Biologische reiniging van baggerspecie op de landfarm Kreekraksluizen

Monitoring 2001

Het in deze rapportage uitgevoerde onderzoek op Kreekraksluizen is even als het voorgaande onderzoek op deze locatie uitgevoerd in opdracht van en in samenwerking met AKWA/RIZA.

Biologische reiniging van baggerspecie op de landfarm Kreekraksluizen

Monitoring 2001

J. Harmsen, A. van den Toorn, O.M. van Dijk-Hooyer, A.J. Zweers, L.A. Bouwman, W. Ma en J.M. Bodt

Alterra-rapport 525

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2002

REFERAAT

J. Harmsen, , A. van den Toorn, O.M. van Dijk-Hooyer L.A. Bouwman, A.J. Zweers, W. Ma en J.M. Bodt. *Biologische reiniging van baggerspecie op de landfarm Kreekraksluizen: Monitoring 2001*, Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 525. 58 blz. 13 fig.; 22 tab.; 13 ref.

Op de landfarm op Kreekraksluizen wordt al sinds 1989 onderzoek uitgevoerd naar de biologische reiniging van verontreinigde baggerspecie. De resultaten van dit onderzoek zijn in diverse rapporten beschreven. Door de lange duur van het experiment kunnen steeds beter uitspraken worden gedaan over de in de praktijk geconstateerde langzame afbraak van PAK (Polycyclische Aromatische koolwaterstoffen) en minerale olie en de risico's die er zijn voor bodemleven en de omgeving.

In deze rapportage is de monitoringsronde 2001 op Kreekraksluizen beschreven. Het betreft een monitoring naar de omstandigheden in de landfarm. De afbraak van PAK en minerale olie, het gedrag van de zware metalen en de effecten van een restverontreiniging op bioassays. Bij de interpretatie zijn de gegevens van voorgaande waarnemingen zonodig meegenomen.

Trefwoorden: PAK, minerale olie, rijping, landfarming, bio-assays, zware metalen, sulfaat

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 18,90 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 525. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2002 Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

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

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

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

Projectnummer 87706 [Alterra-rapport 525/MH/07-2002]

Inhoud

Samenvatting 7

1 Inleiding 9
1.1 Achtergrond 9
1.2 Doelstellingen 10

2 Materiaal en methoden 11
2.1 Veldwaarnemingen en structuurontwikkeling 11
2.2 Chloride en sulfaat 11
2.3 PAK en minerale olie 12
2.4 Metalen, bodem/plant/vocht 12
2.5 Tenax desorptietest 12
2.6 Effecten 13
2.7 Samenvatting van de verrichte metingen 13

3 Resultaten en discussie 15
3.1 Veldwaarnemingen 15
3.1.1 Weersomstandigheden 15
3.1.2 Waarnemingen van de vegetatie 15
3.1.3 Structuur 16
3.2 Fysische metingen 20
3.2.1 Verdeling van de vaste delen, watergevulde en gasgevulde poriën over het profiel 20
3.2.2 Rijping van de specie. 21
3.3 Chloride- en sulfaatgehalten van de species 22
3.4 Afbraak van PAK 25
3.4.1 Petroleumhaven 28
3.4.2 Wemeldinge 30
3.4.3 Geulhaven en Zierikzee 31
3.4.4 Snelheidsconstanten afbraak 32
3.4.5 Gemeten biologische beschikbaarheid van PAK 33
3.5 Afbraak van minerale olie 34
3.6 Organische stof 35
3.7 Zware metalen 36
3.7.1 Bodemvocht en drainwater 36
3.7.2 Zware metalen in de planten 37
3.7.3 Boven en ondergrond 38
3.7.4 Ontwikkeling zware metalen concentratie 39
3.8 Ecologische risico's 40
3.8.1 Lumbricus rubellus 40
3.8.2 Springstaarten 41
3.8.3 Nematoden 41

Conclusies 45

Referenties 47

Aanhangsels

1 PAK, minerale olie droge stof en gloeiverlies 49
2 Resultaten tenax extractie
(uitgedrukt in % geextraheerd door tenax t.o.v. totaal.) 53
3 Zware metalen in de boven en ondergrond 55
4 Resultaten regenwormtoetsen 57
5 Resultaten springstaartentoets 59

Samenvatting

Op de landfarm op Kreekraksluizen wordt al sinds 1989 onderzoek uitgevoerd naar de biologische reiniging van verontreinigde baggerspecie. Er worden vier verschillende baggerspecies onderzocht afkomstig uit de Geulhaven in Rotterdam, Oude haven 't SAS te Zierikzee, de Petroleumhaven in Amsterdam en de haven van Wemeldinge. De resultaten van dit onderzoek zijn in diverse rapporten beschreven. Door de lange duur van het experiment kunnen steeds beter uitspraken worden gedaan over de in de praktijk geconstateerde langzame afbraak van PAK (Polycyclische Aromatische koolwaterstoffen) en minerale olie en de risico's die er zijn voor bodemleven en de omgeving.

In deze rapportage is de monitoringsronde 2001 op Kreekraksluizen beschreven en zijn de waarnemingen weergegeven. Een eerste interpretatie van de gegevens heeft plaatsgevonden en een verdere uitwerking zal nog plaatsvinden in enkele publicaties. Bij de interpretatie zijn de gegevens van voorgaande waarnemingen meegenomen. Het uitgevoerde onderzoek en de hierbij, ten opzichte van voorgaande rapportages, verkregen nieuwe inzichten zijn:

- De omstandigheden in de landfarm. Hierbij is gekeken naar de rijping, de mate van aërobie, de ontwikkeling van de vegetatie en de aanwezigheid en uitspoeling van chloride en sulfaat. De waargenomen omstandigheden in de landfarm waren gunstig voor de biologische afbraak van PAK en minerale olie. In tegenstelling tot het al uitgeloogde chloride zal de uitloging van sulfaat nog geruime tijd optreden
- De afbraak van PAK en minerale olie, waarbij het mogelijk bleek de afbraak nu te onderscheiden in snelle, langzame en zeer langzame afbraak. Het is mogelijk hiervoor uit de gegevens snelheidscoëfficiënten te berekenen. De kleine hoeveelheid beschikbaar PAK gemeten met de TENAX-methode bevestigde de langzame afbraak
- Het gedrag van de zware metalen waarbij onderscheid is gemaakt tussen de bodem, de vegetatie en de beschikbaarheid en de daarbij behorende concentratie in het poriewater. De mobiliteit van zware metalen en de opname in de vegetatie is klein en leidt niet tot onaanvaardbare risico's. Met de gemeten gehalten in het bodemvocht en het gewas zijn honderden jaren nodig voor een duidelijke verandering in het bodemgehalte.
- De effecten van een restverontreiniging zijn onderzocht met de bioassays worm en springstaart. Er zijn nog effecten meetbaar. Het nematodenbestand ontwikkeld zich verder in de richting van een normale populatie.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Op de proeflocatie Kreekraksluizen wordt al sinds 1989 baggerspecie biologisch gereinigd m.b.v. landfarming. Het onderzoek is gericht geweest op de afbraak van PAK en minerale olie en heeft geleid tot een benadering waarbij onderscheid wordt gemaakt in intensieve en extensieve landfarming (SC-DLO, 1997 a en b). Bij intensieve landfarming worden procesparameters min of meer geoptimaliseerd, waardoor biologisch beschikbare verontreinigingen worden afgebroken. Na afbraak van de beschikbare verontreinigingen wordt de desorptiesnelheid van de niet direct beschikbare fractie bepalend voor de snelheid van afbraak. Intensiveren heeft dan geen zin meer en afbraak vindt plaats zolang de omstandigheden voor de micro-organismen gunstig zijn (aërobie). Dit kan worden gerealiseerd in een extensieve landfarm, waar met minimale inspanning wordt gezorgd voor gunstige omstandigheden voor afbraak. Het onderzoek op Kreekraksluizen heeft laten zien dat in de intensieve fase het biologisch beschikbare deel afgebroken wordt en dat vervolgens de overige verontreinigingen langzaam worden afgebroken.

In 1989 werden technieken vooral beoordeeld op de mogelijkheid de verontreinigingsconcentratie te doen dalen en het kunnen bereiken van de streefwaarde. In de laatste jaren is meer aandacht ontstaan voor de risico's van de verontreinigende stoffen in de specie, die kunnen bestaan uit ecotoxicologische effecten en de verspreiding in het milieu. In 1997 en 1998 en 1999 is daarom de bestaande monitoring uitgebreid om meer inzicht te verkrijgen in de risico's (Harmsen et al., 2000a). In 2000 is onderzoek uitgevoerd naar de opname van zware metalen (Harmsen et al., 2000b). Aandacht is besteed aan het meten van en het zoeken naar onderlinge correlaties van:

- De gemeten biologische beschikbaarheid van PAK
- Afbraak van PAK en minerale olie
- Uitspoeling van PAK en minerale olie en zware metalen
- Effecten met bioassays

Op basis van de in 2000 beschikbare gegevens is een samenvattende rapportage gemaakt van het landfarmingsonderzoek op Kreekraksluizen (De Poorter et al., 2001). Deze rapportage pleit voor verdere uitwerking van een aantal zaken, die van belang zijn voor het op grote schaal toepassen van landfarming. Een aantal hiervan kunnen nader worden onderzocht op Kreekraksluizen, te weten:

- Onderzoek naar de biologische beschikbaarheid in relatie tot afbraak en risico's (verspreiding, toxiciteit, bioaccumulatie, inclusief vaststelling van kritische grenzen voor doorvergiftigingsrisico's);
- Evaluatie van de risico's van landfarming voor het terrestrische milieu, zowel op als rond een landfarmingslocatie;

- Onderzoek naar het effect van toepassen van bepaalde gewassen op de snelheid van bodemrijping en daarmee op de afbraaksnelheid van de verontreinigingen;
- Methodiek ontwikkeling voor de inschatting van afbraaksnelheden en afvlakkingsniveau's van de afbraakcurve op lange termijn.

1.2 Doelstellingen

Voor de monitoring in 2001 zijn de volgende doelstellingen geformuleerd:

- Vaststellen van het verloop van de PAK en minerale olieconcentratie in de verschillende velden en de omstandigheden voor biologische afbraak en plantengroei.
- De gemeten PAK- en minerale oliegehalten zullen worden ingevoerd in de bestaande dataset, waardoor het mogelijk wordt een beeld te krijgen van de doorgaande afbraak. Er zullen analoog aan het voorgaande onderzoek voldoende monsters worden genomen en geanalyseerd om een eventuele daling statistisch verantwoord te kunnen vaststellen. Resultaten zullen worden vergeleken met de biobeschikbaarheid gemeten met de Tenax-methode
- Vaststellen van de mate van begroeiing en het type, waarbij tevens de intensiteit van beworteling zal worden vastgesteld. De beworteling heeft een belangrijke functie bij het creëren van aërobie.
- Via profielkuilen vaststellen hoe de ontwikkeling is m.b.t. de rijping van de baggerspecie. Hiertoe worden visuele waarnemingen gedaan, de mate van rijping gemeten en de verdeling van vocht en lucht gevolgd. In het vocht zullen gehalten aan chloride en sulfaat worden gemeten om meer inzicht te verkrijgen in de uitspoeling van deze stoffen.
- Met betrekking tot risico's zullen bioassays worden uitgevoerd met regenwormen en springstaarten. De regenwormtoetsen zijn al eerder uitgevoerd en resultaten kunnen hier mee worden vergeleken. Een nieuwe toets is de springstaarttoets. Deze beide toetsen dienen ter vervanging van de in het verleden gebruikte toetsen met aquatische organismen.
- De biologische ontwikkeling van de bodem wordt evenals in 1999 vastgesteld door tellingen van nematoden
- In het onderzoek op Kreekraksluizen is tot nu toe weinig aandacht besteed aan zware metalen. Voor het inschatten van risico's is het echter van belang over gegevens te beschikken. Van belang is de beschikbaarheid van de zware metalen in relatie tot het totaalgehalte en tot de bodemeigenschappen en de opname door gewassen. Met dit laatste wordt de natuurlijke vegetatie op de velden bedoeld. Beschikbaarheid en opname zullen worden vastgesteld.

De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in deze rapportage, die primaair is bedoeld als een weergave van de monitoring Een eerste interpretatie heeft al plaatsgevonden, waarbij ook gebruik is gemaakt van gegevens uit voorgaande jaren. Verdere uitwerking zal plaatsvinden in enkele Engelstalige publicaties.

Deze rapportage is kritisch becommentarieerd door L. Osté, M. Ferdinandy en P. den Besten van AKWA/RIZA. Op 23 januari zijn de resultaten besproken in een Klankbordgroep 'Landfarming' bij RIZA in Lelystad.

2 Materiaal en methoden

Het onderzoek heeft plaatsgevonden met de species aanwezig op de locatie Kreekraksluizen. Hier liggen species afkomstig uit de Geulhaven (Rotterdam), de haven van Zierikzee, de Petroleumhaven (Amsterdam) en de haven van Wemeldinge. De species uit de Geulhaven en Zierikzee worden al sinds 1989 gelandfarmd en zijn al gedurende een aantal jaren in de extensieve fase. De Petroleumhaven- en Wemeldingespecie worden korter behandeld en zitten in de overgang van de intensieve vorm van landfarmen naar de extensieve vorm. Bij deze species wordt onderscheid gemaakt in een bewerkt en een niet bewerkt veld. De bewerkte velden zijn in de eerste jaren intensief bewerkt tot er voldoende rijping was verkregen. Hierna is er vegetatie opgekomen. In de niet bewerkte velden is spontaan vegetatie opgekomen. In deze velden is onderscheid gemaakt in een vergaand ontwaterde en gerijpte bovenlaag en een minder gerijpte onderlaag. In alle velden zijn begroeiing, beworteling en structuuraspecten visueel beoordeeld en heeft bemonstering plaats gevonden op 22 september 2001. Qua stoffen heeft het onderzoek zich beperkt tot PAK, minerale olie, zware metalen, chloride en sulfaat. Er zijn geen metingen verricht aan PCB's. Dit laatste blijft mogelijk omdat de velden nog blijven liggen.

2.1 Veldwaarnemingen en structuurontwikkeling

Als eerste zijn veldwaarnemingen gedaan m.b.t. natuurlijke begroeiing. In de gegraven profielkuilen is de bewortelingsdiepte van de op de verschillende velden groeiende planten gemeten. Ook is het bedekkingspercentage geschat, en zijn de planten gedetermineerd. In de profielkuilen in de velden met onbewerkte Petroleumhavenspecie, onbewerkte Wemeldingespecie, Geulhavenspecie en Zierikzeespecie zijn per 10 cm Kopecki-ringen gestoken. Van de specie in deze ringen is het drogestofgehalte, het totaal poriënvolume, het watergevulde poriënvolume en het gasgevulde poriënvolume bepaald. In de profielkuilen, maar ook tijdens andere bemonsteringen is de structuur van de grond visueel beoordeeld.
In de gegraven profielkuilen zijn per 10 cm kluitjes van de specie verzameld waarmee de rijpheidstests volgens Pons en Zonneveld (1965) zijn uitgevoerd. Daarbij worden de kluitjes 1 week op een pF-bak op +3 cm waterhoogte gezet, en 1 week op –3 cm waterkolom. Het water dat na 1 week nog door de kluitjes wordt vastgehouden is naast het organischstofgehalte en het lutumgehalte een maat voor de rijping van het kluitje. Deze rijpheid wordt weergegeven als rijpingsgraad.

2.2 Chloride en sulfaat

Chloride is gemeten voor vaststelling van de uitspoeling van het oorspronkelijk aanwezige zout. Sulfaat is een kritische parameter bij hergebruik. Bij zoute species is

het als zout aanwezig, maar wordt tijdens de rijping ook gevormd uit sulfiden aanwezig in de anaërobe specie.

Van de alle species en beide varianten is het chloridegehalte en het sulfaatgehalte van het bodemvocht bepaald. Voor deze bepalingen is per diepte van een speciemonster het vochtgehalte bepaald. Na deze bepaling is het monster 12 uur geschud met een water (10 g grond met 25 ml water). Hierin zijn de chloride- (m.b.v. flow injectie apparatuur)en sulfaatgehalten (m.b.v. ICP-AES) bepaald. Uit de vochtgehalten van de monsters en de toegevoegde hoeveelheid water voor de extractie zijn de gehalten in de specie en het poriënwater berekend.

2.3 PAK en minerale olie

Per veld zijn 5 monster worden genomen voor de analyse van PAK, minerale olie, organische stof (gloeiverlies) en droge stof. Dit aantal is gebaseerd op voorgaande bemonsteringen en is voldoende voor een juiste betrouwbaarheid. In de niet bewerkte velden met Petroleumhaven en Wemeldingespecie is onderscheid gemaakt tussen de onder- en bovenlaag. Oorspronkelijk konden hiermee de gerijpte bovenlaag en niet gerijpte onderlaag worden onderscheiden. In 2001 was sprake van volledige rijping (zie 3.2). Voor de bovenlaag zijn de bovenste 50 cm bemonsterd en voor de onderlaag de onderste 10 cm. Deze laag is het langst anaëroob gebleven. PAK en minerale olie worden gemeten volgens NEN 5771 en NEN 5731, met dien verstande dat de versie wordt gebruikt die bij de start van het onderzoek bestond.

