	(- 0.03)
	6.52	6.26	6.32	6.39	6.40

omgezet wordt in celmateriaal. De resterende 50% van de CEC, waarvan in par. 2.2. is verondersteld dat het voor het grootste deel uit AL³⁺ bestaat, doet waarschijnlijk niet mee aan deze uitwisselingsprocessen. De concentratie aan éénwaardige kationen moet zeer hoog zijn voor deze tegen een driewaardig kation wordt uitgewisseld.

4.3. H e t N a⁺-, K⁺-, C a²⁺-, M g²⁺- e n C l⁻- g e h a l t e e n d e C O D i n h e t d r a i n w a t e r

Het verloop van het Na⁺- en K⁺-gehalte in het drainwater van de vier kolommen is in figuur 3 uitgezet in de vorm van doorbraakcurven. Hiervoor is op de x-as het quotiënt $\frac{V_i}{V_0}$ en op de y-as $\frac{C_i}{C_0}$ uitgezet. V₀ en C₀ zijn respectievelijk de vochtinhoud van de kolom en het gehalte van het betreffende ion in het gedoseerde afvalwater (zie tabel 2). V_i en C_i zijn respectievelijk de gesommeerde hoeveelheden drainwater per meetdatum en het gehalte van het ion in het drainwater op

die datum. Met $\frac{V_i}{V_0}$ wordt dus het aantal keren aangegeven dat de vochtinhoud van de kolom is vervangen door afvalwater en regenwater.

Het chloride ion neemt niet deel aan de interactieprocessen in de bodem en kan daarom als referentie worden gebruikt. In figuur 3 is de doorbraakcurve voor chloride gegeven met als waarde C_0 500 mg l^{-1} . Indien alleen afvalwater op de kolommen was gedoseerd had $\frac{C_i}{C_0}$ de waarde 1.0 bereikt, nu echter naast afvalwater ook regenwater wordt gedoseerd wordt het afvalwater verdund en krijgt het chloridegehalte in het drainwater een waarde gelijk aan het produkt van de verdunningsfaktor en het chloridegehalte in het afvalwater. Uit de grafiek is af te lezen dat deze verdunningsfaktor 0.43 bedraagt. Deze waarde 0,43 houdt voor de andere ionen in dat wanneer $\frac{C_i}{C_0}$ voor een ion gelijk wordt aan 0,43 er volledige doorbraak plaats vindt van dat ion. Het gehalte van dat ion in het drainwater is dan gelijk aan de gemiddelde samenstelling van afvalwater en regenwater.

Het verloop van het Na^+ -gehalte in figuur 3 is specifiek voor adsorptie van een ion; dat van K^+ specifiek voor desorptie. Na verloop van tijd naderen de curven voor Na^+ en K^+ steeds meer die voor Cl^- ; er is dan evenwicht tussen het Na^+ - en K^+ -gehalte van de bodemoplossing en die van het adsorptiecomplex. Het gehalte van deze twee ionen in het drainwater wordt dan praktisch gelijk aan dat van het gedoseerde water. De curve voor chloride vertoont in het traject $1,2 < \frac{V_i}{V_0} < 2.6$ een lichte stijging boven de waarde 0,43. Een oorzaak hiervoor is niet gevonden.

In figuur 3 is ook het verloop van de COD in het drainwater uitgezet. Uit vergelijking van deze COD-curven van de vier kolommen blijkt dat er een toename in COD plaats heeft met toenemende belastingen aan EDTA. In paragraaf 4.5. wordt hierop nader teruggekomen.

Het verloop van het gehalte aan Ca^{2+} en Mg^{2+} in het drainwater is gegeven in figuur 4. Ter vergelijking zijn in deze figuur de doorbraakcurven voor chloride herhaald. Vanwege een andere schaalindeling ten opzichte van figuur 3 liggen de chloridecurven nu bijna parallel aan de x-as.

Uit het verloop van de curven in figuur 4 blijkt dat het gehalte aan Ca^{2+} en Mg^{2+} in het drainwater belangrijk hoger is dan in het gedoseerde water als gevolg van enerzijds de uitwisseling van Ca^{2+} tegen Na^+ en anderzijds de relatief lage gehalten in het gedoseerde afvalwater.

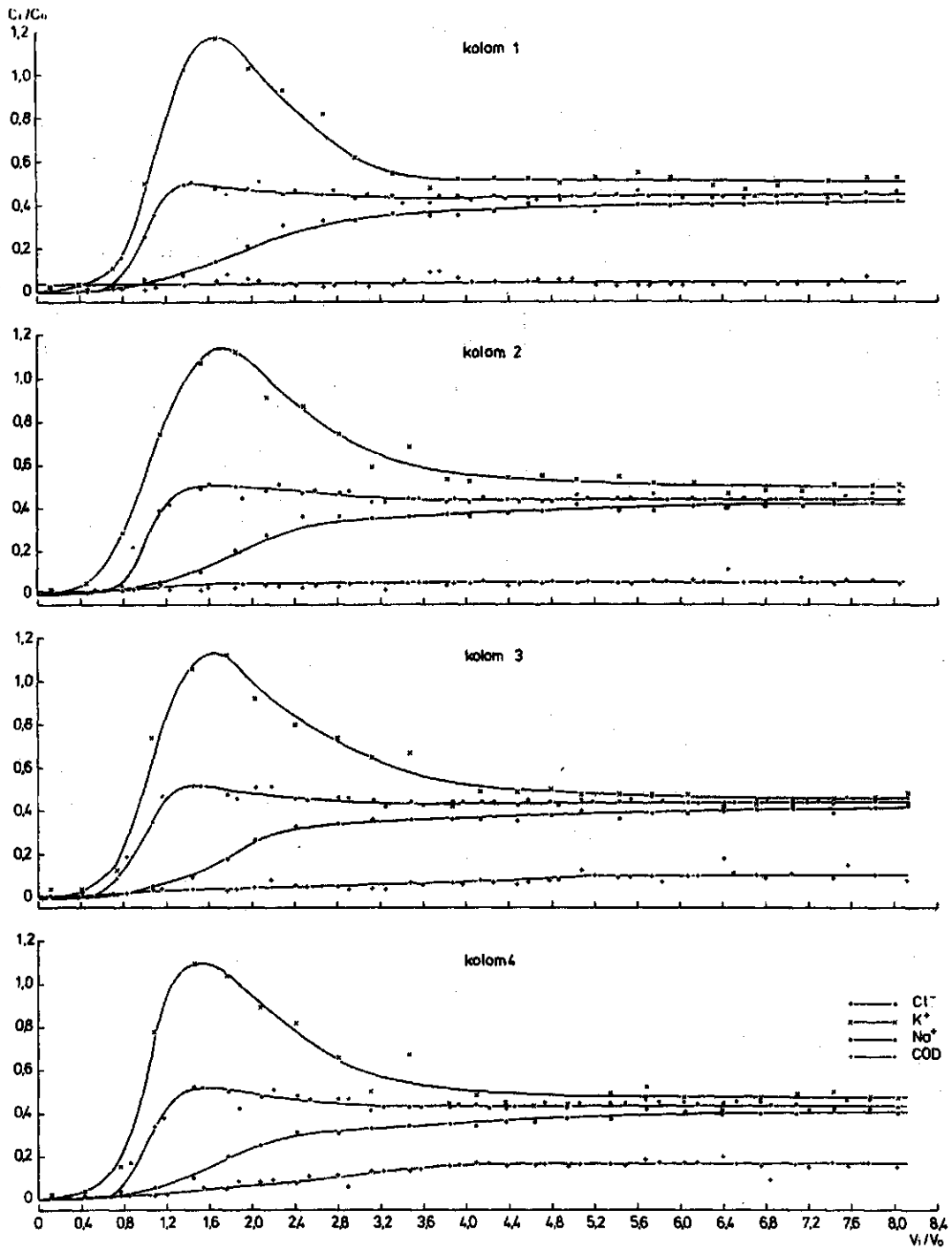


Fig. 3. Het verloop van het gehalte $\left(\frac{C_i}{C_0}\right)$ aan K^+ , Na^+ en Cl^- en de COD in het drainwater van de kolommen 1 tot en met 4 in relatie tot de volumebelasting $\left(\frac{V_i}{V_0}\right)$