2.4 Metalen, bodem / plant / vocht

Het gewas is op alle 6 velden bemonsterd op stukken van 0,25 m^2. De totale hoeveelheid is gedroogd en de opbrengst is bepaald. Na vermalen is per veld een representatief monster genomen voor de analyse van zware metalen. Van de bemonsterde locaties is per veld een representatief grondmonster samengesteld waarin ook de zware metalen zijn gemeten (koningswater). Het opgeloste deel van de zware metalen is benaderd met een extractie met 0,002 M $Ca(NO_3)_2$. In het drainwater van de velden is tevens het gehalte aan zware metalen gemeten. De metaalmetingen zijn uitgevoerd met de ICP-AES. Met uitzondering van de meting van kwik, waarvoor de AAS cold vapor techniek is gebruikt.

2.5 Tenax desorptietest

Deze metingen sluiten aan op de in 1997 en 1999 uitgevoerde metingen. De meting wordt evenals in 1999 beperkt tot de direct beschikbare fractie (6 uur schudden).

2.6 Effecten

Dit maal zijn geen aquatische bioassys uitgevoerd, maar is volledig worden overgestapt naar terrestrische toetsen.

Chronisch bioassay regenwormen (Lumbricus rubellus).
Effecten op overleving, reproductie en groei conform de methodiek van eerder uitgevoerde bioassays in 1999 (afgeleid van ISO 11268-2 richtlijn, 1998). Aangezien de bijdrage van overgebleven gronddeeltjes in de PAK metingen toen 56 tot 120% bedroeg, zijn geen accumulatiemetingen uitgevoerd.

Chronisch bioassay springstaarten (Folsomia candida)
Effecten op overleving en aantallen juvenielen na 4 weken. Methodiek is afgeleid van ISO 11267 richtlijn. Deze werkzaamheden zijn uitbesteed aan AquaSense.
Nematoden
In 100 g grond (uitgevoerd in 3-voud) zijn nematoden geteld en is onderscheid gemaakt tussen de verschillende soorten.

2.7 Samenvatting van de verrichte metingen

De uitgevoerde metingen en de aantallen monsters per specie zijn samengevat in tabel 1.

Tabel 1 Nadere specificatie van aantallen monsters en analyses per specie

	Zierikzee	Geulhaven	Petroleumhaven			Wemeldinge		
			Top	onder	bewerkt	top	onder	bewerkt
Cl, SO_4 (diepte profiel, elke 10 cm)	8	8	4	4	8	4	4	8
OPOD	5	5	5	5	5	5	5	5
Metalen (AR)	2x3*	2x3*	3	3	3	3	3	3
Metalen ($Ca(NO_3)_2$ en plant	1	1	1	-	1	1	-	1
Tenax	3	3	3	3	3	3	3	3
Effecten**	1	1	1	1	1	1	1	1
Regenworm								
Springstaarten								
Nematoden								

* Aparte meting in de bovenste en onderste laag. De onderlaag zou verhoging kunnen bevatten door uitspoeling.
** monsters zijn in 3- of 4-voud getest.

3 Resultaten en discussie

3.1 Veldwaarnemingen

3.1.1 Weersomstandigheden

De bemonstering op de Kreekrak is uitgevoerd in september 2001. Het weer in de maanden voorafgaand aan de bemonstering is weergegeven in tabel 2. De droge warme zomer werd gevolgd door een natte septembermaand.

Tabel 2 Het weer op het KNMI meetstation te Vlissingen in 2001en de meerjarig gemiddelde waarden (normaal)

maand	Beschrijving	Neerslag in mm		Gemiddelde temp		Uren zon	
		2001	normaal	2001	normaal	2001	normaal
Mei	Zeer warm, droog en zonnig	26.7	49.3	14.0	12.0	271.5	201.6
juni	Droog , normale temperatuur,zonnig	59.2	74.7	15.6	14.9	235.0	204.4
juli	Zeer warm, zonnig , normale neerslag	55.2	66.4	19.1	17.2	222.3	201.1
Aug	Zeer warm, vrij zonnig, nat	79.2	66.7	19.1	17.3	230.5	193.7
sept	Zeer nat, koel en somber	210.8	69.9	14.6	15.4	112.6	132.8

3.1.2 Waarnemingen van de vegetatie

Van de vegetatie zijn bedekkingspercentage en bewortelingsdiepte vastgesteld en zijn de planten gedetermineerd (tabel 3). De variatie in de plantensoorten was duidelijk kleiner dan in het verleden (zie foto 1 t/m 4).

Tabel 3 Begroeiing en beworteling op de velden

Veld	*jaar*	*Bedek-kings-graad (%)*	*Bewortelingsdiepte (cm-mv)*		*Planten in volgorde van aflopend aantal*
			Intensief	Totale diepte	
Petroleumhaven bewerkt	1999	100	40	80	duinriet, distel, Jacobs kruiskruid, en kamille.
	2001	100	40	80	duinriet, distel
Petroleumhaven onbewerkt	1999	100	60	90	duinriet, riet, Jacobs kruiskruid en brandnetel.
	2001	100	60	90	duinriet (ca 95 %)
Wemeldinge bewerkt	1999	100	20	40	duinriet , distel, vlier.
	2001	100	20	40	Duinriet, distel, vlier
Wemeldinge onbewerkt	1999	100	20	50	Duinriet, distel, riet en Jacobs kruiskruid.
	2001	100	20	50	duinriet, distel, riet en vlier
Geulhaven	1999	100	30	80	gras, distel, jacob's kruiskruid.
	2001	100	30	80	fijn gras, distel
Zierikzee	1999	100	10	50	fijn gras, distel, zuring en brandnetel.
	2001	100	20	50	fijn gras, distel, zuring

Op de jongere species was duinriet massaal aanwezig. Duinriet is een pionier die graag groeit op ontwikkelende bodems waarin nitraat beschikbaar komt. Dit duinriet heeft de andere planten verdrongen. Op Geulhaven en Zierikzee kwam vooral fijn gras voor dat kort was afgevreten door de konijnen.

> *Duinriet (Calamagrostis epigejos) lijkt op riet maar is eigenlijk een gras. Het komt algemeen voor in de duinen. Het heeft een voorkeur voor kalkrijke duinen boven kalkarme duinen. Dit komt omdat kalk er voor zorgt dat de humusafbraak sneller gaat waardoor er snel stikstof vrij komt. Duinriet groeit erg goed op deze stikstofrijke gronden. Door luchtvervuiling komt er steeds meer stikstof in de bodem. Duinriet groeit hierdoor op veel meer plekken dan vroeger. Het kan daardoor een bedreiging vormen voor andere planten in de duinen.*

3.1.3 Structuur

Petroleumhaven onbewerkt
De structuur van de specie op het onbehandelde Petroleumhavenveld is in de afgelopen twee jaar nog maar weinig veranderd. Tot op de drainlaag bestaat het profiel uit een gescheurde goed gestructureerde bodem zonder anaërobe gedeelten.

Petroleumhaven bewerkt
De structuur van de specie van het bewerkte Petroleumhavenveld verandert niet veel meer. Tot op de drainagelaag is het een goed gestructureerde grond zonder anaërobe gedeelten.

Wemeldinge bewerkt
De specie van het bewerkte Wemeldingeveld bestaat tot op de drainagelaag uit fijn aëroob zand met een vrij vaste structuur. Het is daarom niet ondenkbaar dat na een periode met een groot neerslagoverschot de kwaliteit alsnog achteruit kan gaan, waardoor de diepere lagen weer (deels) anaëroob kunnen worden.

Wemeldinge onbewerkt
De onbewerkte Wemeldingespecie was in september 2001 geheel aëroob geworden. In de onderste 10 cm was hier en daar nog een anaëroob kluitje te zien. Het blijft echter een zeer compacte zandgrond met weinig structuur.

Geulhaven
De Geulhavenspecie heeft zich ontwikkeld tot een mooi gestructureerde bodem tot het drainzand toe.

Zierikzee
De Zierikzeespecie was bovenin mooi los en kruimelig. Naar onderen komen er steeds meer harde kluiten voor. Onderin vlak boven het drainzand komen hier en daar nog anaërobe kluitjes voor en is de bodem ook erg nat. Dit zal nu nog geen grote invloed hebben op de mogelijkheden voor afbraak van PAK en minerale olie.

Onder extreem natte omstandigheden kan tijdelijk meer anaërobe situatie worden verkregen.



Foto 1. Niet bewerkt Petroleumhavenveld in september 2001



Foto 2. Bewerkt Wemeldingeveld in september 2001



Foto 3 Geulhavenveld in september 2001



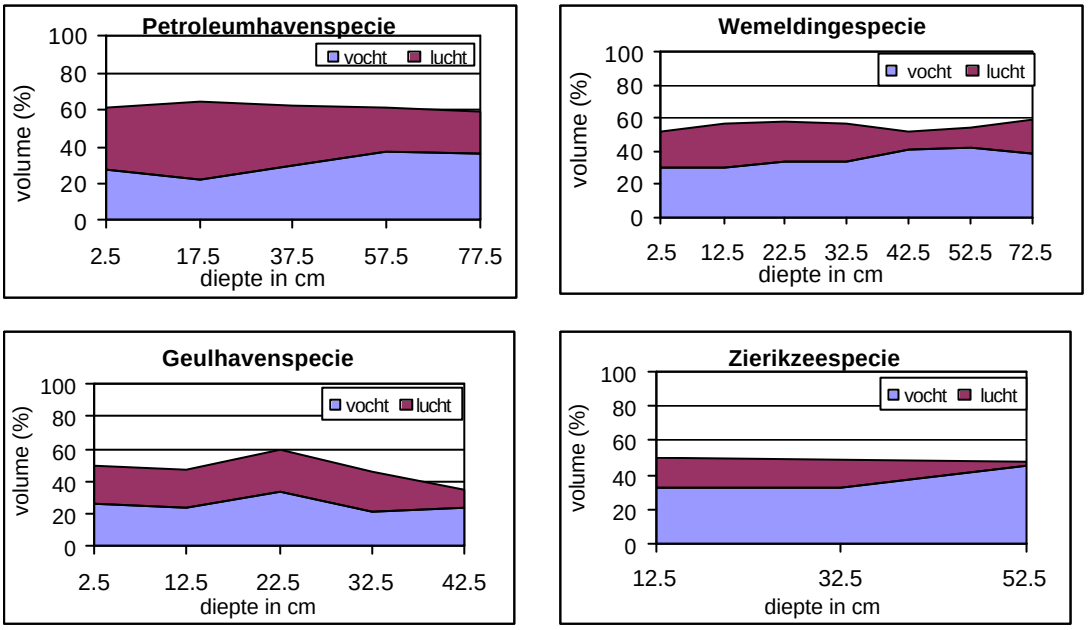
Foto 4 Zierikzeeveld in september 2001

3.2 Fysische metingen

3.2.1 Verdeling van de vaste delen, watergevulde en gasgevulde poriën over het profiel

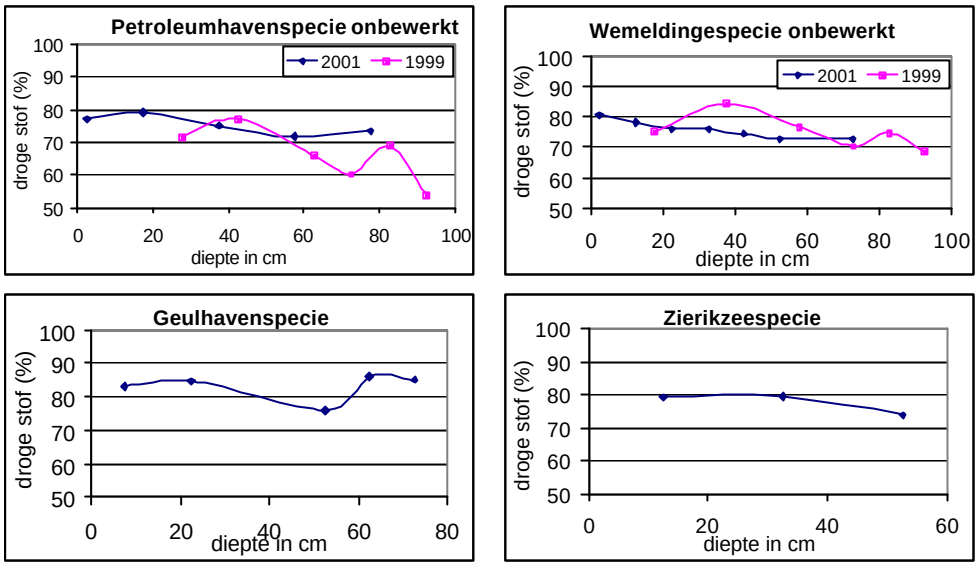
Het via Kopecki-ringen verkregen drogestofgehalte, totaal poriënvolume, watergevulde poriënvolume en het gasgevulde poriënvolume is weergegeven in figuur 1. Sinds 1999 zijn het gasgevulde poriënvolume in de onbewerkte Petroleumhaven- en Wemeldingespecie voldoende groot gebleven. Zuurstof is over de volle diepte aanwezig.

Bij deze monitoringsronde zijn ook Geulhaven en Zierikzee meegenomen. Deze species liggen er het langst. Uit de vegetatiegegevens blijkt dat de beworteling in de Zierikzeespecie in vergelijking tot de andere species oppervlakkig is. Dit komt ook tot uidrukking in het gasgevulde poriënvolume en aanwezigheid van anaërobe kluitjes (zie ook 3.1.3).



Figuur 1 Verdeling van vocht, gas en vaste delen van de onbewerkte Petroleumhaven en Wemeldingespecie in september 2001

Het percentage droge stof is na de zomer evenals in 1999 hoog, maar nu over de volledig bemonsterde diepte (figuur 2). De regen in september 2001 heeft niet gezorgd voor een hoger vochtgehalte. De gronden waren zodanig droog geworden dat het water als het ware langs de gronddeeltjes stroomde zonder dat dit zorgde voor een verhoging van het vochtgehalte (zie ook uitspoeling van chloride in 3.3). Hiervoor zal meer tijd nodig zijn.



Figuur 2. Drogestofgehalteprofielen van de species in september 2001

3.2.2 Rijping van de specie.

De betekenis van de volgens Pons en Zonneveld (1965) gemeten rijpingsgraad is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Verklaring van de waarde van de rijpingsgraad

rijpingsgraad	*Classificatie*	*Omschrijving*
<0,7	Gerijpt	- Kleeft niet aan handen, niet kneedbaar
0,7-1,0	Vrijwel gerijpt	- Vrij stevig, kleeft een beetje, niet makkelijk kneedbaar
1,0-1,4	Half gerijpt	- Redelijk zacht, kleeft, makkelijk kneedbaar
1,4-2,0	Vrijwel ongerijpt	- Zacht, kleeft erg, zeer makkelijk kneedbaar
>2,0	Ongerijpt	- Zeer slap, bijna vloeibare modder

De waarden die zijn gevonden van de verschillende species zijn weergeven in tabel 5. Uit deze gegevens van de rijpingsmetingen blijkt dat de onbewerkte Petroleumhavenspecie als vrijwel gerijpt tot half gerijpt geclassificeerd moet worden. De onbewerkte Wemeldingespecie is vrijwel gerijpt tot half gerijpt. De bewerkte Petroleumhaven en Wemeldingespecie zijn volledig tot vrijwel gerijpt. De Geulhavenspecie en de Zierikzeespecie zijn nu gerijpt tot vrijwel gerijpt. Het valt op dat alle rijpingswaarden een fractie hoger zijn dan in 1999. Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat voor de rijpingsmetingen kluitjes uit het profiel moeten worden gezocht. Naarmate de specie verder rijpt blijven alleen de allerslechtste plekken over waar nog kluitjes voorkomen. De waarden in tabel 5 zijn dus representatief voor de slechtste plekken. De rest van de specie is verder gerijpt. Op basis van deze waarnemingen en de veldwaarnemingen kan worden geconcludeerd dat de species nu over de gehele diepte gerijpt zijn.

Dit betekent niet dat nu in alle species sprake is van een optimale structuur. Met name in de Wemeldinge specie is er een zwakke cohesie tussen de afzonderlijke bodemdeeltjes, waardoor deze grond makkelijk kan gaan verdichten.

Tabel 5. De gemeten waarden voor de rijpingsgraad van de verschillende species in september 2001

	PHO	*WDO*	*GH*	*ZZ*	*PHB*	*WDB*
diepte in cm						
0-10	1.22	0.86	0.55	0.86	1.16	0.78
10-20	1.15	1.68	0.90	0.76	0.91	0.53
20-30	0.80	0.76	1.00	0.59	0.78	0.51
30-40	0.91	1.27	0.64	0.77	0.87	0.65
40-50	0.91	1.01	0.84		0.85	0.39
50-60	0.81	1.08	1.04		0.97	0.42
60-70	0.91	1.01			0.81	0.40
70-80	0.90				0.74	0.73

3.3 Chloride- en sulfaatgehalten van de species

De resultaten van de metingen van het chloride en sulfaatgehalte in de niet bewerkte Petroleumhaven- en Wemeldingespecie staan weergegeven in figuur 3 en 4, hierbij zijn ook de gehalten weergegeven van dezelfde specie in voorgaande jaren. Deze landfarms zijn weergegeven, omdat hierin de minste verstoring van het profiel heeft plaatsgevonden. Om de resultaten te kunnen vergelijken zijn ze uitgedrukt in mg/kg d.s. Hierdoor zijn ze onafhankelijk geworden van de mate van uitdroging van de species in de zomer.