V_0 = vochtinhoud van de kolom op $t = 0$

C_0 = gehalte betreffende parameter in het afvalwater

V_i = gesommeerde hoeveelheid drainwater op $t = t_i$

C_i = gehalte betreffende parameter in het drainwater op $t = t_i$

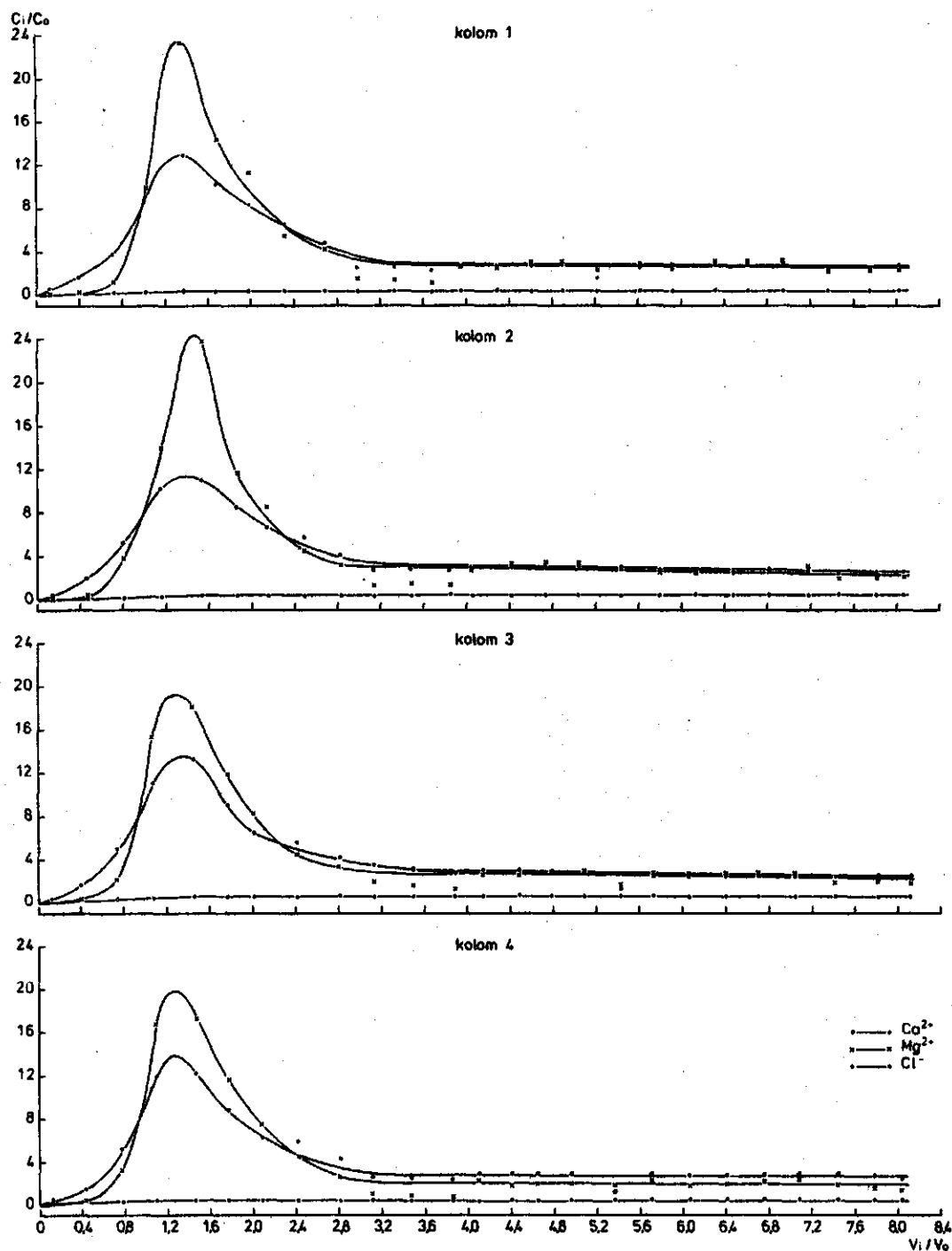


Fig. 4. Het verloop van het gehalte aan Ca^{2+} , Mg^{2+} en Cl^- ($\frac{C_i}{C_0}$) in het drainwater van de kolommen 1 tot en met 4 in relatie tot de volumebelasting ($\frac{V_i}{V_0}$)

V_0 = vochtinhoud kolom op $t = 0$

C_0 = gehalte betreffende parameter in het afvalwater

V_i = gesommeerde hoeveelheid drainwater op $t = t_i$

C_i = gehalte betreffende parameter in het drainwater op $t = t_i$

In de loop van de tijd wordt $\frac{C_i}{C_0}$ voor Ca^{2+} en Mg^{2+} constant met een waarde die groter is dan 0.43: er vindt dus bij het afbreken van de experimenten nog steeds uitspoeling van Ca^{2+} en Mg^{2+} plaats.

4.4. H e t Fe-, Mn-, Cu- e n Zn - g e h a l t e i n h e t d r a i n w a t e r

In figuur 5 is het verloop van het Fe, Mn, Cu en Zn-gehalte (ppm) in het drainwater van de vier kolommen gegeven als functie van $\frac{V_i}{V_0}$. Overeenkomstig hetgeen uit de figuren 3 en 4 is afgeleid moet de start van het verloop van de Fe- en Mn-gehalten worden toegeschreven aan desorptie van deze ionen. Binnen het traject $1 < \frac{V_i}{V_0} < 2.0$ vindt voor Fe en Mn het grootste deel van de instelling van de nieuwe evenwichten plaats tussen de samenstelling van de bodemoplossing en die van het adsorptiecomplex. Het vervolg van het verloop van de Fe- en Mn-curven lijkt op een aflopende desorptie afhankelijk van het Na-gehalte van het gedoseerde afvalwater.

In hoeverre EDTA voor beide metaalionen nog een rol speelt zal in hoofdstuk 5 nader worden besproken. Voor Zn en Cu valt op dat er een toename in gehalte plaats vindt bij $\frac{V_i}{V_0} > 2$. Om dit verschijnsel te verklaren moeten andere processen dan desorptie een rol spelen. Zoals in paragraaf 4.1. reeds is vermeld wordt meer Zn en Cu vrijgemaakt uit de grond dan aan het adsorptiecomplex beschikbaar is. Dit is een tweede oorzaak dat er bijzondere processen plaats vinden. Naarmate hogere EDTA-concentraties worden gedoseerd nemen de gehalten aan Zn en Cu in het drainwater belangrijk toe. Dit wijst erop dat Zn en Cu in de vorm van EDTA-complexen uitspoelen. In hoofdstuk 5 wordt hierop nader teruggekomen.