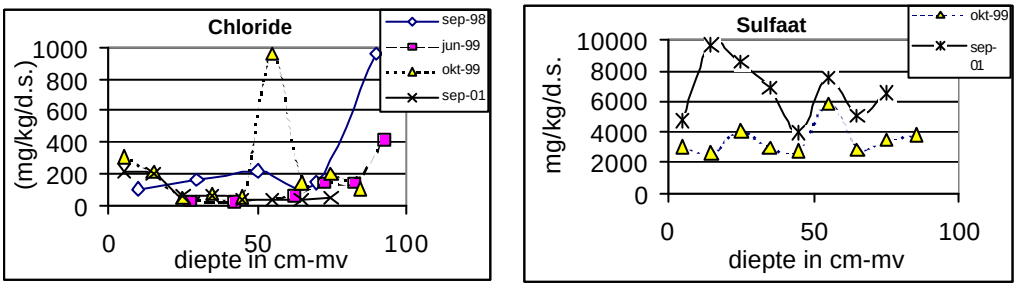
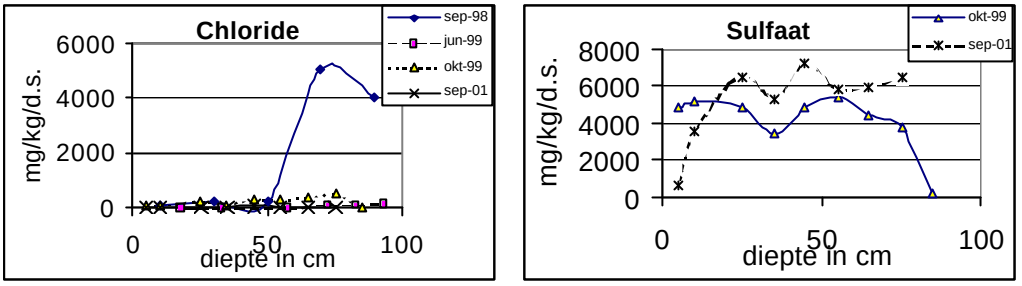


Fig 3. Petroleumhaven onbewerkt. Chloride- en sulfaatgehalten in mg/kg d.s. op verschillende diepten en op verschillende tijdstippen



Figuur 4. Wemeldinge onbewerkt. Chloride- en sulfaatgehalten in mg/kg d.s. op verschillende diepten en op verschillende tijdstippen

In de beide onbewerkte species is het chloride nu volledig uitgespoeld. Er zijn geen verhoogde gehalten meer waargenomen. Het sulfaatgehalte is in beide species zeer hoog. Ook op grotere diepte, waar in 1999 nog sprake was van een zekere anaërobie wordt nu een hoog sulfaatgehalte aangetroffen. Al dit sulfaat zal nog moeten uitlogen. In tabel 6 is weergegeven wat de gehalten in het poriewater waren in de verschillende landfarms uitgaande van een volledige oplosbaarheid van de zouten. Dit is juist voor chloride, maar de oplosbaarheid van sulfaat wordt in deze specie bepaald door het oplosbaarheidsproduct van calciumsulfaat ($=6.1 \cdot 10^{-5}$). Het weergegeven sulfaatgehalte is daarom meer een potentieel oplosbaar gehalte. Dit potentiele oplosbare gehalte kan zelfs nog hoger zijn omdat tijdens het schudden met water (zie 2.2) het oplosbaarheidsproduct kan zijn overschreden. Dit is niet nader onderzocht.

De gehalten in het drainwater (tabel 7) geven de mate van uitloging tijdens de monstername weer. De drains van de beide Petroleumhaven- en van de beide Wemeldinge landfarms zijn onderling verbonden. Het weergegeven gehalte is dus een gemiddelde voor beide species.

Het chloride gehalte is nu overal laag. In enkele monsters wordt een licht verhoogd chloridegehalte waargenomen, wat kan zijn veroorzaakt door de verdamping (indikking). Het chloridegehalte in het drainwater (tabel 7) is iets lager dan in de specie, hetgeen kan zijn veroorzaakt door preferente stroombanen in de specie. Dit laatste is ook waargenomen bij de monstername. De drains liepen, terwijl de ondergrond nog zeer droog was.

Het sulfaatgehalte in de Petroleumhaven- en Wemeldingespecies is nog hoog In deze species is zeer veel sulfaat gevormd uit aanwezige sulfiden. Een extra verhoging is veroorzaakt door toevoeging van gips bij de start van het experiment. Dit gips was toegevoegd met als doel de structuur tijdens het ontwateren versneld te doen verbeteren (verbetering doorlatendheid). Het sulfaat gehalte in het poriewater van de Geulhaven- en Zierikzeespecie is in 2001 laag en vergelijkbaar met de concentratie in het drainwater (tabel 7). Sulfaat uit deze species is nu vrijwel volledig uitgeloogd. De hoeveelheid sulfaat is niet eerder gemeten, maar het is aannemelijk dat ook in deze species sulfaat is gevormd. De resultaten van Geulhaven en Zierikzee laten zien dat op de lange duur de uitloging van sulfaat beperkt wordt ook zal worden voldaan aan de criteria uit het Bouwstoffenbesluit.

Tabel 6. Chloride- en sulfaatgehalten in het poriewater van de onderzochte species. Het chloride gehalte is de werkelijke gehalte en voor sulfaat is het potentieel oplosbare gehalte weergegeven.

Diepte (cm-mv)	*PH bewerkt*		*PH onbewerkt*		*WD bewerkt*	
	Cl- (mg/l)	SO4 (mg/l)	Cl- (mg/l)	SO4 (mg/l)	Cl- (mg/l)	SO4 (mg/l)
0-10	27	308	135	2923	26	118
10-20	41	6155	132	6259	28	250
20-30	116	6489	40	5864	39	2814
30-40	47	7048	48	5048	38	2385
40-50	53	7000	40	3698	35	6092
50-60	41	7114	31	5578	50	5596
60-70	37	6747	33	4394	40	5530
70-80	131	8059	39	4866	36	6057
	WD onbewerkt		GH		ZZ	
0-10	32	435	532	37	43	29
10-20	35	2563	58	100	46	64
20-30	43	4552	171	95	34	91
30-40	52	4514	38	86	36	174
40-50	103	5286	59	46	38	88
50-60	27	4712	114	83		
60-70	30	4948				
70-80	29	5122				

De calcium- en sulfaatgehalten in de drains van Petroleumhaven en Wemeldinge liggen iets onder het oplosbaarheidsproduct van calciumsulfaat (PH $1.9 \cdot 10^{-5}$ en WM $2.9 \cdot 10^{-5}$, oplosbaarheidsproduct $6.1 \cdot 10^{-5}$). Dit is in overeenstemming met het verlaagde chloridegehalte in de drains wat is toegeschreven aan preferente stroombanen. Het oplosbaarheidproduct legt in de onderzochte kalkrijke species een maximum op aan de uitgespoelde hoeveelheid. Als wordt uitgegaan van een sulfaatgehalte in het drainwater van 300 mg/l en een gehalte in een 1 meterdikke specie laag van 6000 mg/kg d.s. dan duurt het bij een neerslagoverschot van 300 mm 100 jaar voordat al het sulfaat is verdwenen. Dit is aanzienlijk meer dan de 10 jaar die nodig waren bij de Geulhaven en Zierikzee specie. Uit tabel 6 blijkt dat sulfaat in de Petroleum- en Wemeldingespecie is uitgeloogd uit de bovenste 10- 20 cm. Dit sulfaat kan, gezien de wijze van inrichting van de landfarm met een sloot in het midden, ook oppervlakkig zijn afgevoerd.

Tabel 7. Chloride- en sufaat- en calciumgehalten in het drainwater van de onderzochte species.

	Chloride mg/l	*Sulfaat mg/l*	*Calcium mg/l*
Petroleumhaven	26	245	292
Wemeldinge	30	298	356
Geulhaven	15	43	124
Zierikzee	17	98	156

Bij de interpretatie van de resultaten moet rekening worden gehouden met het feit dat de experimenten oorspronkelijk niet zijn opgezet om de uitloging vast te stellen. Geulhaven en Zierikzeespecie hebben de eerste 3 jaar in een laag van ca 20 cm op de landfarm gelegen, waardoor de uitloging van sulfaat sneller zal zijn gegaan. Bij

Petroleumhaven- en Wemeldingespecie is bij de start van het onderzoek zelfs calciumsulfaat toegevoegd, omdat toen nog werd gedacht dat dit de doorlatendheid voor water zou verbeteren. Ondanks deze onzekerheden kan wel worden geconcludeerd dat in een landfarm grote hoeveelheden sulfaat moeten worden afgevoerd. Onder aërobe omstandigheden wordt er snel sulfaat gevormd vanuit sulfiden (Harmsen et al., 2001). Pyriet is als kristal stabieler dan het in waterbodem als eerste gevormde amorfe ijzersulfide. Onder biologisch actieve aërobe condities oxideert dit kristal ook binnen enkele weken (Ritzema, 2002)

Als de specie, tijdens het vormen van het sulfaat uit sulfiden, wordt onderzocht met een uitloogtoets en getoetst aan het bouwstoffenbesluit, dan is de kans groot dat niet wordt voldaan aan de criteria door de grote hoeveelheid potentieel oplosbaar sulfaat. De gevonden uitloging zal afhankelijk zijn van het tijdstip van de toets en de wijze van uitvoering. Naarmate de specie anaërober is zal minder sulfaatuitloging worden vastgesteld. In een optimale landfarm (aëroob) zal de uitspoeling maximaal zijn. Al het gevormde sulfaat zal op termijn echter uitlogen. Voor de werkelijke belasting van de omgeving met sulfaat moet rekening worden gehouden met een sulfaatgehalte in het drainwater wat wordt bepaald door het oplosbaarheidproduct van calciumsulfaat. In de onderzochte kalkrijke specie zal het gevormde sulfaat slechts langzaam uitlogen.

3.4 Afbraak van PAK

De meetgegevens van de PAK van 2001 zijn weergegeven in aanhangsel 1. Voor alle species lijkt nu een stabilisatie op te treden die nog steeds past in de dalende trend over de gehele periode. De gehalten uitgedrukt als som PAK zijn samengevat in tabel 8. Voor de verschillende behandelingen van de Wemeldingespecie zijn de verschillen niet significant. Het gehalte in de bewerkte Petroleumhavenspecie bij deze monitoring is net significant lager dan in de bovenlaag van de niet bewerktespecie. Worden voorgaande monitoringen er bij betrokken, dan geldt ook voor de Petroleumhavenspecie dat alle behandelingen hebben geleid tot eenzelfde eindgehalte. In deze tabel zijn tevens minerale oliegehalten weergegeven. De afbraak van minerale olie wordt verder weergegeven in paragraaf 3.5.

Tabel 8. PAK-gehalten in de verschillende species (PH uitgedrukt in 9 van Staring en overige species 10 van VROM)

	Aantal waarn.	*Som PAK*		*Minerale olie*	
		gem	std	gem	std
PH bewerkt	5	20.3	3.4	1990	137
PH onbew. Boven	5	31.6	6.8	1760	345
PH onbew onder	5	25.3	4.9	1430	198
WD bewerkt	5	32.5	12	576	52
WD onbew. Boven	5	29.3	4.6	628	45
WD onbew. Onder	4	26.0	9.5	699	177
GH	4	1.96	0.30	84	20
ZZ	5	16.2	1.3	130	17

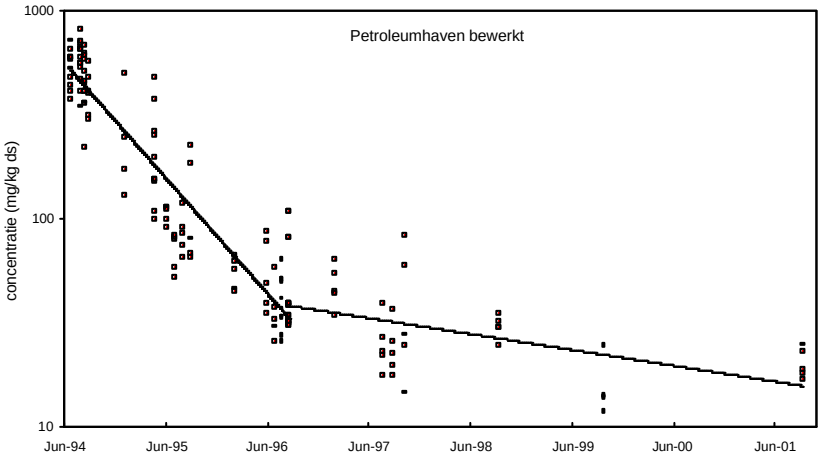
Er is nu zodanig lang gemeten dat ook in de Petroleumhaven- en Wemeldingespecie onderscheid gemaakt kan worden in een snel afbrekende fractie en een langzaam afbrekende fractie. Dit soort curven kan worden gefit met het tweecomponenten-model, wat ook gebruikt kan worden voor het beschrijven van de desorptie. Dit eerste orde model geeft een wiskundige weergave van het proces en bestaat uit twee eerste orde vergelijkingen. Aan de fracties moet geen fysische betekenis worden toegekend in die zin dat de fracties direct gekoppeld kunnen worden aan organische stof of roet. Voor de desorptie kan de langzaam desorberende fractie nog verder opgedeeld worden in een langzaam en zeer langzaam desorberende fractie zodat een drie fasen kinetiekmodel ontstaat. De zeer langzame fractie is ook onderkend door Ten Hulcher et al. (1999) en Cornelissen et al. (2000). Belangrijk voor deze rapportage zijn de verkregen snelheidscoëfficiënten voor afbraak in een landfarm.

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{snel} \cdot e^{-k_{snel} \cdot t} + F_{langzaam} \cdot e^{-k_{langzaam} t} + F_{zeer\ langzaam} \cdot e^{-k_{zeerlangzaam} t} \quad (1)$$

met:

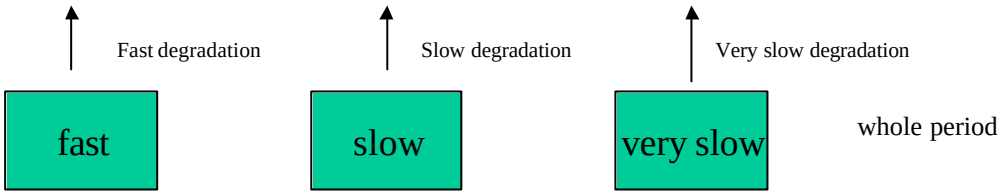
S_t	*gesorbeerde hoeveelheid PAK op tijdstip t (mg/kg d.s.)*
S_0	*gesorbeerde hoeveelheid PAK op tijdstip 0 (mg/kg d.s.)*
F_{snel}	*fractie snel afbrekend/desorberende PAK op tijdstip 0 (-)*
$F_{langzaam}$	*fractie langzaam afbrekende/desorberende PAK op tijdstip 0 (-)*
$F_{zeer\ langzaam}$	*fractie zeer langzaam afbrekende/desorberende PAK op tijdstip 0 (-)*
k_{snel}	*snelheidsconstante van de snelle afbraak/desorptie (jaar^{-1})*
k_{snel}	*snelheidsconstante van de snelle afbraak/desorptie (jaar^{-1})*
$k_{langzaam}$	*snelheidsconstante van de zeer langzame afbraak/desorptie (jaar^{-1})*
t	*tijd (jaar)*

Bij deze beschrijving van de afbraak zijn rechte lijnen zichtbaar als de gehalten semi-logaritmisch worden uitgezet tegen de tijd. In figuur 5 is dit als voorbeeld gedaan voor de afbraak van de som PAK in de bewerkte Petroleumhavenspecie. Er kan onderscheid worden gemaakt in een snelle en langzame afbraak.



Figuur 5. Afbraak van PAK in de bewerkte Petroleumhavenspecie. De punten zijn gefit met twee exponentiele curves.

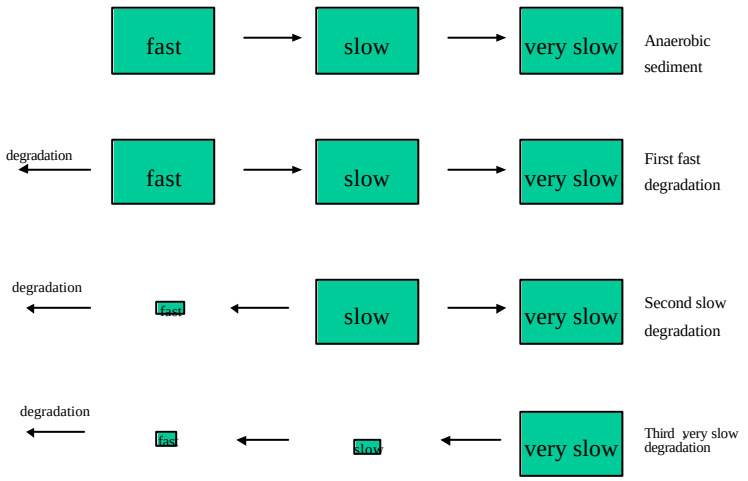
Formule (1) kan worden toegepast als alles wat desorbeert direct wordt weggenomen en PAK niet opnieuw adsorbeert. Dit is correct bij toepassing van slurrysystemen zoals een bioreactor of toegepast bij de uitvoering van de Tenax-toets. In figuur 6 is dit weergegeven middels fluxen van PAK.