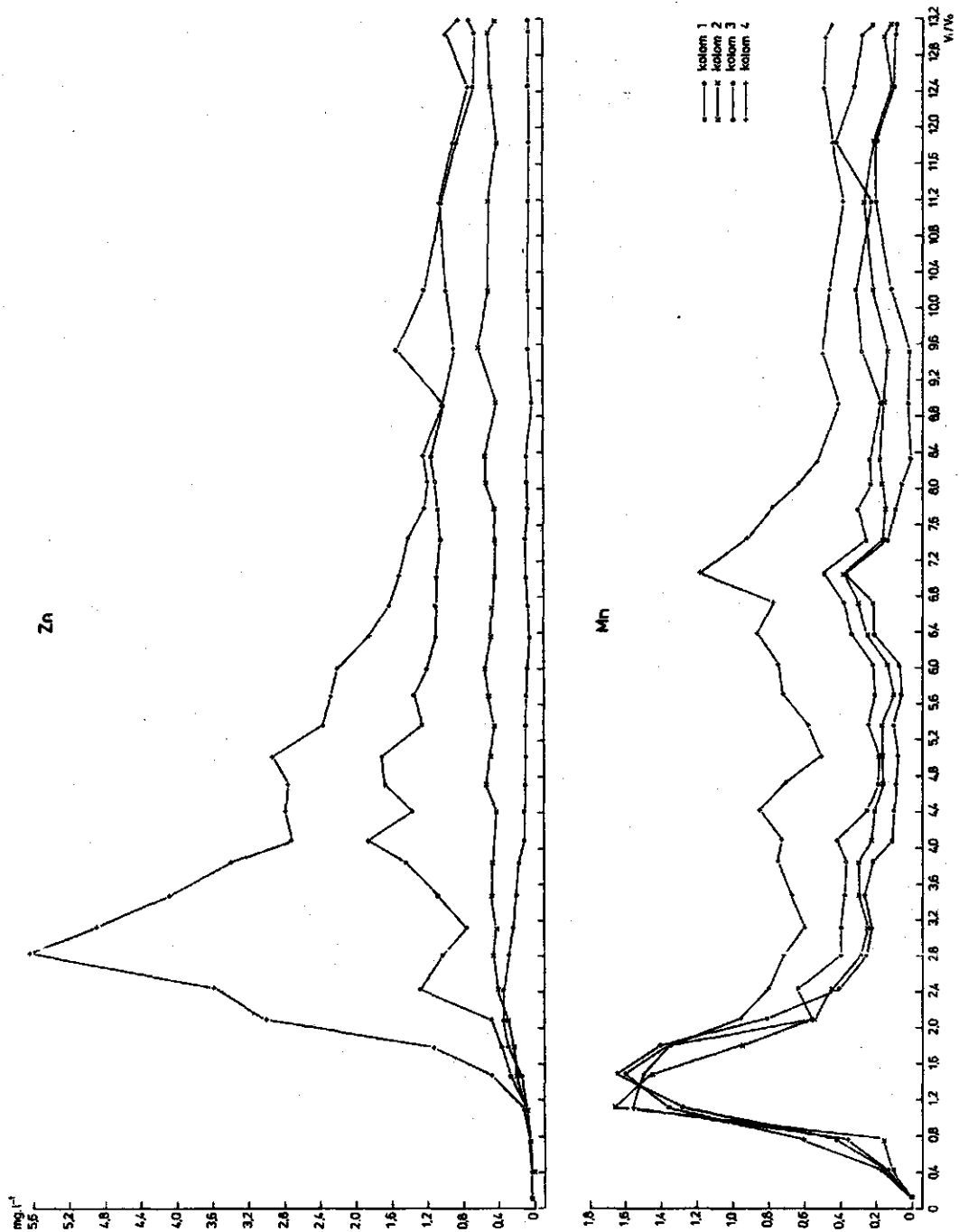
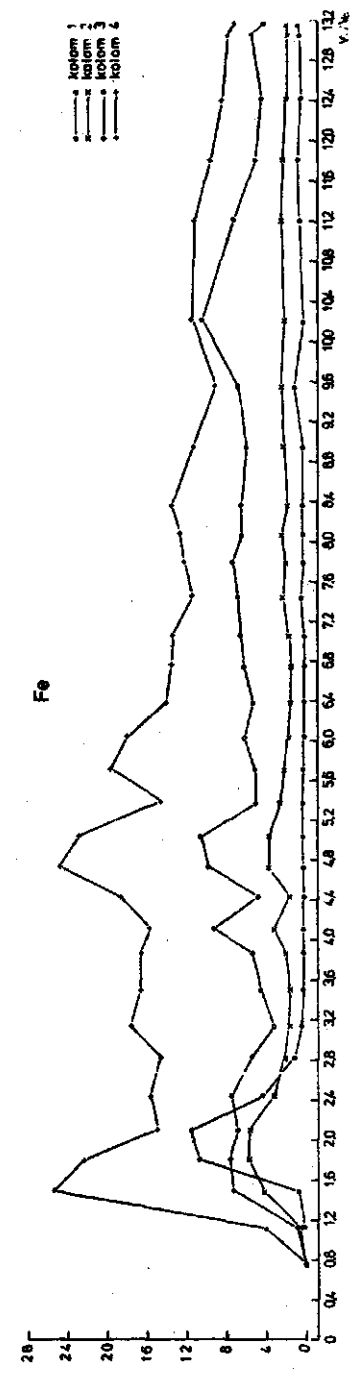
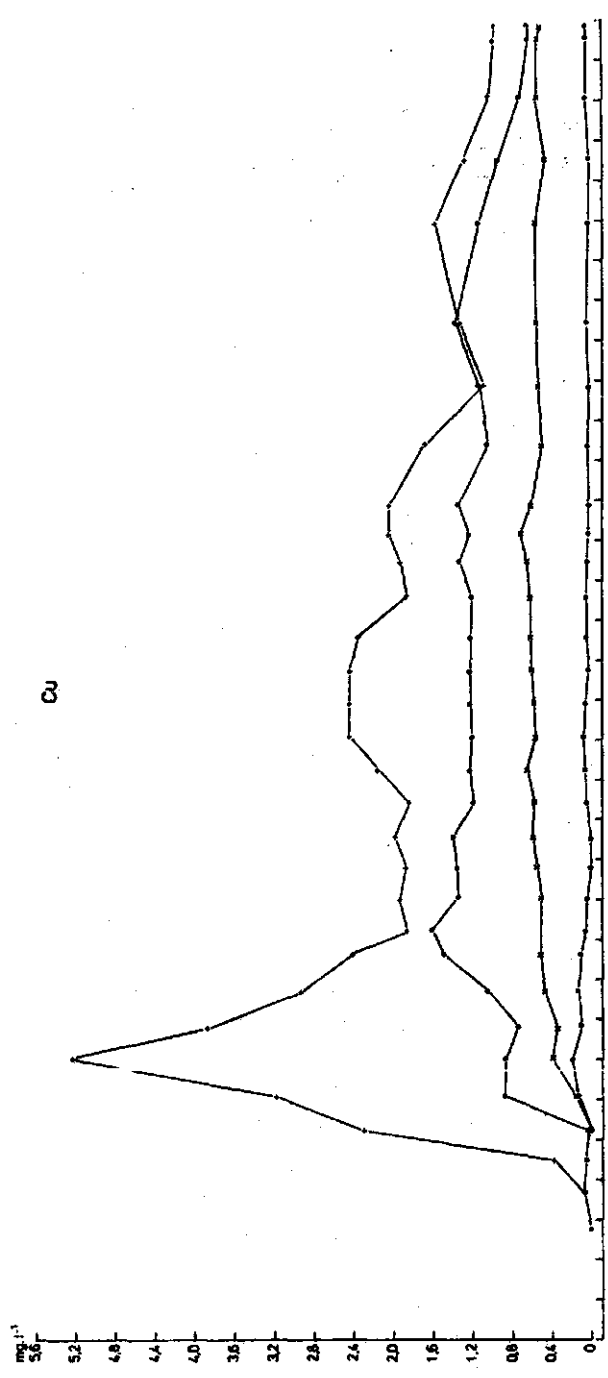