PAH-flux multcompartment model

Figuur 6 Fluxen van PAK Bij afbraak of desorptie in het multicompartiment model

In een landfarm is echter sprake van een andere situatie. Zeker in het begin van de landfarm worden de PAK die desorberen niet altijd afgebroken. De afwezigheid van zuurstof kan dan limiterend werken. De PAK zal dan weer opnieuw adsorberen. Gezien de tijdschaal van het landfarmingexperiment is het aannemelijk dat aging zorgt voor een verschuiving tussen de verschillende fracties. Zolang de snelle fractie niet sterk is afgenomen zal er nog steeds verschuiving plaats vinden van snel naar langzaam. Hetzelfde geldt voor de langzame en zeer langzame fractie. In figuur 7 is weergegeven hoe de fluxen van PAK globaal plaats vinden in de verschillende fasen van landfarming. Bovendien is de organische stof matrix niet constant. Vooral tijdens de eerste jaren verandert de organische stof qua hoeveelheid en qua samenstelling.



PAH-flux in the differentphases of landfarming

Figuur 7. Fluxen van PAK in de diverse fasen bij landfarming

Gezien het bovenstaande zijn de afbraakresultaten niet gefit met een multicompartimentmodel. De te onderscheiden rechte lijnen in de afbraakcurve (semilogaritmisch uitgezet) zijn gefit met afzonderlijke exponentiele curven (Excel). De gevonden waarden zijn getransformeerd naar een natuurlijke logaritme. Alle zo verkregen afbraakcoëfficiënten zijn weergegeven in tabel 11. De weergegeven afbraakcoëfficiënten gelden dus voor de gefitte periode. Momenteel wordt nagegaan of voorgaande aannamen terecht zijn.

3.4.1 Petroleumhaven

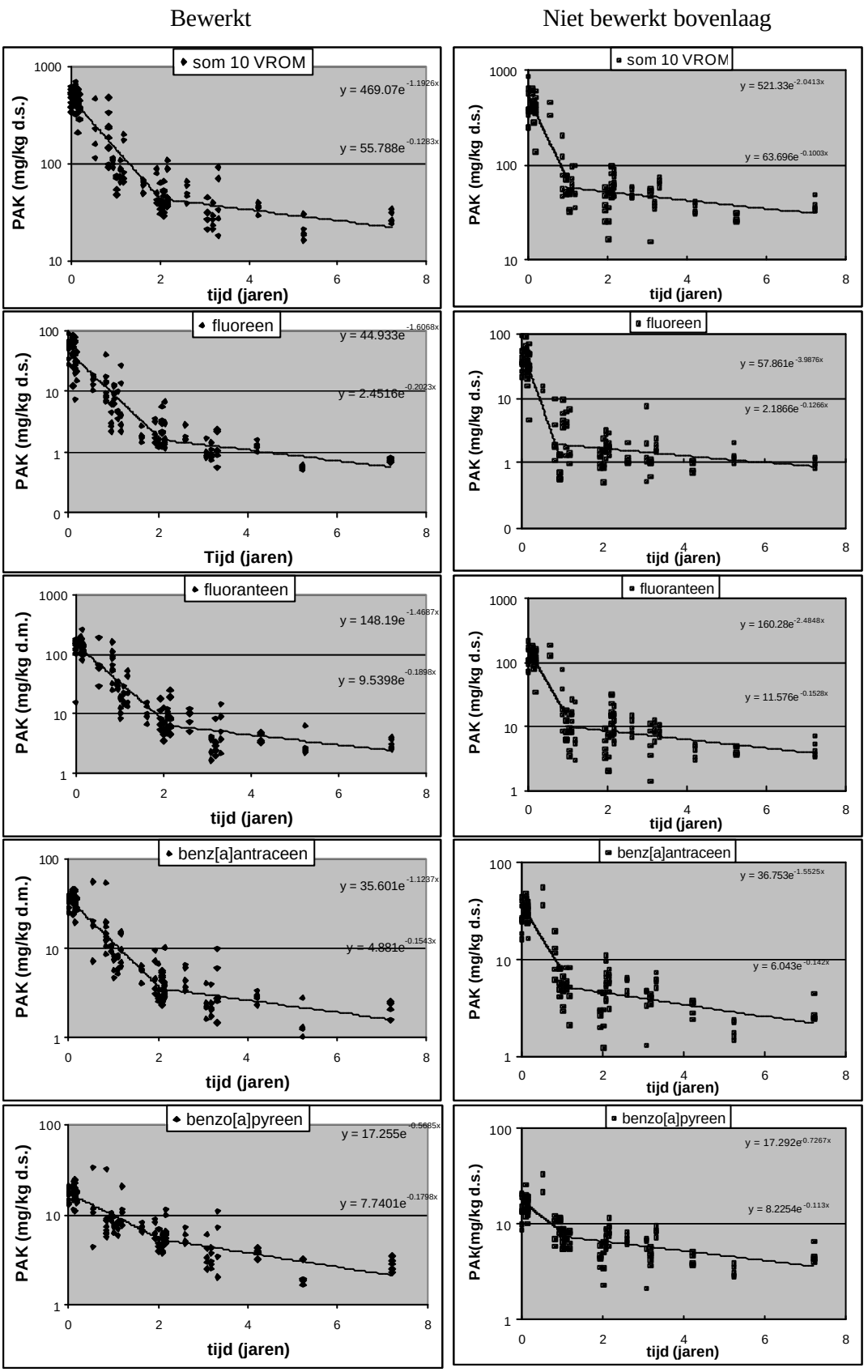
Zowel in de bewerkte Petroleumhavenspecie als in de bovenlaag van de niet bewerkte Petroleumhavenspecie wordt een vergelijkbaar beeld verkregen. Voor de som PAK, maar ook voor de individuele PAK kunnen een snelle en langzame afbraak worden onderscheiden. De afbraakcurven van de som PAK en van enkele individuele PAK zijn weergegeven in figuur 8. De snelheidscoëfficiënten van de afbraak zijn weergegeven in tabel 11.

Verschillen zijn zichtbaar bij de snelle afbraak. Voor de bovenlaag van de niet bewerkte specie geldt dat ontwatering al plaats vond vanaf de start. De bewerking in de bewerkte specie kon pas plaatsvinden in de loop van het eerste jaar. Hierbij heeft menging plaatsgevonden tussen aërobe en anaërobe delen van de specie. Het effect hiervan is een langzamere afbraak, de snelle afbraak duurt twee i.p.v. één jaar.

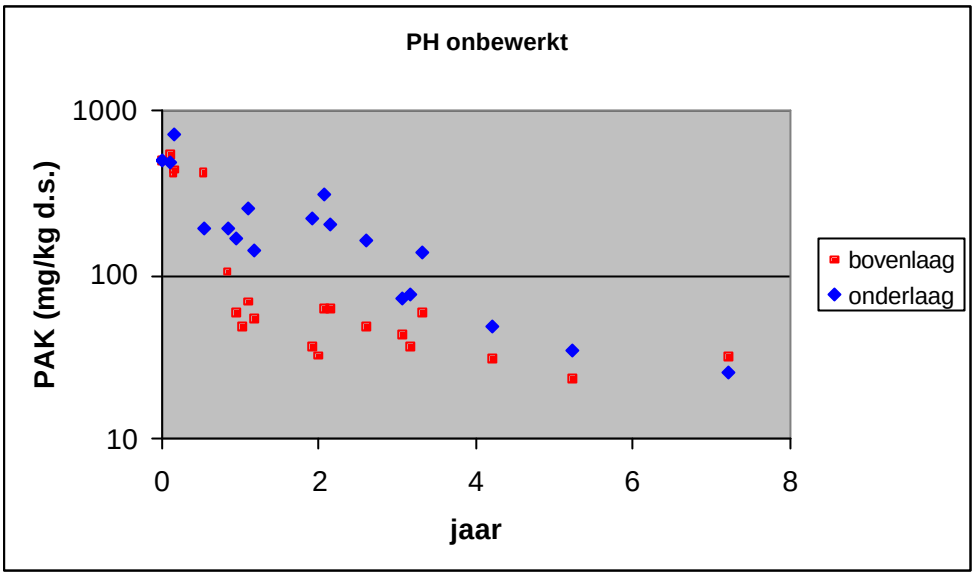
Uitgaande van de berekende lijnen zijn de PAK gehalten bij de start, na afloop van de snelle fase (één jaar) en aan het einde van de meetperiode (7 jaar) uitgerekend voor de snelst afbrekende specie, de bovenlaag van de niet bewerkte Petroleumhavenspecie. De waarden en het bijbehorende afbraakpercentage zijn weergegeven in tabel 9. Zeer hoge afbraakpercentages zijn verkregen voor de lichtere PAK. Ook de zwaardere PAK zijn voor een groot deel verdwenen. In kortlopende laboratoriastudies, met uitzondering van bepaalde schimmelcultures, is dit meestal niet aantoonbaar.

Tabel 9. PAK-gehalten in de bovenlaag van de bewerkte Petroleumhaven specie op verschillende tijdstippen

	T=0 mg/kg d.s.	*T=1 mg/kg d.s.*	*T=7 mg/kg d.s.*	*T=7 Afbraak (%)*
Fluoreen	57.9	1.93	0.90	98.4
Fenantreen	192.0	5.59	4.45	97.7
Antraceen	81.0	3.74	1.42	98.2
Fluoranteen	160.0	9.94	3.97	97.5
Pyreen	93.7	7.59	3.03	96.8
Benz[a]antraceen	36.8	5.24	2.24	93.9
Cryseen	34.6	8.43	3.93	88.6
Benzo[b]fluoranteen	19.3	7.03	3.42	82.3
Benzo[k]fluoranteen	10.2	3.10	1.46	85.7
Benzo[a]pyreen	17.8	7.34	3.73	79.0
Benzo[ghi]peryleen	8.79	5.36	4.17	52.6
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	11.2	6.10	5.74	48.6



Figuur 8. Afbraak van PAK in Petroleumhavenspecie. Links de bewerkte specie en rechts de bovenlaag van de onbewerkte specie



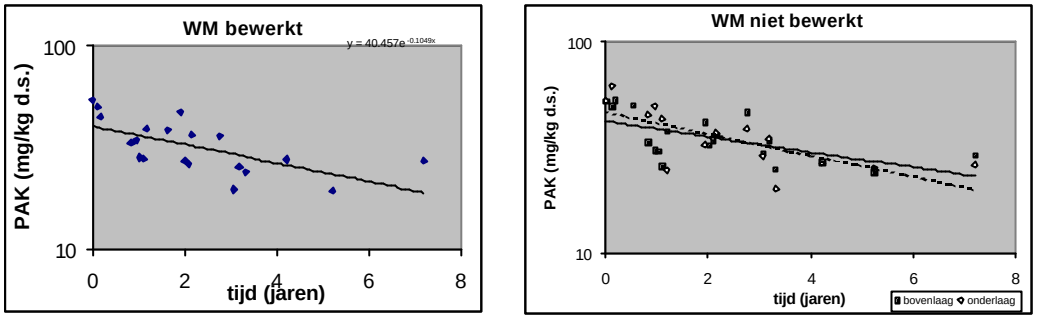
Figuur 9. Afbraak van PAK (9 van Staring) in de begroeide variant

In de onderlaag van de niet bewerkte specie wordt geen eerste snelle afbraak verkregen. De snelheid van ontwatering en rijping is hier de snelheidsbepalende stap en dit proces gaat over in de langzame afbraak. De snelheid van ontwateren en de langzame afbraak zijn niet van elkaar te onderscheiden. De eindconcentratie in beide lagen is echter gelijk. In figuur 9 zijn de afbraakcurven in de boven en onderlaag van de som PAK samen weergegeven. Uit deze figuur kan worden geconcludeerd dat stimulering van de rijping d.m.v. bewerking alleen zin heeft als er slechts een beperkt aantal jaren beschikbaar is. Voor een natuurlijke ontwatering is bij deze specie circa 6 jaar nodig. Over deze periode worden zowel bij bewerken als niet bewerken dezelfde concentraties bereikt. Voor de individuele PAK wordt een vergelijkbaar beeld verkregen.

3.4.2 Wemeldinge

In de Wemeldingespecie is onder alle omstandigheden één afbraaksnelheid te onderscheiden. De spreiding in de metingen is zodanig dat een eventuele kleine snel afbrekende fractie niet onderscheiden kan worden. De waarnemingen zijn gefit met één exponentiele curve over de hele periode. De snelheidscoëfficiënten van de afbraak zijn weergegeven in tabel 11. Enkele voorbeelden zijn weergegeven in figuur 10 Dat de snelafbrekende fractie wel aanwezig is volgt uit de Tenax-metingen (Harmsen et al., 2000a) en de grotere waarde van k als vergeleken wordt met $k_{langzaam}$.

Omdat er geen onderscheid kan worden gemaakt in de boven en onderlaag van de niet bewerkte variant, kan worden geconcludeerd dat de snelheid van het beschikbaar komen niet groter is dan de snelheid van het aëroob worden.



Figuur 10. Afbraak van PAK (10 van VROM) in de Wemeldingespecie

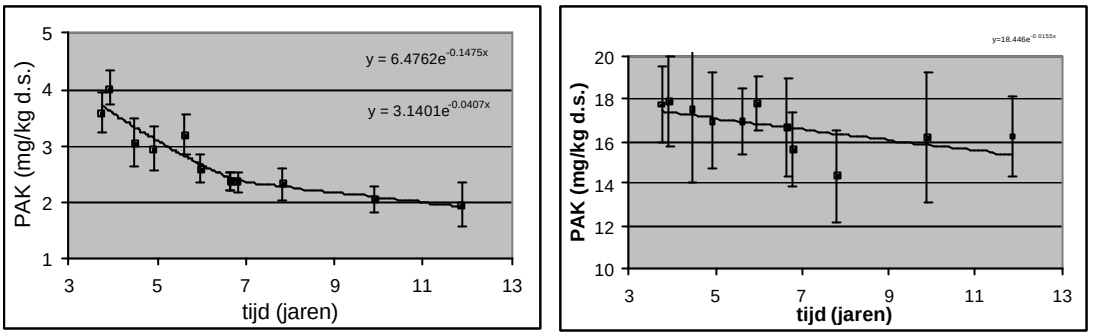
Ook voor deze specie zijn van de bovenlaag van de niet bewerkte specie de gehalten bij de start, na 1 en na 7 jaar uitgerekend op basis van de gefitte curven. Deze zijn samen met het afbraakpercentage weergegeven in tabel 10 Vergeleken met de Petroleumhavenspecies zijn de afbraakpercentages kleiner, maar toch wordt nog meer dan 50% afgebroken. Opvallend is de beperkte afbraak van fenantreen.

Tabel 10. PAK-gehalten in de bovenlaag van de bewerkte Wemeldinge specie op verschillende tijdstippen

	T=0 mg/kg d.s.	*T=1 mg/kg d.s.*	*T=7 mg/kg d.s.*	*T=7 Afbraak (%)*
Fluoreen	1.01	0.89	0.42	58.9
Fenantreen	5.41	5.21	4.15	23.4
Antraceen	1.71	1.46	0.55	67.6
Fluoranteen	9.79	8.40	3.35	65.7
Pyreen	7.07	6.07	2.42	65.7
Benz[a]antraceen	4.52	3.92	1.67	63.0
Cryseen	4.63	4.08	1.90	58.9
Benzo[b]fluoranteen	4.48	3.97	1.93	56.8
Benzo[k]fluoranteen	2.15	1.90	0.90	58.3
Benzo[a]pyreen	4.46	3.98	2.02	54.7
Benzo[ghi]peryleen	3.68	3.53	2.74	25.5
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	3.69	3.61	3.14	14.9

3.4.3 Geulhaven en Zierikzee

In de Geulhaven Zierikzeespecie is alleen het extensieve deel van het landfarmingsproces zeer uitgebreid bemonsterd. Het makkelijk biologisch beschikbare deel was hieruit al verdwenen. Voor de Geulhaven kan nu een zeer langzame afbraak worden onderscheiden (figuur 11). De relatieve daling van het PAK-gehalte in de Zierikzeespecie is klein en de spreiding is groot. Alle afbraakcurven zijn gefit met een exponentiële curven. Hiervoor zijn telkens de lineaire gedeelten van de curven geselecteerd. De snelheidscoëfficiënten van de afbraak zijn weergegeven in tabel 11.



Figuur 11. PAK-afbraak in de extensieve landfarms Geulhaven (links) en Zierikzee (rechts). De 95% betrouwbaarheidsintervallen van de individuele waarnemingen zijn weergegeven.