Fig. 5. Het verloop van het gehalte aan Fe, Mn, Cu en Zn (ppm) in het drainwater van de kolommen 1 tot en met 4 in relatie tot de volumebelasting $\frac{V_i}{V_0}$

V_0 = vochtinhoud kolom op $t = 0$

V_i = gesommeerde hoeveelheid drainwater op $t = t_i$

C_i = gehalte betreffende parameter in het drainwater op $t = t_i$



4.5. H e t E D T A - g e h a l t e i n h e t d r a i n w a t e r

Het verloop van het EDTA-gehalte in het drainwater is volgens twee methoden benaderd:

- a. door middel van een directe meting van EDTA in het drainwater
- b. indirect op grond van de COD en het Kjeldahl-N-gehalte van het drainwater.
 - a. Het EDTA-gehalte in het drainwater is gemeten volgens een methode beschreven door Van den Toorn en Harmsen (1979). Deze methode is op het ICW ontwikkeld in een periode parallel aan het begin van de kolomproeven. Dit had tot gevolg dat in de beginperiode van de proeven geen analysecijfers van EDTA beschikbaar zijn gekomen. De wel verkregen meetresultaten zijn in figuur 6 uitgezet. Uit de ligging van de meetpunten blijkt dat er onderling een behoorlijke spreiding voorkomt. Door deze punten is in figuur 6 een zo betrouwbaar mogelijke curve getrokken mede gebaseerd op de resultaten beschreven in b. De vorm van de curven wijst op de adsorptie van EDTA in de kolom tot een niveau van verzadiging, daarna vindt volledige doorbraak plaats met de volgende gehalten: respectievelijk 21, 63 en 210 mg EDTA per liter. Deze waarden zijn afgeleid uit het produkt van de verdunningsfactor en de gehalten in het gedoseerde afvalwater. De verdunningsfactor is afgeleid uit het verloop van de chloridecurven in figuur 3. De stippellijnen in figuur 6 zijn de geëxtrapoleerde curven tot het startpunt van de experimenten. Ter vergelijking is in figuur 6 ook het verloop van het chloridegehalte ingetekend.
 - b. EDTA is een organische verbinding die in oplossing een bepaalde Kj-N en COD-waarde heeft. Des te hoger het EDTA-gehalte, des te hoger ook de waarde voor kjeldahl-N en COD. Dit gegeven moet zowel in het afvalwater als in het drainwater tot uiting komen. In de figuren 7A en 7B is $\frac{C_i}{C_0}$ voor respectievelijk Kjeldahl-N en COD gegeven voor de vier kolommen.

Uit de ligging van de meetpunten blijkt dat binnen het traject $4 < \frac{V_i}{V_0} < 8$ beide parameters vrijwel constante waarden hebben. In verband hiermee is binnen genoemd traject de regressielijn door de meetpunten berekend en in de figuur uitgezet. Op grond van deze regressie-

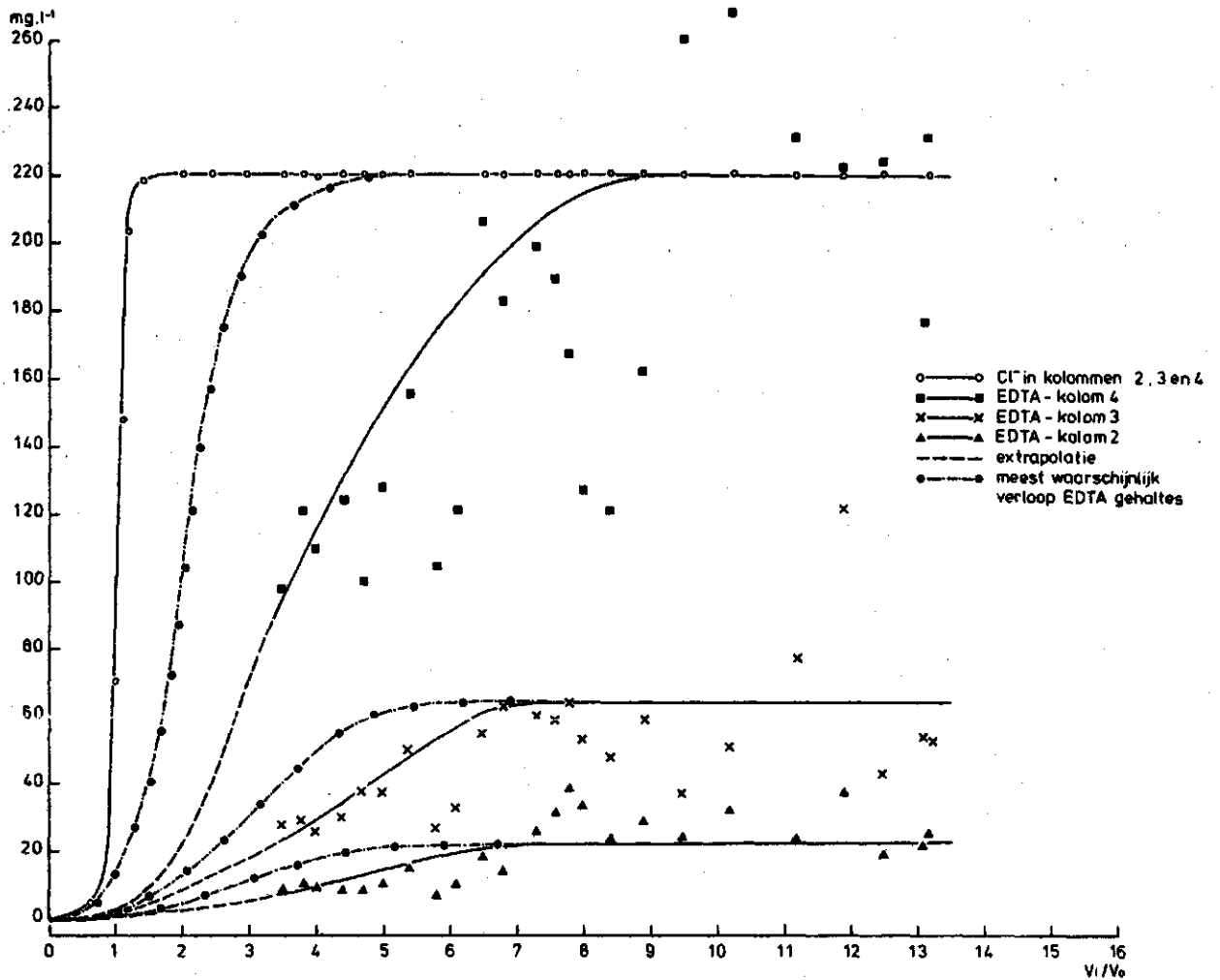


Fig. 6. Het verloop van het gehalte aan EDTA en Cl^- (mg l^{-1}) in het drainwater van de kolommen 2, 3 en 4 in relatie tot de volumebelasting $\frac{V_i}{V_0}$

V_0 = vochtinhoud van de kolom op $t = 0$

V_i = gesommeerde hoeveelheid drainwater op $t = t_i$

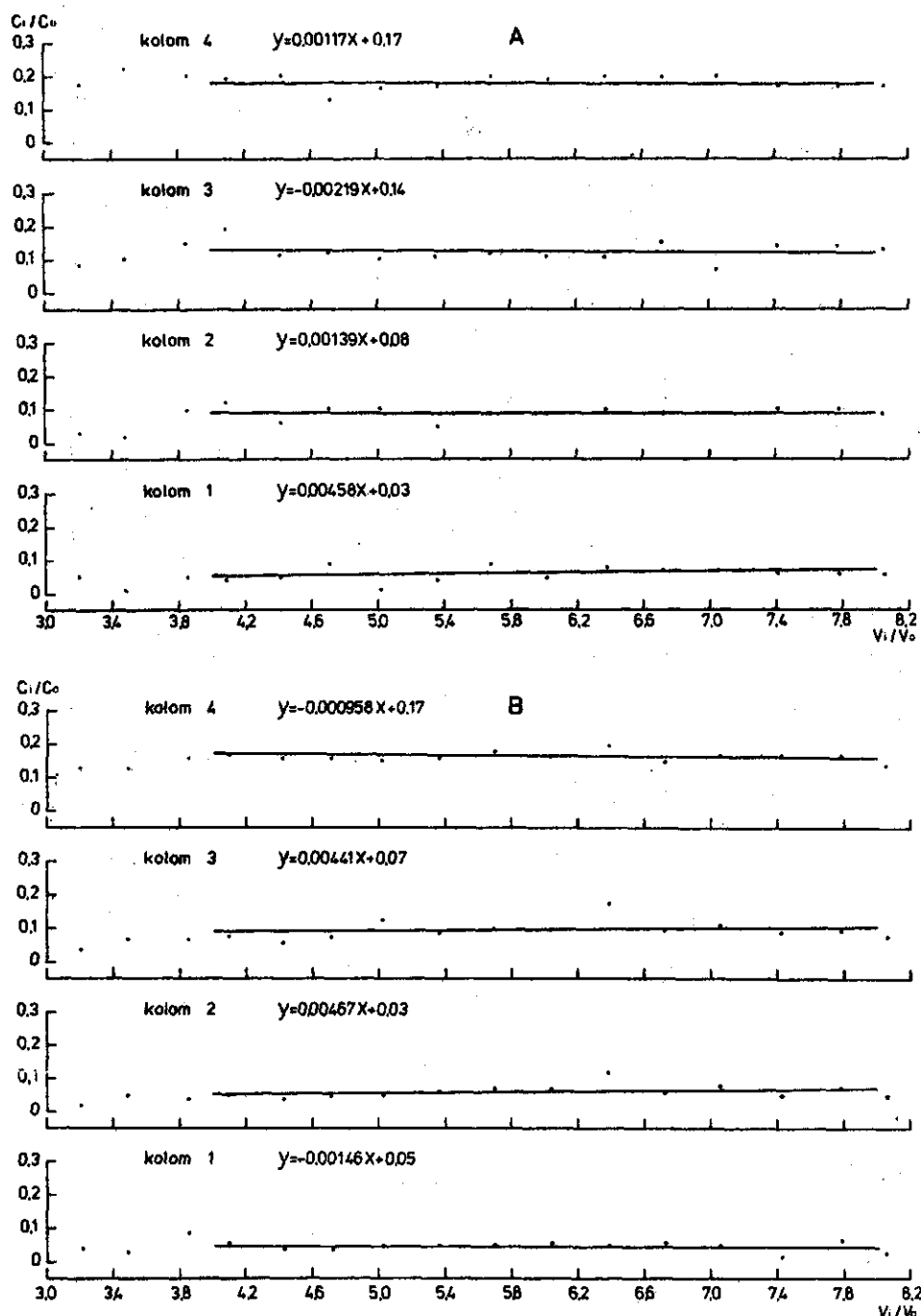


Fig. 7A en B. Het verloop van het gehalte ($\frac{C_i}{C_0}$) aan Kjeldahl-N (7A) en COD (7B) in het drainwater van de kolommen 1 tot en met 4 in relatie tot de volumebelasting $\frac{V_i}{V_0}$. $y = ax + b$ is de berekende regressielijn door de meetpunten van de respectievelijke curven

V_0 = vochtinhoud kolom op $t = 0$

V_i = gesommeerde hoeveelheid drainwater op $t = t_i$

C_0 = gehalte betreffende parameter in het afvalwater

C_i = gehalte betreffende parameter in het drainwater op $t = t_i$

lijnen is in tabel 6 het gehalte aan Kjeldahl-N en COD in het drainwater berekend. Uit de cijfers in tabel 6 blijkt dat het gehalte aan kj-N en COD toeneemt met een stijgende belasting aan EDTA van de kolommen.

Tabel 6. Berekende waarden van de gehalten aan Kjeldahl-N en COD in het drainwater (C_i in mg l^{-1}) van de kolommen 1 tot en met 4 op grond van de regressielijnen in de figuren 7A en 7B over het traject $4 < \frac{V_i}{V_0} < 8$

Kolom	Kjeldahl-N		COD	
	$\frac{C_i}{C_0}$ gem.	C_i	$\frac{C_i}{C_0}$ gem.	C_i
1	0.06	2.4	0.04	51
2	0.09	4.3	0.06	80
3	0.13	7.6	0.10	143
4	0.18	17.2	0.16	264

In tabel 7 is een berekening gemaakt van de theoretisch te verwachten waarden voor kj-N en COD in het drainwater, waarbij is verondersteld dat de gemeten cijfers van de blanco kolom (kolom 1) als referentiewaarden mogen worden gebruikt en tevens dat EDTA in de kolommen volledig is doorgebroken. Deze werkwijze houdt in dat het drainwater van de kolommen 2, 3 en 4 dezelfde gehalten aan kj-N en COD zouden hebben gehad als kolom 1 indien geen EDTA was gedoseerd. De berekende waarden in tabel 7 zijn vergeleken met de gemeten waarden van tabel 6.