3.4.4 Snelheidsconstanten afbraak

De lijnen gefit door de waarnemingen zijn gefit met exponentiële curven. Zo'n curve wordt gekarakteriseerd door de concentratie op tijdstip nul van het gefitte gebied en de snelheidsconstante. De laatste waarden zijn weergegeven in tabel 11

Tabel 11 Snelheidsconstanten van de afbraak in de verschillende species

PAK	PH					WD			GH		ZZ
	Bewerkt		Begroeid bovenlaag		Be-groeid onder-laag	Be-werkt	Be-groeid boven-laag	Be-groeid onder-laag			
	2 fracties		2 fracties		1 fractie	1 fractie	1 fractie	1 fractie	2 fracties		1 fractie
	k_{snel}	k_{slow}	k_{snel}	k_{slow}	k	K	k	k	k_{slow}	$K_{very\ slow}$	k
10 VROM	2.74	0.30	4.70	0.23	1.36	0.28	0.19	0.21	0.35	0.094	0.035
9 of Staring	2.92	0.39	5.04	0.30	1.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	
Fluoreene	3.71	0.46	9.19	0.30	1.36	0.81	0.51	0.58	0.35	0.223	
PHenantreen	3.89	0.28	8.48	0.09	1.29	0.53	0.32	0.39	0.19	0.111	
Antraceen	3.57	0.30	7.76	0.37	1.13	0.41	0.30	0.39	0.53	0.101	
Fluoranteen	3.39	0.44	5.71	0.35	1.15	0.32	0.16	0.20	0.60	0.164	
Pyren	3.36	0.39	4.91	0.35	1.08	0.30	0.14	0.19	0.21	0.000	
Benz[a]antraceen	2.58	0.35	3.57	0.32	0.83	0.28	0.13	0.20	0.32	0.166	
Chryseen	2.00	0.39	2.81	0.30	0.64	0.14	0.02	0.04	0.58	0.101	
Benz[b]fluor-anteen	1.61	0.37	1.68	0.28	0.46	0.22	0.09	0.15	0.41	0.094	
Benz[k]fluor-anteen	1.80	0.35	2.05	0.28	0.51	0.23	0.10	0.13	0.28	0.111	
Benz[a]pyreen	1.31	0.41	1.17	0.25	0.44	0.22	0.14	0.14	0.35	0.041	
Benzo[g,h,I]peryleen	0.69	0.00	0.48	0.09	0.23	0.30	0.28	0.25	0.28	0.064	
Indeno1,2,3-c,d]pyreen	0.74	0.18	1.24	0.02	0.12	0.09	0.05	0.03	0.19	0.060	
Gemiddeld individueel	**2.39**	**0.33**	**4.09**	**0.25**	**0.77**	**0.32**	**0.19**	**0.22**	**0.36**	**0.10**	

De gegevens in tabel 11 worden verder geanalyseerd, waarbij vergeleken wordt met diffusiesnelheden en snelheden van omzetting van organische stof. Op basis van de snelheidsconstanten is het mogelijk de afbraak te voorspellen. In tabel 12 is als voorbeeld weergegeven hoe veel tijd er nodig is om 90% van de betreffende fractie af te breken bij een bepaald snelheidscoëfficiënt. De k waarden zijn gemiddelden uit tabel 11, waarbij de weergegeven waarden van Wemeldinge zijn beschouwd als $k_{langzaam}$. Voor de zeer langzame fractie is een traject weergegeven. De waarden van Geulhaven en Zierikzee verschilden te veel om te middelen.

Tabel 12. Aantal jaren nodig voor 90% afbraak bij gegeven snelheidsconstante

	k_{snel} = 3	$k_{langzaam}$ = 0.3	$k_{zeer\ langzaam}$ = 0.10 - 0.03
Aantal jaren nodig voor 90% afbraak	0.8	8	23 - 80

Voor de snelle afbraak zal in een landfarm waarbij baggerspecie wordt gereinigd de zuurstof toevoer beperkend zijn waardoor rekening moet worden gehouden met een langere tijd.

3.4.5 Gemeten biologische beschikbaarheid van PAK

De biologische beschikbaarheid is gemeten m.b.v. de Tenax-methode. De resultaten uitgedrukt als % van het gemeten totaal zijn weergegeven in aanhangsel 2. In tabel 13 zijn de resultaten van de som PAK samengevat. De beschikbare gehalten zijn nu duidelijk een niveau lager dan gemeten in 1999 (gemeten met dezelfde schudtijd). Dit ligt ook in de lijn der verwachtingen. Alle species zijn nu aangeland in de extensieve fase en verdere afbraak zal slechts zeer traag verlopen, zoals ook blijkt uit voorgaande paragraaf. Gemeten verhoogde beschikbaarheden gaan meestal samen met een grote standaarddeviatie. In de niet bewerkte onderlaag van Petroleumhaven zijn de beschikbaarheden van benz(a)antraceen en chryseen verhoogd. Dit gaat niet samen met een nog verhoogd aanwezig gehalte. Per gemeten specie is er weinig verschil in de gemeten beschikbaarheden van de individuele PAK

Tabel 13. Met Tenax gemeten beschikbaar PAK (n=3). Ter vergelijk zijn de gegevens uit 1999 weergegeven. ( ) = standaarddeviatie

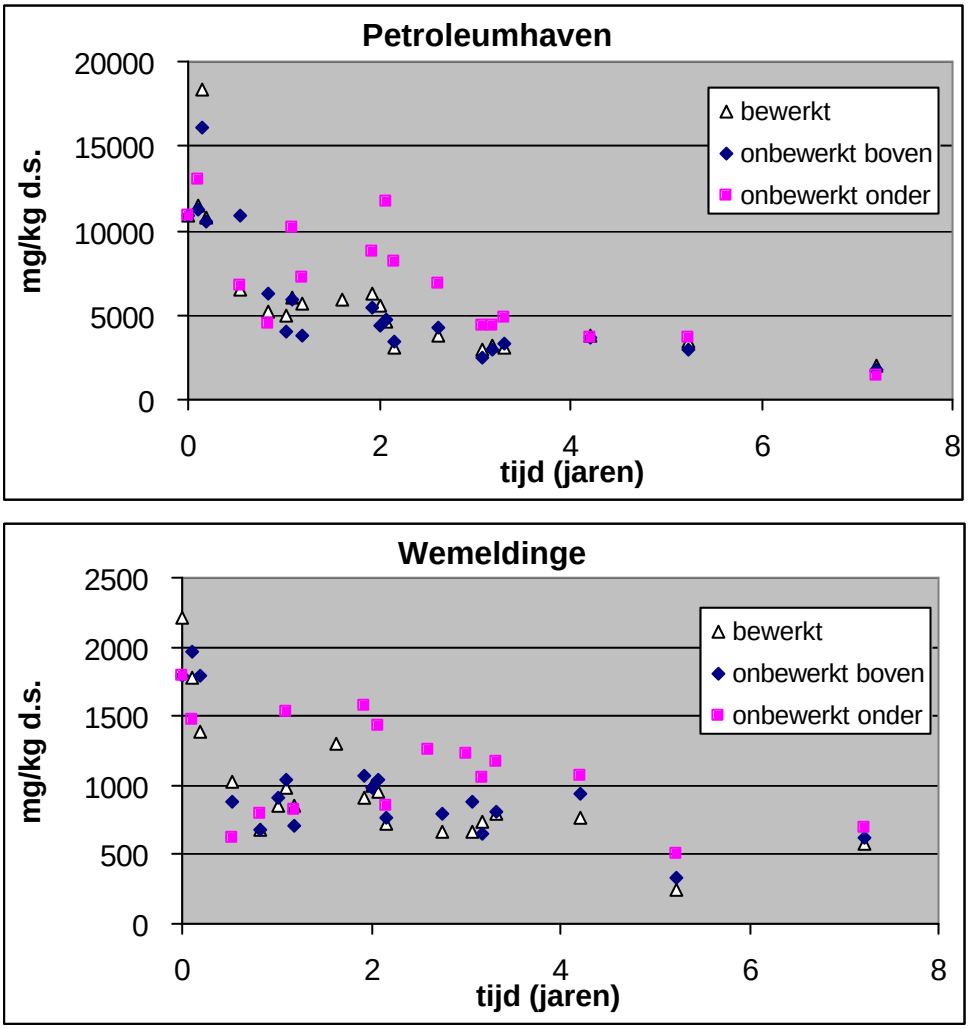
specie	*2001 % beschikbaar*	*1999 % beschikbaar*	*Som PAK*
PH bewerkt	5.6 (1.9)	10	9 Staring
PH onbewerkt boven	10.6 (5.0)	17	9 Staring
PH onbewerkt onder	10.2 (1.7)	10	9 Staring
WEM bewerkt	1.4 (0.4)	3	10 VROM
WEM onbewerkt boven	1.8 (0.4)	10	10 VROM
WEM onbewerkt onder	4.6 (1.3)	19	10 VROM
GH	7.6 (1.9)	11	10 VROM
ZZ	1.9 (0.7)	5	10 VROM

De beschikbare percentages zijn laag. Ten opzichte van 1999 is de relatieve beschikbaarheid verder afgenomen. Op basis van de in 2001 gemeten niveaus mag geconcludeerd worden dat de beschikbaarheid laag is, maar moet rekening worden

gehouden met een marge van enkele procenten. Als de species dan worden gerangschikt in volgorde van beschikbaarheid wordt voor 2001 het volgende beeld verkregen:
PH onbewerkt boven en onder > GH = PH bewerkt = WEM onbewerkt onder > WEM bewerkt = WEM onbewerkt boven = ZZ

3.5 Afbraak van minerale olie

Minerale olie in Petroleumhaven- en Wemeldingespecie breekt langzaam af. De spreiding in de punten weergegeven in figuur 12 is aanmerkelijk groter dan bij PAK. Dit geldt ook voor de gemiddelde die in deze figuur zijn weergegeven.



Figuur 12. Afbraak van minerale olie in Petroleumhaven en Wemeldingespecie.

In beide species vindt in de bewerkte variant en de bovenlaag van de niet bewerkte variant een snelle afbraak plaats van minerale olie. In de Petroleumhavenspecie daalt in het eerste jaar het minerale oliegehalte van ca 15.000 tot ca 5000 mg/kg d.s. In

Wemeldinge is de daling van 2000 to 1000 mg/kg d.s. De afbraak in de onderlagen gaat evenals bij de PAK langzamer, maar uiteindelijk wordt hetzelfde niveau bereikt. De punten na 1 jaar (na de eerste snelle afbraak) van de bewerkte species en de bovenlagen zijn gefit met een exponentiële curve (Excel) en de snelheidscoëfficiënten, getransformeerd naar een natuurlijke logaritme zijn weergegeven in tabel 14. Deze coëfficiënten zijn van dezelfde grootte-orde als voor de langzame afbraak van PAK (tabel 11). Nagegaan wordt momenteel of de afbraak van beiden relatie heeft met de omzetting van organische stof (zie 3.6).

Tabel 14 Snelheidscoëfficiënten van de langzame afbraak van minerale olie in Petroleumhaven- en Wemeldingespecie.

		k (jaar^{-1})
Petroleumhaven	Bewerkt	0.39
	Onbewerkt bovenlaag	0.35
Wemeldinge	Bewerkt	0.37
	Onbewerkt bovenlaag	0.23

3.6 Organische stof

Het organische stof gehalte in de species is benaderd met het gloeiverlies. In principe is dit een onjuiste maat, omdat zeker bij zoute baggerspecie ook kristalwater wordt meegenomen. Gloeiverliescijfers zijn echter wel goed bruikbaar bij het vastellen van het verloop van het organische stofgehalte. In alle species lag het gloeiverlies op hetzelfde niveau als de voorgaande jaren. De afname door afbraak van de organische stof wordt gecompenseerd door de toevoer via de begroeiing.

In de Geulhavenspecie en de Zierikzeespecie is het gloeiverlies constant gebleven vanaf de start van de extensieve landfarm (respectievelijk 4.1 en 5.5 %).

Het gloeiverlies in de Petroleumhavenspecie was oorspronkelijk 12%. In de bewerkte landfarm nam dit na 1 jaar af tot een stabiel niveau van 7% (std 1%). In de bovenlaag van de niet bewerkte specie werd een stabiel niveau van 8% (std 1%) bereikt na 2 jaar. Ditzelfde percentage werd in de onderlaag pas bereikt na 4 jaar.

In de Wemeldingespecie daalde het gloeiverlies van 9 tot 5% (std 0.8%) in de bewerkte specie en tot 6% (std 0.8%) in de niet bewerkte specie. Het stabiele niveau werd in de bewerkte specie en de bovenlaag bereikt na 1 jaar en in de onderlaag na 4 jaar.

3.7 Zware metalen

De zware metalen zijn gemeten in de bodem, de waterfase en in planten die groeiden op de landfarm. Eerst worden deze afzonderlijke matrices behandeld, waarna wordt weergegeven wat dit betekent voor de toekomstige concentraties in de landfarm.

3.7.1 Bodemvocht en drainwater

Op de plekken waar gewas is bemonsterd is een bodemmonster genomen waarin het zware metalen gehalte is gemeten in een 0.002 M $Ca(NO_3)_2$-extract (tabel 15). Dit gehalte is representatief voor het gehalte van zware metalen in het poriewater. Ter vergelijking zijn de gehalten gemeten in 1999 en 2000 in dezelfde tabel opgenomen.

Tabel 15 Zware metaken gehalten in 0.002 M $Ca(NO_3)_2$ extract in de verschillende species in 1999, 2000 en 2001

Monster	*As* (µg/l)			*Cd* (µg/l)			*Cu* (µg/l)			*Zn* (µg/l)		
	2001	2000	1999	2001	2000	1999	2001	2000	1999	2001	2000	1999
PH bewerkt	< 15	<15	<12	< 0.7	< 0.7	1.1	57	36	35	134	97	108
PH onbewerkt	< 15	<15	<12	< 0.7	< 0.7	< 0.7	58	37	39	21	129	55
WEM bewerkt	< 15	<15	<12	< 0.7	< 0.7	< 0.7	22	10	18	21	22	22
WEM onbewerkt	< 15	<15	<12	< 0.7	< 0.7	0.7	29	9	15	25	34	43
GH	19		12	< 0.7		< 0.7	45		37	36		22
ZZ	19	<15	<12	< 0.7	< 0.7	< 0.7	28	21	25	14	21	18

	Cr (µg/l)			*Ni* (µg/l)			*Pb* (µg/l)		
	2001	2000	1999	2001	2000	1999	2001	2000	1999
PH bewerkt	2.16	1.80	2.10	22.6	<6	7.1	<10	<10	<5
PH onbewerkt	2.55	2.40	1.70	12.3	6.0	5.9	<10	<10	<5
WEM bewerkt	1.18	1.00	1.20	< 6	<6	<2	<10	<10	<5
WEM onbewerkt	1.35	2.00	1.40	< 6	<6	2.20	<10	<10	<5
GH	4.96		3.80	7.3	<6	3.7	<10	<10	<5
ZZ	2.04	1.70	1.80	< 6	<6	<2	<10	<10	<5

	PH			*DOC* mg/l		
	2001	2000	1999	2001	2000	1999
PH bewerkt	7.3	7.3	7.3	28	56	66
PH onbewerkt	7.5	7.2	7.4	22	69	56
WEM bewerkt	7.6	7.6	7.4	21	21	35
WEM onbewerkt	7.5	7.4	7.3	18	25	33
GH	7.2		7.5	53		37
ZZ	7.1	7.5	7.7	61	60	39

De verschillen weergegeven in tabel 15 kunnen voor een groot deel worden verklaard uit de inhomogeniteit van de species in de landfarm. Bij de start van het onderzoek was dit ook waarneembaar in de PAK en minerale oliegehalten (zie figuur 8 en 12). De gemeten gehalten zijn zijn van dezelfde orde van grootte als de streefwaarde (tabel 16)

In tabel 16 zijn de zware metalengehalten in het drainwater weergegeven. Voor Petroleumhaven- en Wemeldingespecie zijn de drains van de beide behandelingen met elkaar verbonden. Het gemeten gehalte is dus een gemiddelde van beide afvoeren. Ter vergelijking is de streefwaarde in de tabel opgenomen. Opvallend is het relatief hoge zinkgehalte in het drainwater van de Wemeldingespecie. Dit komt niet overeen met de waarden in het calciumnitraatextract. De overige waarden zijn lager dan die verkregen in het calciumnitraatextract wat weer overeenkomt met het lagere gehalte gemeten voor chloride (zie 3.3).