De berekende en gemeten waarden voor respectievelijk kj-N en COD zijn in figuur 8 tegen elkaar uitgezet; door de punten zijn de respectievelijke regressielijnen berekend. Uit de resultaten blijkt dat er een hoge correlatie is tussen de berekende en gemeten waarden van beide parameters. Met andere woorden de hogere Kj-N en COD-cijfers in het drainwater van de kolommen 2, 3 en 4 ten opzichte van kolom 1 zijn het gevolg van de uitspoeling van EDTA uit de kolommen.

Uit het verloop van de curven in de figuren 7A en 7B blijkt, dat de waarden van N-Kj en COD reeds constant zijn vanaf $\frac{V_i}{V_0} > 4$. Dit duidt

Tabel 7. Vergelijking van de berekende met de gemeten waarden (mg l^{-1}) van kjeldahl-N en COD in het drainwater van met EDTA-houdende afvalwater beregende kolommen

Kolom	Kjeldahl-N		COD	
	gemeten	berekend	gemeten	berekend
1	2.4	2.4	51	51
2	4.3	4.5	80	65
3	7.6	8.6	143	95
4	17.2	23.0	264	201

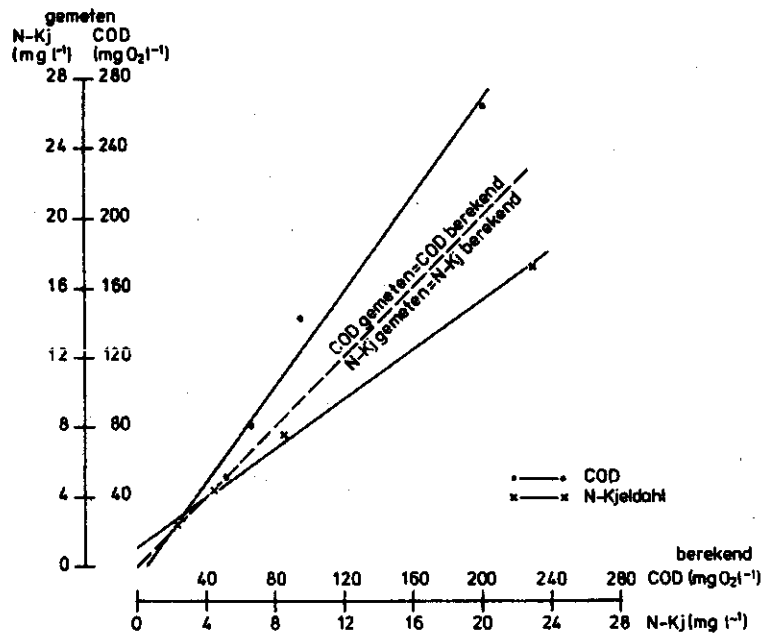


Fig. 8. Het verloop van de relatie tussen de gemeten en berekende waarden van respectievelijk het Kjeldahl-N-gehalte (mg l^{-1}) en de COD ($\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$) in het drainwater van de kolommen 1 tot en met 4

$$\begin{aligned} \text{COD}_{\text{gemeten}} &= 1.37 \text{COD}_{\text{berekend}} - 7.65 & r &= 1.00 \\ \text{Kj-N}_{\text{gemeten}} &= 0.71 \text{Kj-N}_{\text{berekend}} + 1.06 & r &= 0.99 \end{aligned}$$

erop dat reeds bij $\frac{V_i}{V_0} > 4$ EDTA reeds volledig is doorgebroken. Deze conclusie is in tegenspraak met het verloop van de gemeten waarden van EDTA in figuur 6. Op grond van de drie volgende argumenten is geconcludeerd dat EDTA reeds doorbreekt bij $\frac{V_i}{V_0} > 4$:

1. de meetpunten voor kj-N en COD in de figuren 7 en 8 liggen op een constant niveau vanaf $\frac{V_i}{V_0} > 4$;
2. er is een hoge correlatie tussen de berekende en gemeten waarden voor N-kj en COD in het drainwater van de vier kolommen (tabel 7 en figuur 8);
3. Cheng et al. (1972) constateerden bij kolomproeven met leemhoudend zand een doorbraak van EDTA bij $\frac{V_i}{V_0}$ is circa 4.

Deze conclusie leidt in figuur 6 tot een benadering van het verloop van het EDTA-gehalte in het drainwater weergegeven met een —.— lijn. De reden dat de gemeten waarden voor EDTA in het begin van de proeven achterblijven bij de benaderde cijfers moet worden gezocht in de startproblemen bij de analyse van EDTA.

Uit het verloop van de regressielijn voor de COD in figuur 8 blijkt dat er meer COD in het drainwater zit dan op grond van de 0-waarde (kolom 1) en de bijdrage van EDTA (richtingscoëfficiënt regressielijn > 1). Tijdens de opvang en analyse van het drainwater is geconstateerd dat bij de hogere EDTA belastingen het drainwater intensiever geel was gekleurd, terwijl dat van kolom 1 helder en kleurloos bleef. Na verloop van tijd werd het drainwater van kolom 4 tevens licht troebel. Er vindt kennelijk een extra uitspoeling van stoffen plaats. Op grond van de COD-cijfers betreft het uitspoeling van organisch materiaal, dat de kleuring en troebeling veroorzaakt. Een nader analytisch onderzoek naar deze stoffen is niet uitgevoerd. Voor de lichte afwijking van de regressielijn voor Kjeldahl-stikstof (ri-coëfficiënt < 1) is met het beschikbare cijfermateriaal geen bevredigende verklaring te geven.

4.6. Reiniging van organische afvalstoffen

4.6.1. Inleiding

Met het afvalwater worden eiwitten, koolhydraten en vetten op de kolommen gebracht, die door micro-organismen worden afgebroken. De intensiteit van de verontreiniging met deze stoffen is gemeten met een COD-analyse. De mate van afbraak in de kolommen is bepaald uit de reductie in COD. De zuurstofhuishouding in de kolommen is afgeleid uit het zuurstofgehalte in de bodematmosfeer en in het drainwater, en het gehalte aan nitraat in het drainwater.

4.6.2. COD-reductie

Uit de samenstelling van het afvalwater in tabel 2 en de COD-waarden van het drainwater in figuur 7B blijkt dat in kolom 1 een verlaging van de COD plaats vindt van 1276 mg O_2/l tot 51 mg O_2/l of wel een reductie met 96%. Volgens de gegevens in de paragrafen 3.2 en 4.5 moet de hogere COD in het afvalwater en in het drainwater van de kolommen 2, 3 en 4 worden toegeschreven aan de EDTA-gehaltenes. Wordt deze bijdrage van EDTA aan de COD in mindering gebracht dan blijkt dat de verwijdering van goed afbreekbare organische verontreinigingen in de vier kolommen vrijwel gelijk is: de COD-reductie bedraagt respectievelijk 96, 95, 93 en 91%. EDTA heeft dan ook geen aantoonbare nadelige invloed op de microbiologische afbraak van organische afvalstoffen.

4.6.3. Zuurstofhuishouding in de bodematmosfeer

In paragraaf 2 is vermeld dat in de kolommen op 25, 50 en 75 cm beneden maaiveld voorzieningen zijn gemaakt voor het meten van het zuurstofgehalte in de bodematmosfeer. Uit metingen direct voor en na een belasting met afvalwater blijkt dat het zuurstofgehalte op 75 cm beneden maaiveld maximaal tot 19.7 vol % daalt en binnen een paar dagen weer oploopt tot 20.5 vol %. Op 25 cm beneden maaiveld varieert het zuurstofgehalte respectievelijk van 20.0 tot 20.9 vol %. De zuurstof toevoer via diffusie kan de zuurstofconsumptie door micro-organismen gemakkelijk bijhouden, met andere woorden de bodematmosfeer boven het grondwater blijft permanent zuurstofrijk.