Tabel 16. Zware metalen en de pH van het drainwater

monster	*pH*	*As* µg/l	*Cd* µg/l	*Cr* µg/l	*Cu* µg/l	*Ni* µg/l	*Pb* µg/l	*Zn* µg/l
PH	7.7	< 15	< 0.7	0.68	32	7	<10	54
WEM	7.6	< 15	< 0.7	1.02	10	6	<10	158
GH	7.5	< 15	< 0.7	0.78	5	<6	<10	13
ZZ	7.4	< 15	< 0.7	1.04	6	<6	<10	14
Streef-waarde		*10*	*0.4*	*1*	*15*	*15*	*15*	*65*

3.7.2 Zware metalen in de planten

Om de ecologische risico's door vraat van landdieren in te kunnen schatten is op alle locaties een bemonstering uitgevoerd van het ter plekke groeiende gewas. Daartoe is op elke locatie op één plek het gewas en de bovenste 10 cm van de bodem bemonsterd en zijn daarin de zware metalengehalten gemeten. Het betrof hier voor Geulhaven en Zierikzeespecie zeer fijn gras wat vrij kort was afgevreten door konijnen, voor de andere species hoofdzakelijk duinriet. Wel moet aangetekend worden dat gewas dat graag gegeten wordt en waarvan dus weinig aanwezig is moeilijk vergeleken kan worden met een gras als duinriet waarvan veel aanwezig is omdat dat niet gegeten wordt. De gemeten gewasopbrengst is dus een maat voor de hoeveelheid die er op het moment van oogsten stond en niet voor de totale hoeveelheid geproduceerd. De gehalten en gewasopbrengsten zijn tezamen met metingen uit 1999 en 2000 weergegeven in tabel 17.

De gemeten gehalten liggen weer op een vergelijkbaar niveau als in 1999 en 2000. Deze gehalten wijken niet af van wat op deze gronden verwacht kan worden aan gewasopnamen. De gehalten aan chroom en nikkel zijn nog steeds laag, maar verhoogd t.o.v. 1999. Dit wordt veroorzaakt door een storing in de apparatuur. Meest betrouwbaar over de gehele meetperiode zijn de gehalten aan zink, koper, cadmium en lood. De resultaten zullen worden vergeleken met gewasopnamen op vergelijkbare gronden.

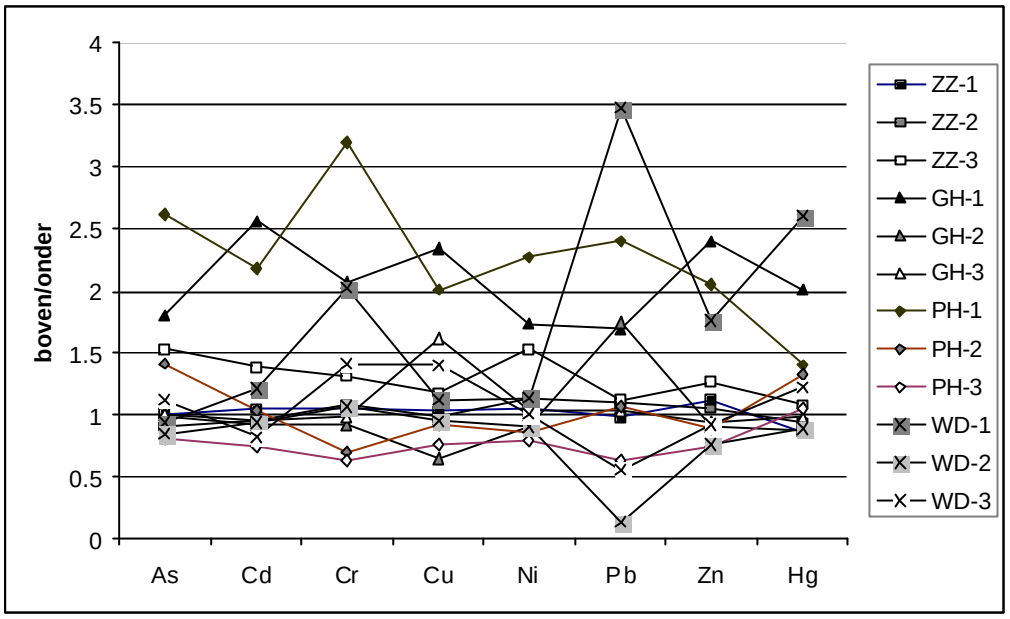
Tabel 17- Zware metalengehalten in de planten van de verschillende species in 1999, 2000 en 2001.

Monster	*As*			*Cd*			*Cr*			*Cu*		
	mg/kg d.s.			*mg/kg d.s.*			*mg/kg d.s.*			*mg/kg d.s.*		
	2001	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*
PH bewerkt	2.2	<0.8	<0.7	0.33		0.35	3.9		0.7	10.2	3.7	5.2
PH onbewerkt	3.8	<0.8	<0.7	0.40		0.47	2.0		0.5	9.7	9.8	6.1
WEMbewerkt	2.9	<0.8	<0.7	0.22		0.26	2.6		0.4	6.0	3	3
WEMonbewerkt	1.7	<0.8	<0.7	0.33		0.24	3.4		0.4	7.1	4	4.3
GH	1.5	<0.8	<0.7	0.74		0.44	2.5		3.3	14.4		6.7
ZZ	2.1	<0.8	<0.7	0.27		<0.02	1.0		0.6	6.6	5	4.5
	Ni			*Pb*			*Zn*			*Opbrengst*		
	mg/kg d.s.			*mg/kg d.s.*			*mg/kg d.s.*			*kg d.s./ ha*		
	2001	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*	*2001*	*2000*	*1999*
PH bewerkt	5.5		0.5	6.4		<0.2	61	55	57	6600		2030
PH onbewerkt	5.4		0.8	3.7		1.4	60	100	88	12000		5630
WEMbewerkt	3.6		0.6	5.1		3.6	27	24	30	3100		1570
WEMonbewerkt	3.7		0.8	5.6		2.2	35	51	52	7600		1940
GH	2.4		1.1	4.1		3.3	57		63	690		2710
ZZ	1.5		0.7	3.6		1.9	35	45	26	700		2360

3.7.3 Boven en ondergrond

Het is mogelijk dat zware metalen kunnen uitspoelen gedurende het landfarmingsproces. De hoeveelheid die kan uitspoelen wordt bepaald door de hoeveelheid in de waterfase; gebaseerd op de voorgaande paragraaf is dit t.o.v. de aanwezige voorraad verwaarloosbaar en zal uitspoeling geen aanleiding geven tot een verschuiving in zware metalengehalten. Onzeker is echter nog de periode van rijping. Door de oxidatie van aanwezige metaalsulfiden zal de mobiliteit van zware metalen in de specie toenemen. Dit kan een piek geven in de mobiliteit, wat kan zorgen voor een transport van boven naar beneden. De grootte en de duur van de piek zijn onbekend. In deze monitoringsronde is nagegaan of dit theoretische proces kan leiden tot concentratieverschillen.

In de Geulhaven- en Zierikzeespecie en de onbewerkte Petroleumhaven- en Wemeldingespecie is op drie plekken zowel de boven als de ondergrond bemonsterd. In de monsters is het gehalte aan zware metalen gemeten (aanhangsel 3). Globaal zijn de gehalten in boven- en ondergrond vergelijkbaar. Bij elke specie komen echter uitschieters voor. Twee monsters zijn vergelijkbaar en het derde wijkt af. Worden de gemiddelden vergeleken, dan kan geen statistisch verschil worden vastgesteld. In figuur 13 zijn de verhoudingen van de verschillende metaalgehalten in boven en ondergrond uitgezet. Hierbij zijn die monsters met elkaar vergeleken die op dezelfde plek (xy-coördinaat) zijn genomen. Deze verhouding varieert rond de 1, wat ook weer aangeeft dat er geen of weinig uitspoeling heeft plaatsgevonden. De waarnemingen met een grotere verhouding kunnen beschouwd worden als uitschieter.



Figuur 13. Verhouding van de zware metalengehalten in boven- en ondergrond. Petroleumhaven en Wemeldinge onbewerkt en Geulhaven en Zierikzee.

3.7.4 Ontwikkeling zware metalen concentratie

Voor de zware metalen in de landfarm bestaan er twee potentiële afvoerroutes, de uitspoeling via het drainagesysteem en de opname in planten, wat dan wel gevolgd moet worden door afvoer van het planten materiaal. Voor zink zijn de hoeveelheden berekend, waarbij is uitgegaan van een neerslagoverschot van 300 mm en een gewasopbrengst van 10 ton/ha. Voor de voorraad in de landfarm is uitgegaan van een laagdikte van 1 meter en een droge dichtheid van 1600 kg/m^3. De voor de berekening gebruikte gehalten en de per jaar te verwijderen zware metalen zijn weergegeven in tabel 18. Uit deze berekening volgt dat de afvoer via uitspoeling en gewasopname verwaarloosbaar is. Het zeer lage percentage wordt met name veroorzaakt door de hoge pH in deze bodems. Als de pH zou dalen kan de uitspoeling en gewasopname groter worden, maar blijft het te verwijderen percentage nog steeds klein (Harmsen et al., 2002. In voorbereiding).

Tabel 18- Via uitspoeling en gewasopname te verwijderen zink (% per jaar) op de verschillende landfarms

	Gehalte Zink			*Verwijderd per jaar*	
	Bodem mg/kg d.s.	Bodemvocht Ug/l	Plant mg/kg d.s	Uitspoeling %	plantopname %
PH Bewerkt	380	134	60	0.0066	0.010
PH onbewerkt	276	21	61	0.0014	0.014
WEM bewerkt	245	21	35	0.0016	0.009
WEM onbewerkt	314	25	27	0.0015	0.005
GH	223	36	57	0.0030	0.016
ZZ	140	14	35	0.0019	0.016

3.8 Ecologische risico's

3.8.1 Lumbricus rubellus

De chronische bioassay is uitgevoerd met regenwormen *(Lumbricus rubellus).* De resultaten van deze toets staan in aanhangsel 4 en zijn samengevat in tabel 19. Gemeten zijn effecten op overleving, reproductie en groei. De resultaten sluiten aan op de metingen in 1999.

Tabel 19- Resultaten bioassay met Lumbricus rubellus

	Overleving %			*Gewichtstoename mg/worm*			*Reproductie aantal cocons*		
	1995	1999	2001	1995	1999	2001	1995*	1999	2001
KOBG = referentie	95	95	100		195	420	65	25	27
PH bewerkt		100	100		-12	133		10	10
PH niet bewerkt boven		90	100		-42	141		16	11
PH niet bewerkt onder		80	90		-33	93		7	6
WEM bewerkt		90	100		29	335		10	17
WEM niet bewerkt boven		90	100		122	301		14	19
WEM niet bewerkt onder		95	100		35	238		4	12
GH	95	95	95		171	289	59	26	27
ZZ	95	100	100		111	452	54	25	27

* na 12 weken in plaats van 4 weken

Wat betreft de gemiddelde coconproductie betreft kunnen de verschillende behandelingen onderscheiden worden in twee groepen die statistisch sterk significant van elkaar verschillen. Groep 1 omvat GH, ZZ en KOBG (referentie), en groep 2 alle overige behandelingen. Binnen groep 1 verschillen GH, ZZ en KOBG niet significant van elkaar. De behandelingen in groep 2 bezitten allemaal een significant lagere coconproductie dan groep 1 ($P<0.001$). Binnen groep 2 is PHOO significant lager dan WDB ($P<0.05$) en ook lager dan WDOB ($P<0.01$). Alle overige combinaties zijn niet significant. Uit de coconproductie blijkt GH en ZZ op hetzelfde niveau liggen als KOBG (referentie). WD doet het beter dan PH, maar het niveau van KOBG, GH en ZZ wordt nog niet gehaald. Van PH doet met name PHOO het relatief slecht.

Wat betreft het percentage gewichtsverandering is er wederom geen significant verschil tussen KOBG, GH en ZZ aanwezig. Maar ook WDB, WDOB en WDOO verschillen niet significant van KOBG (en GH en ZZ). Daarentegen zijn PHB ($P<0.05$), PHOO ($P<0.001$) en PHOB ($P<0.05$) allemaal significant lager dan KOBG en GH. PHB ($P<0.01$), Het verschil van PHOO ($P<0.001$) en PHOB ($P<0.01$) met ZZ is nog iets sterker significant. PHOO is significant ($P<0.01$) lager dan WDB en ook significant lager dan WDOB ($P<0.01$). Binnen WD en PH zijn er geen significante verschillen aanwezig.

Uit de gewichtsveranderingen blijkt eveneens dat GH en ZZ op hetzelfde niveau liggen als KOBG. PH doet het slechter dan WD. Met name PHOO doet het relatief

slecht. WD doet het redelijk goed en is zelfs niet meer significant verschillend van KOBG, GH en ZZ.

3.8.2 Springstaarten

Bij deze monitoring is voor de eerste maal de springstaartentoets *(Folsomia candida)* meegenomen. De resultaten van de springstaartentoets staan weergegeven in aanhangsel 5 en zijn samengevat in tabel 20. Door AquaSense is bij de rapportage aangegeven dat de pH van invloed kan zijn geweest op het resultaat. Tussen pH 4 en 7 (gemeten als pH-KCl) wordt de overleving niet beïnvloed door de pH. De invloed van de pH's lager dan 4 en hoger dan 7 op de overleving is niet bekend. De reproductie lijkt echter af te nemen met toenemende pH, hoewel niet alle onderzoeken dit bevestigen. De optimale pH voor *Folsomia candida* is pH 6 (AquaSense, 2001). Alle onderzochte species hadden een pH-KCl > 7.
De resultaten lijken in overeenstemming met die van de regenwormtoets. De Petroleumhavenspecies zijn het meest toxisch.

Tabel 20- Resultaten bioassay met Folsomia candida (springstaart)

	Overleving *%*	*Reproductie* *Juvenielen per springstaart*
KOBG = referentie	100	59
PH bewerkt	24 *	16 **
PH niet bewerkt boven	7 *	7 *
PH niet bewerkt onder	0 *	0 *
WEM bewerkt	Als blanco 1)	Als blanco 1)
WEM niet bewerkt boven	84	48
WEM niet bewerkt onder	7 *	12 *
GH	30 *	34
ZZ	97	57

* significant verschillend t.o.v. de blanco ($p < 0.05$)
** net niet significant verschillend t.o.v. de blanco ($p = 0.05$)
1) Bij de eerste meting viel de reproduceerbaarheid van de blanco tegen. De meting is daarom herhaald. Voor dit monster was echter onvoldoende materiaal overgebleven. In de eerste meting waren de resultaten vergelijkbaar met die van de blanco

3.8.3 Nematoden

In september 2001 werden de landfarms Zierikzee, Geulhaven, Petroleumhaven en Wemeldinge ten behoeve van onderzoek aan de nematodenfauna op dezelfde wijze bemonsterd als in 1999 en de resultaten worden hier mee vergeleken. Omdat de bassins in leeftijd verschillen (ZZ en GH ingericht in 1990, PH en WEM in 1994) bevindt ook de nematodenfauna in de verschillende baggerspecies zich op een verschillend niveau van successie. In 1999 kwam dit hierin tot uiting dat in de oudere species ZZ en GH een groter aantal taxa werd aangetroffen onder de herbivore nematoden en onder de omnivoren/predatoren dan in de jongere species PH en WEM. In 1999 werden in de diepere lagen van PH en WEM nog (vrijwel) geen herbivore nematoden aangetroffen. Opvallend was in 1999 het voorkomen van

extreem hoge aantallen (± 14.000 spec./100 g. grond) van de herbivore soort *Paratylenchus sp.* in GH en PH specie; deze soort was ook in de overige species dominant, zij het in beduidend lagere aantallen. In de landfarms PH en WEM waar grondbewerking was toegepast werden in 1999 aanzienlijk hogere aantallen nematoden gevonden dan in onbewerkte bassins met dezelfde specie.

De nematodenfauna die in 2001 werd gevonden week niet sterk af van wat in 1999 werd aangetroffen (tabel 21). De totale aantallen varieerden tussen de verschillende landfarms in 2001 van ± 2600-4600 en in 1999 van ± 2600-16000 (aantal/100g). Evenals in 1999 werd in 2001 de fauna sterk gedomineerd door herbivoren (2001: 81 %, 1999: 86 %) en werden opnieuw slechts bescheiden aantallen bacterievoren (± 400/100g) en zeer lage aantallen fungivoren (± 90/100g.) aangetroffen. De omnivoren/predatoren die in 1999 zeer talrijk waren in ZZ en GH specie (± 1300/100g) en afwezig in de jongere specie PH en WEM was in 2001 sterk afgenomen in ZZ en GH (± 225/100g) en was nog steeds vrijwel afwezig in PH en WEM specie. Evenals in 1999 werd deze voedingscategorie van nematoden sterk gedomineerd door de soort *Diphtherophora* cf *communis* die in beide bemonsteringsjaren ± 90 % van de totale aantallen van deze groep nematoden vormden. De diepere bodemlagen in de PH en WEM specie waren in 2001 in tegenstelling tot. 1999 ook gekoloniseerd door (aanzienlijke aantallen) herbivoren: PH vooral door Dolichodoridae (*Merlinius* en geringe aantallen *Tylenchorhynchus)* en Wd vooral door *Paratylenchus*. Ook werden in kleinere aantallen *Pratylenchus* en *Rotylenchus* aangetroffen (tabel 22) in de diepere bodemlagen van PH en WEM. In de bewerkte landfarms PH en WEM waren in 2001 de aantallen nematoden niet meer, zoals in 1999, systematisch hoger dan in de onbewerkte landfarms. De voortschrijdende ontwikkeling van de aanvankelijke pioniersfauna brengt met zich mee dat in 2001 ook in kleine aantallen soorten werden aangetroffen die nog niet in 1999 werden waargenomen, anderzijds werden sommige 1999-soorten niet in 2001 aangetroffen. Niet meer waargenomen werd o.a. *Diploscapter*, nieuw waren: *Prismatolaimus, Merlinius, Meloidogyne, Trichodorus, Wilsonema* en *Acrobeloides.*

Tabel 21- Aantal en percentage van nematoden behorende tot verschillende voedingscategoriën in de gelandfarmde baggerspecie afkomstig uit 4 verschillende havens en bemonsterd in 1999 en 2001. (aantal/100g veldvochtige .grond)

Nematoden	*1999*						*2001*					
	ZZ	GH	PH	WEM	Gem	%	ZZ	GH	PH	WEM	Gem	%
Bacterievo-ren	160	210	539	371	320	5	127	518	479	486	403	12
Fungivoren	186	70	14	15	71	1	72	91	131	51	86	3
Herbivoren	2133	14402	6812	2255	6400	86	2424	3655	2428	2030	2634	81
Predatoren	1520	1049	12	0	645	9	127	335	0	20	121	4
Totaal	4000	15730	7377	2641	7436		2750	4600	3038	2587	3244	

G* = gemiddeld aantal 4 baggerspecies

Tabel 22. Aantallen herbivore nematoden in oppervlakkige (0-20cm) en in diepere (60-80cm) bodemlagen in Petroleumhaven- en Wemeldingespecie in 1999 en in 2001(aantal/100g veldvochtige .grond).

Nematoden	*Petroleumhaven*				*Wemeldinge*			
	1999		2001		1999		2001	
	0-20	60-80	0-20	60-80	0-20	60-80	0-20	6-80
Paratylenhus	737	0	33	130	2616	90	1124	2160
Pratylenchus	0	0	0	56	0	0	0	16
Rotylenchus	51	0	16	37	0	0	42	0
Dolichodoridae	0	0	1716	2161	0	0	361	49
Trichodorus	0	0	0	0	0	0	14	0
Tylenchidae	85	0	0	149	0	8	371	81
Meloidygyne	0	0	0	0	0	0	14	0
Totaal	873	0	1765	2533	2616	98	1926	2306

Ten aanzien van de nematoden kan geconcludeerd worden dat er zich in de rijpende baggerspecie een getalsmatig en m.b.t. diversiteit ‘normale’ nematodenfauna ontwikkelt, die parallel aan de verticale penetratie van de wortels van de vegetatie ook naar de diepere bodemlagen migreert. De fauna wordt sterk gedomineerd door diverse soorten herbivoren maar de aantallen microbivoren zijn aan de lage kant en zouden kunnen duiden op een nog niet volledig ontwikkelde, bij de decompositie van organische stof behorende nematodenfauna. Mogelijk zijn substraatgebrek en tekortschietende bodemstructuur hiermede voor verantwoordelijk. De resultaten zullen nog verder worden geëvalueerd, waarbij ook de nematodenindex zal worden betrokken. De nematoden ontwikkeling en de daarbij horende bacteriële activiteit kan worden gestimuleerd door naast gewasgroei toch ook grondbewerking (scheuren en onder ploegen van de vegetatie) toe te passen. Dit kan een bijdrage leveren aan een versnelde organische stofdynamiek en daardoor ook misschien aan de afbraak van contaminanten.

Conclusies

De monitoring van 2001 op Kreekraksluizen staat niet op zich. Voor het kunnen trekken van conclusies was het voor diverse onderdelen van belang te relateren aan voorgaande metingen. Door het nu grote databestand kunnen gegevens steeds beter worden geïnterpreteerd. Dit komt tot uiting in deze rapportage. Een belangrijk voorbeeld is de introductie van snelheidscoëfficiënten voor de afbraak van PAK en minerale olie. De resultaten zullen verder worden uitgewerkt in Engelstalige publicaties. Onderstaand zijn die conclusies weergegeven die aanvullend zijn op de samenvattende rapportage van de voorgaande periode (De Poorter en Harmsen, 2001)

De baggerspecies op de Kreekraksluizen hebben zich ontwikkeld tot goed geaëreerde gronden, waarin zuurstof niet beperkend is voor de afbraak. De beworteling van de vegetatie heeft hier een positieve bijdrage aan geleverd. In de bewortelde lagen was de structuur het meest optimaal. Na de soortenrijke en ook kleurrijke vegetatie in voorgaande jaren is er verschraling opgetreden. Duinriet werd in grote hoeveelheden aangetroffen.

Chloride is nu volledig uitgeloogd uit de species. Dit geldt ook voor sulfaat in de Geulhaven- en Zierikzeespecie. Sulfaat wordt nog in grote hoeveelheden aangetroffen in de Petroleumhaven- en Wemeldingespecie. Uitloging hiervan wordt beperkt door het oplosbaarheidsproduct van $CaSO_4$. In het darinagewater werd ca 300 mg/l aangetroffen en het zal daarom nog een groot aantal jaren duren voordat al het sulfaat is uitgeloogd. De vraag moet worden gesteld in hoeverre het verhoogde sulfaatgehalte in het afgevoerde water een werkelijk probleem is voor de omgeving.

Bij de afbraak van PAK kan nu onderscheid worden gemaakt in een snelle, langzame en zeer langzame afbreekbare fractie. Voor de snelle fractie kan nog onderscheid worden gemaakt in de individuele PAK. De lichte PAK breken sneller af dan de zware PAK. In de langzame en zeer langzame fractie kon dit onderscheid niet meer worden gemaakt. Alle PAK breekt even snel af. De langzame afbraaksnelheid wordt bevestigd door de kleine gemeten biologische beschikbaarheid.

In de onderlaag van de niet bewerkte landfarms is de zuurstofvoorziening in de eerste 4 jaar beperkend geweest voor de afbraak. De trage start van de afbraak in deze laag is in de volgende jaren gecompenseerd en nu wordt over de gehele diepte hetzelfde gehalte gemeten.

Uitgaande van het criterium van 500 mg/kg d.s. minerale olie in het Bouwstoffenbesluit is dit gehalte beperkend voor het hergebruik van de specie. Het gehalte in de Wemeldingespecie ligt nu rond deze waarde. In de Petroleumhavenspecie is het gehalte hoger. De snelheidscoëfficiënt van de afbraak is van gelijke orde van grootte als die van de langzame afbraak van PAK.

De beschikbaarheid en daarmee het gehalte aan zware metalen in het poriewater en drainwater is laag en vergelijkbaar met de streefwaarde. Het lage gehalte geldt ook voor de het gehalte in de vegetatie. Afvoer van zware metalen via uitloging en eventuele afgevoerde vegetatie is verwaarloosbaar. Tijdens de rijping in de eerste jaren van de behandeling kan de mobiliteit van zware metalen tijdelijk hoger zijn geweest. Dit heeft echter niet geleid tot een verhoging van het zware metalen gehalte in de onderlaag. Het zware metalengehalte in de gehele specie is constant.

Ecologische risico's zijn vastgesteld met behulp van bio-assays met regenwormen en nu voor het eerst met springstaarten. Met name in de Petroleumhavenspecie wordt nog toxiciteit vastgesteld. In deze specie is de beschikbaarheid van PAK nog het hoogst en is bovendien nog vrij veel minerale olie aanwezig. De gevoeligheid van de springstaartentoets lijkt groter dan de regenwormtoets. Er moet nog worden vastgesteld of dit komt door de verontreinigingen, of door andere factoren zoals de voor de toets te hoge pH. De nematodenpopulatie laat zien dat de samenstelling steeds meer in de richting gaat van een normale populatie, die parallel aan de penetratie van de wortels van de vegetatie ook naar diepere bodemlagen migreert.

Samengevat is de kwaliteit van de bodems op de landfarm Kreekraksluizen sinds de laatste monitoring in 1999 verder verbeterd. De meeste gelandfarmde species voldoen aan het Bouwstoffenbesluit. Minerale olie is hiervoor de kritieke parameter. Qua totaalgehalte voldoen de species niet aan de streefwaarde en er zijn, gezien de kleine snelheidscoëfficiënt voor de zeer trage afbraak, nog een groot aantal jaren nodig om dit niveau te bereiken. Ten aanzien van bodem- of toetsorganismen wordt de toxiciteit kleiner, hiervoor bestaan er echter geen criteria gerelateerd aan de toepassing van de bodem. Het hier beschreven onderzoek is echter niet bedoeld om deze criteria op te stellen, maar om vast te stellen welke kwaliteitsverbetering mogelijk is en op welke termijn dit kan worden gerealiseerd.

Referenties

AquaSense (2001). Randvoorwaarden chronische bodemtesten Literatuurstudie – In opdracht van Ministerie van VROM/DGM, directie Bodem. Rapportnummer 1464-4.n-rapc

Cornelissen, G., P.C.M. van Noort en A.J. Govers, 1997. "Desorption Kinetics of Chlorobenzenes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Polychlorinated Biphenyls: Sediment Extraction with TENAX and Effects on Contact Time and Solute Hydophobicity." Environmental Toxicology an Chemistry, *16(*7): 1351-1357.

Cornelissen, G., H. Rigterink, P.C.M. van Noort, H.A.J. Govers, 2000. Slowly and very slowly desorbing organic compounds in sediments exhibit langmuir-type adsorption. Environ. Toxicol, Chem. 19, 1532-1539

Harmsen, J., A van den Toorn, O.M. van Dijk-Hooyer, H.J.J. Wieggers en A.J. Zweers, 2000a. Haalbare productkwaliteit en restrisico's bij extensieve landfarming van baggerspecie. Alterra-rapport 44.

Harmsen, J., P. Romkens en M. Gouw, 2000b. Voorkomen en beschikbaarheid van zware metalen in de bodem van locaties in gebruil voor landfarming. Alterra-rapport 169.

Harmsen, J., A. van den Toorn, J. Bril, 2001. Natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de bodem. Alterra-rapport 357

Harmsen, J., P. Romkens en M. Gouw, 2002. The fate of heavy metals in a landfarm. (in voorbereiding)

ISO 11267 (1999). Soil quality-inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia Candida*) by soil pollutants

Poorter, L.R.M. de, J. Harmsen en J. van Peperstraten, 2001. *Landfarming: van verontreinigde baggerspecie naar bruikbare grond.* AKWA rapport 01001, RIZA rapport 2001.011

Ritsema, C.J., 2002. Persoonlijke mededeling

SC-DLO, 1997. *Intensieve landfarming van verontreinigde baggerspecie.* POSW-rapportage deel 32, RIZA rapport 97.071.

SC-DLO, 1997. *Mogelijkheden van extensieve landfarming voor biologische reiniging van baggerspecie.* POSW-rapportage deel 33, RIZA rapport 97.072.

Ten Hulcher, Th.E.M., B.A. Vrind, H. van den Heuvel, L.E. van der Velde, P.C.M. van Noort, J.E.M. Beurskens, H.A.J. Govers, 1999. Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment. Environ.Sci. Technol. 33, 126-132.

Aanhangsel 1 PAK, minerale olie droge stof en gloeiverlies

Geulhaven en Zierikzee

Monster	GH1	GH2	GH4	GH5	GH3	ZZ1	ZZ2	ZZ3	ZZ4	ZZ5
O.S.-gehalte (%):	4.20	4.05	4.07	4.26	4.09	6.24	5.59	5.23	5.80	4.88
D.S.-gehalte (%):	85.19	84.94	83.35	83.80	82.14	78.95	78.60	80.62	78.30	79.96
PAK (mg/kg d.s.)										
Fluoreen	0.035	0.028	0.029	0.034	0.196	0.109	0.123	0.207	0.149	0.154
Fenantreen	0.241	0.185	0.200	0.228	4.011	0.948	1.164	1.486	1.322	1.222
Antraceen	0.098	0.076	0.086	0.094	0.382	0.457	0.440	0.375	0.455	0.467
Fluoranteen	0.277	0.169	0.202	0.244	0.345	2.944	3.454	3.404	4.235	3.617
Pyreen	0.237	0.146	0.189	0.223	0.295	3.075	3.622	3.467	4.258	3.742
Benz[a]antraceen	0.144	0.095	0.124	0.151	0.160	1.699	1.900	1.497	2.014	1.846
Chryseen	0.265	0.127	0.177	0.223	0.196	2.350	2.669	2.105	2.685	2.519
Benzo[b]fluoranteen	0.274	0.174	0.224	0.291	0.262	1.749	1.940	1.552	2.056	1.906
Benzo[k]fluoranteen	0.114	0.085	0.105	0.136	0.121	0.968	1.075	0.871	1.178	1.053
Benzo[a]pyreen	0.258	0.187	0.230	0.299	0.285	2.144	2.488	1.991	2.625	2.363
Dibenz[a,h]antraceen	0.038	0.024	0.030	0.036	0.036	0.172	0.181	0.122	0.179	0.146
Benzo[ghi]peryleen	0.373	0.321	0.366	0.412	0.404	1.402	1.448	1.119	1.479	1.280
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	0.426	0.341	0.364	0.419	0.378	2.287	2.231	1.879	2.018	1.888
Som 6 PAK van Borneff	1.723	1.277	1.492	1.801	1.794	11.494	12.636	10.817	13.591	12.107
Som 10 PAK van VROM	2.197	1.586	1.854	2.206	6.281	15.199	16.869	14.728	18.012	16.255
Som 16 EPA PAK	2.781	1.958	2.328	2.790	7.070	20.304	22.735	20.076	24.654	22.203
Minerale olie (mg/kg d.s)	64.9	104.3	85.2	61.4	102.9	138.3	146.3	104.1	136.4	122.3

Petroleumhaven onbewerkt

Monster:	boven 1	boven 2	boven 3	boven 4	boven 5	onder 1	onder 2	onder 3	onder 4	onder 5
D.S.-gehalte (%):	72.83	72.12	72.80	71.99	72.91	80.48	81.80	82.01	78.45	82.29
O.S.-gehalte (%):	7.30	8.13	8.33	8.08	8.06	8.73	7.33	7.15	7.65	7.30
PAK (mg/kg d.s.)										
Naftaleen	0.638	0.676	0.516	0.863	0.614	0.695	0.623	0.611	0.681	0.658
Acenafteen	29.962	29.397	24.648	29.279	23.830	26.270	23.759	22.253	23.118	25.794
Fluoreen	1.194	1.243	0.987	0.987	0.857	0.845	0.951	0.795	0.728	1.066
Fenantreen	7.081	6.131	5.139	4.224	4.164	3.703	5.181	4.278	3.465	3.565
Antraceen	1.891	3.050	2.092	2.213	1.573	1.890	2.143	1.847	0.810	3.410
Fluoranteen	5.350	7.185	4.117	3.602	3.365	3.727	5.030	4.302	2.472	2.967
Pyreen	5.389	6.481	3.662	2.871	2.907	2.809	4.001	3.522	2.146	2.064
Benz[a]antraceen	2.667	4.440	2.492	2.406	2.466	2.342	3.295	3.203	1.503	2.221
Chryseen	4.205	5.988	3.749	3.938	3.840	3.579	3.879	3.984	2.336	3.612
Benzo[b]fluoranteen	3.952	5.708	3.881	3.492	4.122	3.470	3.751	4.163	2.388	2.755
Benzo[k]fluoranteen	1.914	2.742	1.845	1.654	1.954	1.623	1.795	1.814	1.087	1.343
Benzo[a]pyreen	4.350	6.557	4.450	4.074	4.655	4.139	4.408	4.342	2.889	3.384
Dibenz[a,h]antraceen	0.445	0.594	0.503	0.461	0.507	0.528	0.504	0.508	0.359	0.429
Benzo[ghi]peryleen	4.896	5.705	5.620	5.282	5.358	5.662	5.627	5.735	4.832	5.139
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	6.124	7.759	6.312	6.122	6.360	7.255	6.791	6.543	5.467	5.913
Som 6 PAK van Borneff	26.585	35.655	26.225	24.226	25.813	25.875	27.402	26.899	19.135	21.502
Som 9 PAK Staring	32.604	43.042	28.752	26.591	26.995	25.318	30.433	28.728	17.677	24.323
Som 10 PAK van VROM	39.115	50.231	36.332	34.380	34.349	34.614	38.771	36.659	25.542	32.213
Som 16 EPA PAK	80.058	93.654	70.014	71.469	66.572	68.536	71.737	67.901	54.281	64.321
Minerale olie (mg/kg d.s.)	1208	2019	1651	2026	1910	1325	1581	1679	1400	1185