4.6.4. Zuurstofgehalte in het drainwater

Het gehalte aan opgeloste zuurstof in het drainwater van de kolommen is een aantal keren gemeten met een O_2 electrode. Gemeten zijn waarden van 5 tot 6 mg O_2 per l. Dit is bij een temperatuur van $10^\circ C$ weliswaar beneden het verzadigingsniveau, maar deze gehalten wijzen op een goede reaeratie van het drainwater na afbraak van de organische verontreinigingen.

4.6.5. Nitraatgehalte in het drainwater

Het gehalte aan nitraat in het drainwater varieert van 6 tot 10 mg NO_3^- -N per liter. Er zijn geen verschillen tussen de kolommen onderling. Deze vrij hoge nitraatgehalten bevestigen de conclusies in de paragrafen 4.6.3. en 4.6.4. De mineralisatie van de organische verontreinigingen vindt vrijwel volledig plaats en wordt gevolgd door nitrificatie van de vrijkomende stikstof.

5. BESPREKING VAN DE RESULTATEN

Op grond van de analyseresultaten in paragraaf 4 moet worden geconcludeerd dat verregening van EDTA-houdend afvalwater de volgende consequenties heeft:

- a. EDTA wordt in de bodem onder aerobe omstandigheden niet afgebroken en met het water naar het grondwater getransporteerd (paragraaf 4.5.).
- b. Een deel van het EDTA wordt aan het adsorptiecomplex geadsorbeerd tot er evenwicht is tussen het EDTA-gehalte van de bodemoplossing en het adsorptiecomplex. De daarna gedoseerde EDTA loopt ongehinderd door de grond heen (figuur 6).
- c. Bij de heersende pH (circa 7.3) worden metaalionen door EDTA gecomplexeerd en uitgespoeld (paragraaf 4.4.). Het gaat hier met name om Zn en Cu en in mindere mate om Fe. Uit tabel 5 blijkt bijvoorbeeld dat er meer Zn- en Cu-ionen uit de kolom worden vrijgemaakt dan aan het adsorptiecomplex zitten. EDTA blijkt in staat te zijn ionen uit andere bronnen los te weken.

De punten a en b spreken verder voor zich. Punt c vraagt om een nadere toelichting. De gehalten aan Fe, Cu en Zn in het drainwater van de met EDTA belaste kolommen (figuur 5) zijn zo hoog, dat er een bijzondere binding met deze metaalionen nodig is willen deze in oplossing blijven. Genoemde kationen zijn algemeen sterk gebonden aan het adsorptiecomplex en de oplosbaarheid van bijvoorbeeld metaaloxiden, -silicaten, -hydroxiden en/of -carbonaden is bij de heersende pH gering. Dit heeft tot gevolg dat het gehalte aan vrije metaalionen algemeen zeer laag is bij pH = 7 (LINDSAY, 1972). Omdat de gevormde EDTA-complexen, afhankelijk van de pH, behoorlijk stabiel zijn, betekent dit een aanzienlijke toename van metaalionen in oplossing (NORVELL, 1972). Uit berekende stabiliteitsdiagrammen bij verschillende pH's van EDTA met Fe, Cu en Ca in oplossing, blijkt, dat bij pH = 7 met name Zn- en Cu-EDTA complexen stabiel zijn (NORVELL, 1972 EN DRENT, 1980). De complexen van Fe en Ca zijn bij deze pH veel minder stabiel. Fe EDTA wordt overheersend gevormd in zure milieu's (pH 4-5) en Ca EDTA in meer alkalische milieu's (pH 8-9).

Het verloop van de gehalten aan Zn en Cu in het drainwater in figuur 5 laat zien dat op het moment dat het EDTA-gehalte in het drainwater van betekenis wordt (figuur 6) het gehalte aan Zn en Cu belangrijk toeneemt (vergelijk de figuren 5 en 6). Des te hoger het EDTA-gehalte des te hoger het gehalte aan Zn en Cu. Met de tijd neemt het gehalte langzaam af als gevolg van het uitloggen van de grond. Er vindt immers geen nieuwe toevoeging van metaalionen plaats. De grond raakt dus langzaam uitgeput met betrekking tot Zn en Cu.

Het verloop van het Fe-gehalte wijst aanvankelijk op uitwisseling aan het adsorptiecomplex tegen Na (er vindt namelijk een toename van het Fe plaats bij $\frac{V_i}{V_o}$ is 1.0, als nog geen EDTA uitspoelt, terwijl ook in de blanco-kolom Fe uitspoelt (figuur 5)). Vervolgens vindt een gedeeltelijke uitspoeling plaats van Fe in de vorm van Fe-complexen (des te hoger het EDTA-gehalte des te hoger het Fe-gehalte).

Op grond van de proefopzet met alleen een regelmatige dosering van afvalwater en regenwater en het aftappen van het drainwater is boven omschreven langzame uitloging van de grond een logisch gevolg. In de praktijk zal de grondgebruiker met organische mest en met kunstmest het verlies aan voedingsstoffen trachten aan te vullen. Er wordt dan

een nieuwe voorraad metaalionen toegevoegd. Verwacht mag worden dat het niveau van de gehalten aan metaalionen in het grondwater permanent hoog zal blijven, indien de verregening met EDTA-houdend afvalwater wordt uitgevoerd naast het met meststoffen aanvullen van uitgespoelde voedingselementen.

Welke betekenis moet aan de relatief hoge metaalionenconcentraties in het grondwater worden toegekend. In dit verband is in tabel 8 een overzicht gegeven van de kwaliteitseisen van water voor verschillende gebruikdoeleinden voor een aantal metaalionen (IMP, 1979). De cijfers voor irrigatiewater zijn vastgesteld bij een irrigatiegift van 500 mm per jaar (RIJTEMA, 1975). Uit vergelijking van deze kwaliteitseisen met het metaalgehalte van het drainwater van de kolommen (figuur 5) blijkt dat met name het Cu-gehalte in het drainwater reeds bij de laagste EDTA-belasting veel te hoog is (afhankelijk van het gebruikdoel een factor 10 tot 100). In mindere mate zijn ook de Fe en Zn-concentraties in het EDTA bevattende drainwater te hoog. Uit vergelijking van de drainwatercijfers met de kwaliteit van het ruwe grondwater op de Veluwe blijkt dat in orde van grootte dezelfde conclusies kunnen worden getrokken.

Tabel 8. Overzicht van de kwaliteitseisen voor oppervlaktewater (mg l^{-1}) dat is bestemd voor de productie van drinkwater overeenkomstig de richtlijn 75/440/EEG (IMP 80-'84), voor veedrinkwater (met name voor schapen) en voor irrigatiewater (RIJTEMA, 1975). Ter vergelijking het gehalte in het diepe grondwater op de Veluwe.* voor 500 mm per jaar

	Grondwater Veluwe	Oppervlaktewater		Veedrinkwater	Irrigatiewater*
		richtgetal	imperatief		
Fe	0.13	0.1	0.3	-	2.0
Zn	0.005 - 0.15	0.5	3	-	0.2
Cu	0.002 - 0.05	0.02	0.05	0.05 - 0.2	0.2

Interessant is verder een vergelijking van de resultaten van de kolomproeven met de samenstelling van het bovenste grondwater van zwaar bemeste percelen. Uit de spaarzame cijfers die hierover bekend zijn is in tabel 9 een overzicht samengesteld.

Tabel 9. Samenstelling (mg l^{-1}) van het bovenste grondwater van percelen met toenemende bemesting op de proefboerderijen Cranendonck en Vredepeel (VAN DEN TOORN, 1980)

Cranendonck *	Bemesting met runderdrijfmest ton per ha	Fe	Mn	Cu	Zn
	50	0.80	< 0.01	< 0.01	0.09
	100	0.39	0.15	< 0.01	1.13
	150	0.62	0.15	< 0.01	0.62
	200	0.06	< 0.01	< 0.01	0.06
	250	0.25	< 0.01	< 0.01	0.31
	300	0.03	0.10	< 0.01	1.22
Vredepeel **	Bemesting met varkensdrijfmest ton per ha	Fe	Mn	Cu	Zn
	0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07
	60	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.11
	80	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.24
	100	< 0.01	0.10	< 0.01	0.12
	120	< 0.01	0.23	< 0.01	0.23

* Cranendonck = humushoudend zandgrond, grondwater 70-200 cm-mv, proefduur vanaf 1972

** Vredepeel = humushoudend zandgrond, grondwater 70-200 cm-mv, proefduur vanaf 1971

Zonder verder in te gaan op de cijfers in tabel 9 is één zaak duidelijk: uit vergelijking van deze cijfers met die in figuur 5 blijkt dat de gehalten aan Fe, Mn, Zn, en met name Cu in de kolomproe-

ven aanzienlijk hoger zijn dan op de zeer zwaar bemeste percelen. Na circa 7 jaar toepassing van zware bemesting worden de metaalionen nog steeds vrijwel volledig aan het adsorptiecomplex gebonden. In relatie hiermee is het EDTA-effect op de metaalion gehalten in het drainwater van de kolomproeven zeer groot.

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

- Bij de voorbereiding door een Werkgroep van een plan voor verregening van het afvalwater van een zuivelfabriek bestond er bij een aantal leden bezorgdheid omtrent de gevolgen van verregening van EDTA-houdend afvalwater voor de kwaliteit van het grondwater.
- Op het ICW zijn kolomproeven uitgevoerd met een zodanige belasting met afvalwater dat de resultaten goed naar de praktijk kunnen worden overgedragen. De gebruikte kolommen bestonden uit boven in 30 cm humeus zand (7.6% organische stof) en daaronder 70 cm humusarm zand. De grondwaterstand werd op 100 cm min maaiveld ingesteld. De belasting bedroeg 30 mm afvalwater 1x per 14 dagen en 3 mm regenwater elke dag. Van de afgetapte drainwatermonsters werd het volume bepaald en de chemische samenstelling geanalyseerd. De temperatuur werd constant op 10°C gehouden. Het afvalwater werd kunstmatig samengesteld door oplossing van 1 g kalvermelkpoeder en 823 mg NaCl per liter. Voor de vier ingezette grondkolommen werd respectievelijk 0, 50, 150 en 500 mg EDTA per liter aan het afvalwater toegevoegd.
- De toegevoegde organische verontreinigingen (koolhydraten, eiwitten, vetten, etc.) werden in de grond volledig afgebroken. Het O₂-gehalte van de bodematmosfeer blijft boven 19.7 vol% (paragraaf 4.6.3.); het O₂-gehalte in het drainwater is circa 6 mg O₂/l (paragraaf 4.6.4.). De stikstof wordt voor een belangrijk deel omgezet in nitraat met in het drainwater nitraat-N-gehalten van 6 tot 10 mg per l (paragraaf 4.6.5.).
- Als gevolg van de hoge belasting met Na⁺-ionen vindt aan het adsorptiecomplex uitwisseling plaats van Na⁺ tegen K⁺, Ca²⁺ en Mg²⁺ (figuren 3 en 4).

- Onder de aerobe omstandigheden in de grondkolommen wordt EDTA niet afgebroken. Wel vindt adsorptie van EDTA plaats aan het adsorptiecomplex tot een niveau, waarop er evenwicht is tussen het gehalte aan EDTA in de bodemoplossing en aan het adsorptiecomplex. De vervolgens toegediende EDTA wordt met het water naar het grondwater getransporteerd (figuur 6).
- Cu, Zn en in mindere mate Fe worden door EDTA gecomplexeerd tot goed oplosbare metaalcomplexen bij de heersende pH van circa 7.3. De gehalten aan Cu en Zn in het drainwater bereiken als gevolg hiervan waarden, die ver boven de kwaliteitseisen liggen die volgens EEG-normen aan ruw drinkwater en irrigatiewater moeten worden gesteld (figuur 5 en tabel 8).
- De in de kolomproeven waargenomen uitloging van metaalionen uit de bodem zal in de praktijk minder intensief plaats vinden, daar met organische mest en kunstmest tekorten aan voedingselementen worden aangevuld. Dit betekent dat in de praktijk permanent verhoogde gehalten aan Zn, H en Fe in het grondwater optreden als gevolg van de vorming van metaalionencomplexen door EDTA.
- De verregening van 30 mm EDTA-houdend afvalwater 1x per 14 dagen op landbouwgrond leidt voor wat de zuivering van organische verontreiniging betreft tot goede resultaten. Een belangrijk nadelig effect is dat als gevolg van het niet afbreken van EDTA, het gehalte aan metaalionen in het grondwater oploopt tot waarden die voor gebruiksdoeleinden als bereiding van drinkwater en irrigatiewater niet aanvaardbaar zijn (tabel 8).

7. LITERATUUR

- CHENG, S.M., R.L. THOMAS and D.E. ELRICK, 1972. Reactions and movement of EDTA and Zn EDTA in soils. Can. J. soil sci. 52: 337 - 341
- DRENT, J., 1980. Complexvorming van metaalionen door EDTA. ICW-nota 1219, pp
- HOEKS, J., 1980. Persoonlijke mededeling
- IMP, 1980 - 1984. De bestrijding van de verontreiniging van het oppervlaktewater

- LINDSAY, W.L., 1972. In organic phase equilibria of micronutrients in soil. Micronutrients in agricultural. SSSA, Madison, Wisconsin, USA, 41 - 57
- NORVELL, W.A., 1972. Equilibria of metal chelates in soil solutions. Micronutrients in agricultural. SSSA, Madison, Wisconsin, USA 115 - 138
- RIJTEMA, P.E., 1975. Waterquality criteria for agricultural water use ICW-nota 856, 17 pp
- TOORN, A. VAN DEN, 1977. Enkele aspecten van de zuivering van afvalwater in grond, bestudeerd in lysimeters. ICW-nota 994, 36 pp
- TOORN, A. VAN DEN en J. HARMSSEN, 1979. Gaschromatografische bepaling van EDTA in water. ICW-nota 1132, 9 pp
- TOORN, A. VAN DEN, 1980. Het gehalte aan zware metalen in het bovenste grondwater in relatie tot de belasting van de grond. ICW-nota
PP