Petroleumhaven en Wemeldinge bewerkt

Monster:	PH bew 1	PH bew 2	PH bew 3	PH bew 4	PH bew 5	WD bew 1	WD bew 2	WD bew 3	WD bew 4	WD bew 5
D.S.-gehalte (%):	77.78	76.92	77.42	80.75	78.05	78.94	80.03	80.36	79.07	77.88
O.S.-gehalte (%):	6.38	6.04	7.06	6.05	7.08	4.79	4.88	4.69	5.09	4.67
PAK (mg/kg d.s.)										
Naftaleen	0.632	0.603	0.645	0.637	0.727	0.298	0.210	0.180	0.216	0.223
Acenafteen	22.062	23.357	24.446	24.335	28.429	9.554	3.222	2.739	5.638	2.990
Fluoreen	0.680	0.729	0.711	0.776	0.815	0.863	0.153	0.161	0.488	0.205
Fenantreen	2.621	2.491	2.841	3.471	3.610	5.938	2.601	1.451	3.984	2.132
Antraceen	1.411	1.649	1.770	1.866	2.004	1.755	0.732	0.571	0.598	0.678
Fluoranteen	3.126	2.551	2.787	3.738	4.094	13.297	6.990	5.589	6.860	6.411
Pyreen	2.224	1.698	1.622	2.474	2.696	11.865	7.015	5.695	7.147	6.563
Benz[a]antraceen	2.093	1.599	1.577	2.366	2.533	6.120	3.180	2.549	2.884	3.099
Chryseen	2.822	2.766	2.769	3.629	3.788	7.445	3.932	3.313	3.859	3.912
Benzo[b]fluoranteen	2.175	1.860	2.025	2.568	2.978	5.758	3.318	2.887	3.128	3.306
Benzo[k]fluoranteen	1.169	0.918	0.988	1.311	1.465	2.915	1.654	1.450	1.580	1.633
Benzo[a]pyreen	2.826	2.288	2.515	3.117	3.508	6.465	3.604	3.213	3.383	3.556
Dibenz[a,h]antraceen	0.370	0.299	0.321	0.380	0.425	0.469	0.281	0.252	0.274	0.283
Benzo[ghi]peryleen	5.272	5.734	5.986	6.739	6.808	4.127	2.468	2.258	2.901	2.531
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	4.521	4.281	4.664	5.316	5.928	5.323	3.182	2.954	3.085	3.159
Som 6 PAK van Borneff	19.088	17.631	18.964	22.788	24.782	37.886	21.216	18.351	20.938	20.596
Som 9 PAK Staring	18.922	16.851	17.982	22.841	24.794	50.557	26.164	21.183	26.765	24.932
Som 10 PAK van VROM	26.492	24.879	26.542	32.189	34.464	53.685	28.553	23.528	29.351	27.334
Som 16 EPA PAK	54.003	52.822	55.665	62.722	69.807	82.193	42.543	35.261	46.027	40.681
Minerale olie (mg/kg d.s.)	1902	1861	2058	1951	2200	616	491	574	618	583

Wemeldinge onbewerkt

Monster:	Boven 1	boven 2	boven 3	boven 4	boven 5	onder 1	onder 2	onder 3	onder 4	onder 5
D.S.-gehalte (%):	78.96	79.60	78.52	75.58	79.76	73.84	73.61	73.54	73.80	75.59
O.S.-gehalte (%):	7.71	4.91	5.25	5.77	6.09	7.05	6.80	5.70	6.30	4.86
PAK (mg/kg d.s.)										
Naftaleen	0.280	0.353	0.260	0.319	0.302	0.315	0.201	0.322	0.397	0.000
Acenafteen	2.952	3.775	3.512	3.542	6.525	4.232	3.298	3.198	3.597	1.517
Fluoreen	0.200	0.229	0.306	0.280	0.366	0.285	0.240	0.311	0.226	0.136
Fenantreen	1.796	1.892	2.816	2.654	2.513	3.054	2.125	2.887	2.087	0.873
Antraceen	0.465	0.460	0.726	0.563	0.576	1.050	0.766	1.049	0.880	0.292
Fluoranteen	5.688	7.364	8.470	7.024	6.236	14.393	6.126	8.489	6.270	3.054
Pyreen	6.150	8.782	8.561	7.616	6.349	11.879	5.496	8.256	5.902	3.380
Benz[a]antraceen	2.801	3.633	4.044	3.551	2.731	7.779	2.980	4.286	2.869	1.400
Chryseen	4.242	6.214	5.734	0.518	3.917	10.650	3.797	5.580	4.510	2.139
Benzo[b]fluoranteen	3.514	4.680	4.596	4.188	3.090	6.596	3.101	4.314	3.496	2.083
Benzo[k]fluoranteen	1.703	2.262	2.224	1.936	1.530	3.315	1.583	2.248	1.670	1.000
Benzo[a]pyreen	3.686	4.973	5.019	4.305	3.526	7.153	3.506	5.029	3.836	2.191
Dibenz[a,h]antraceen	0.234	0.341	0.312	0.202	0.218	0.515	0.262	0.363	0.193	0.150
Benzo[ghi]peryleen	1.663	1.675	1.992	1.730	1.556	4.073	2.242	2.797	1.666	0.949
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	3.367	4.401	4.106	3.749	2.954	5.833	3.093	4.121	2.712	1.772
Som 6 PAK van Borneff	19.620	25.355	26.407	22.931	18.891	41.365	19.651	26.999	19.649	11.048
Som 9 PAK Staring	24.094	31.708	33.934	25.018	24.486	54.277	24.224	34.193	25.844	13.167
Som 10 PAK van VROM	25.690	33.226	35.390	26.348	25.841	57.617	26.419	36.808	26.895	13.669
Som 16 EPA PAK	38.740	51.034	52.678	42.176	42.389	81.125	38.816	53.250	40.309	20.934
Minerale olie (mg/kg d.s.)	570	683	641	652	595	787	411	855	788	654

Aanhangsel 2 Resultaten tenax extractie (uitgedrukt in % geextraheerd door tenax t.o.v. totaal.)

	PH bewerkt		*PH niet bewerkt boven*		*PH niet bewerkt onder*		*Wem bewerkt*	
	gem	std	**gen**	std	**gem**	std	**gem**	std
Fluoreen	**12.6**	8.6	**10.2**	7.5	**2.8**	0.1	**2.3**	1.4
Fenantreen	**9.0**	3.1	**17.4**	3.2	**15.7**	3.7	**2.2**	1.0
Antraceen	**15.6**	22.5	**13.5**	16.6	**8.2**	10.6	**1.2**	0.6
Fluoranteen	**4.6**	1.1	**10.2**	8.7	**6.3**	1.8	**1.4**	0.7
Pyreen	**3.7**	1.4	**7.5**	7.7	**7.3**	4.1	**0.9**	0.3
benz[a]antraceen	**2.6**	1.1	**7.2**	3.0	**16.8**	3.3	**1.8**	0.1
Chryseen	**3.4**	1.7	**9.4**	3.9	**16.4**	2.6	**1.7**	0.4
Benzo[b]fluoranteen	**3.7**	1.8	**6.5**	2.5	**10.3**	2.1	**1.2**	0.3
Benzo[k]fluoranteen	**3.6**	1.6	**6.7**	3.1	**9.1**	1.2	**0.9**	0.4
Benzo[a]pyreen	**4.0**	1.7	**6.6**	2.5	**8.3**	0.8	**0.8**	0.3
Benzo[ghi]peryleen	**4.9**	1.5	**5.2**	1.7	**4.4**	0.7	**2.2**	0.8
Indeno[1,2,3-cd] pyreen	**3.0**	1.0	**4.0**	1.7	**3.5**	0.8	**1.1**	0.4
Som 9 PAK's Staring	**5.6**	1.9	**10.6**	5.0	**10.2**	1.6	**1.3**	0.3
Som 10 PAK's van VROM	**5.0**	1.7	**8.9**	4.0	**8.2**	1.5	**1.4**	0.4

	WEM niet bewerkt boven		*WEM niet bewerkt onder*		*GH*		*ZZ*	
	gem	Std	**gem**	Std	**gem**	std	**gem**	std
Fluoreen	**8.1**	5.4	**18.5**	5.8	**6.9**	1.7	**1.7**	0.5
Fenantreen	**3.8**	3.1	**9.6**	1.5	**8.6**	0.8	**3.0**	0.7
Antraceen	**1.7**	0.3	**4.6**	0.7	**3.6**	0.5	**1.3**	0.2
Fluoranteen	**1.6**	0.3	**4.9**	2.3	**17.0**	7.5	**2.0**	0.7
Pyreen	**0.9**	0.2	**4.0**	1.8	**10.1**	7.3	**1.3**	0.4
benz[a]antraceen	**2.7**	0.7	**6.1**	4.4	**7.6**	3.9	**2.1**	1.3
Chryseen	**2.5**	0.7	**11.5**	13.6	**7.7**	5.5	**1.6**	1.1
Benzo[b]fluoranteen	**2.2**	0.7	**4.3**	1.1	**10.1**	4.6	**2.2**	0.8
Benzo[k]fluoranteen	**1.0**	0.2	**3.4**	0.5	**8.9**	3.9	**1.8**	0.8
Benzo[a]pyreen	**0.9**	0.2	**3.2**	0.3	**6.5**	2.9	**1.3**	0.7
Benzo[ghi]peryleen	**2.0**	0.2	**2.9**	0.3	**7.9**	1.0	**2.3**	0.6
Indeno[1,2,3-cd] pyreen	**1.0**	0.3	**2.5**	0.8	**3.9**	1.4	**1.6**	0.5
Som 9 PAK's van Staring	**2.0**	0.5	**5.4**	1.6	**8.8**	2.7	**1.9**	0.8
Som 10 PAK's van VROM	**1.7**	0.4	**4.6**	1.3	**7.6**	1.9	**1.9**	0.7

Aanhangsel 3 Zware metalen in boven en ondergrond

Monster	*As* mg/kg d.s.	*Cd* mg/kg d.s.	*Cr* Mg/kg d.s.	*Cu* Mg/kg d.s.	*Ni* mg/kg d.s.	*Pb* mg/kg d.s.	*Zn* mg/kg d.s.	*Hg* mg/kg d.s.
ZZ Boven 1	13.9	0.91	38.4	23.1	15.1	58	157	0.51
ZZ Boven 2	12.3	0.80	35.6	21.5	17.6	55	138	0.51
ZZ Boven 3	18.5	1.00	39.0	25.2	18.8	61	152	0.52
ZZ boven gem	14.9	0.91	37.7	23.3	17.2	58	149	0.51
ZZ boven sd	3.2	0.1	1.8	1.9	1.9	3.2	9.6	0.01
ZZ onder 1	13.8	0.87	37.0	22.5	14.5	60	141	0.60
ZZ onder 2	13.7	0.85	33.2	22.0	15.6	51	131	0.54
ZZ onder 3	12.1	0.72	29.9	21.4	12.3	55	120	0.48
ZZ 0nder Gem	13.2	0.8	33.4	22.0	14.1	55	131	0.54
ZZ onder sd	1.0	0.1	3.5	0.6	1.6	4.6	10.4	0.06
boven/onder	1.08	1.05	1.02	1.03	1.19	0.98	1.06	0.85
Sd	0.12	0.07	0.06	0.04	0.08	0.05	0.05	0.06
GH boven 1	19.2	2.39	54.9	34.6	19.8	60	268	1.15
GH boven 2	16.7	2.00	47.5	30.5	17.8	97	224	1.02
GH boven 3	17.0	2.13	51.8	53.3	20.4	57	235	1.09
GH boven gem	17.7	2.2	51.4	39.5	19.3	71	242	1.09
GH boven sd	1.4	0.2	3.7	12.1	1.4	23	23	0.07
GH onder 1	10.7	0.93	26.6	14.8	11.5	36	112	0.57
GH onder 2	17.0	2.17	52.0	47.9	19.6	56	249	1.17
GH onder 3	17.1	2.24	53.2	33.1	19.7	55	252	1.12
GH 0nder Gem	14.9	1.8	43.9	31.9	16.9	49.0	204	0.95
GH onder sd	3.7	0.7	15.0	16.6	4.7	11.5	80	0.33
boven/onder	1.18	1.22	1.17	1.24	1.14	1.46	1.19	1.14
	0.12	0.19	0.16	0.29	0.14	0.21	0.19	0.17
PHOnbewerkt Boven 1	31.8	2.18	41.5	72.1	24.8	166	339	4.03
PHOnbewerkt Boven 2	39.5	2.10	32.5	64.2	21.6	163	301	4.33
PHOnbewerkt Boven 3	27.5	1.95	35.9	64.0	23.9	144	315	4.44
PHOnbewerkt Boven Gem	33.0	2.1	36.6	66.8	23.4	158	318	4.26
PHOnbewerkt Boven sd	6.1	0.1	4.5	4.6	1.6	12	19	0.21
PHOnbewerkt onder 1	12.1	1.00	13.0	36.0	10.9	69	165	2.89
PHOnbewerkt onder 2	28.1	2.05	46.2	70.3	25.3	154	340	3.28
PHOnbewerkt onder 3	34.6	2.60	57.1	84.8	30.5	233	426	4.25
PHOnbewerkt onder Gem	24.9	1.9	38.8	63.7	22.2	152	310	3.47
PHOnbewerkt onder sd	11.5	0.8	23.0	25.1	10.1	82	133	0.70
boven/onder	1.32	1.10	0.94	1.05	1.05	1.04	1.02	1.23
	0.23	0.21	0.31	0.20	0.22	0.27	0.21	0.09
WDOnbewerkt boven 1	15.0	0.95	42.0	36.8	17.4	230	291	0.61
WDOnbewerkt boven 2	12.1	0.92	26.1	28.2	13.4	111	258	0.45
WDOnbewerkt boven 3	13.1	0.97	28.3	28.7	12.5	98	196	0.41
WEM onbewerkt boven Gem	13.4	0.9	32.1	31.2	14.4	146	249	0.49
WEM onbewerkt boven sd	1.5	0.0	8.6	4.8	2.6	73	48	0.10
WDOnbewerkt onder 1	16.1	0.78	20.7	32.7	15.3	66	166	0.23
WDOnbewerkt onder 2	14.3	0.99	24.7	29.9	14.8	826	342	0.51
WDOnbewerkt onder 3	11.6	1.19	20.1	20.6	12.5	176	215	0.34
WEMonbewerkt 0nder Gem	14.0	1.0	21.9	27.7	14.2	356	241	0.36

WEMonder sd	2.2	0.2	2.5	6.4	1.5	411	91	0.14
boven/onder	0.96	0.96	1.47	1.13	1.01	0.41	1.03	1.36
Sd	0.10	0.11	0.17	0.14	0.10	0.83	0.21	0.20
PH bewerkt	36.2	2.29	42.0	72.9	23.5	176	359	3.39
PH bewerkt	36.2	2.45	43.0	73.7	23.8	173	441	3.81
PH bewerkt	30.4	2.01	38.9	66.8	21.1	157	340	3.68
PH berwerkt gem	34.3	2.3	41.3	71.1	22.8	169	380	3.63
PH bewerkt sd	3.3	0.2	2.1	3.8	1.5	9.9	53.4	0.21
WEM bewerkt	11.3	0.92	24.0	28.8	13.0	173	206	0.34
WEM bewerkt	11.8	0.93	29.9	27.0	14.0	129	234	0.30
WEM bewerkt	14.4	1.18	24.2	28.0	14.7	te hoog	387	0.49
WEM bewerkt gem	12.5	1.0	26.0	27.9	13.9	151	276	0.38
WEM bewerkt sd	1.6	0.1	3.4	0.9	0.9	30.9	97.3	0.10

Aanhangsel 4 Resultaten regenwormtoetsen

Kreekraksluizen 2001 bioassay

code grond		**code grond**	
KOBG	Kooyenburg		
PHB	Petroleumhaven bewerkt	**WDB**	Wemeldingen bewerkt
PHOO	Petroleumhaven onbewerkt onder	**WDOO**	Wemeldingen onbewerkt onder
PHOB	Petroleumhaven onbewerkt boven	**WDOB**	Wemeldingen onbewerkt boven
GH	Geulhaven	**ZZ**	Zierikzee

inzet: 2/10/'01 **afbraak:** 30/10/'01 incubatietijd 4 weken

---

grond: ± ½ L grond/pot
grond is door SC verkruimeld en door Alterra E/M op het oog op veldvocht gebracht
verder is uit de grond grote steentjes, puin en grof organisch materiaal met de hand verwijderd

worm: L. rubellus adult (5 wormen/pot)

voedsel: Elzeblad 2000 (50 g verkruimeld, vocht verzadigd blad/pot = 15 g luchtdroog)

Wormen: 2 etmalen gehongerd (na 1 etmaal weer op schoon filtreerpapier gezet) en de helft van de wormen uit GH, PHOO en WDB na 1 etmaal op schaal met agar (gedurende 1 etmaal) en daarna ingevroren

agar agar aangemaakt met Milli Q water, schaal 14 cm doorsnee hierin 100 ml agar is ½ cm dikte (steriel)

---

grond	Pot nr.	Inzet gew. 5 wormen in mg	Afbraak N=	afbraak gewicht in mg	aantal cocons	opmerkingen	
KOBG	1-1a	6826	5	9383	33	**650 g luchtdroge grond/pot**	blad toegevoegd 24/10
	1-1b	6877	5	8553	25	vochtgehalte na toevoeging demiwater	
	1-1c	6755	5	8449	23	15,1%=17,8	
	1-1d	6762	5	9243	26	op basis ovendroog gewicht	
PHB	2-2a	7098	5	7641	9	**550 g veldvochtige grond/pot**	
	2-2b	7643	5	8358	9	vochtgehalte 22,7%=29,3%	blad toegevoegd 24/10
	2-2c	6312	5	7061	12	op basis ovendroog gewicht	
	2-2d	7022	5	7665	9		
	PHB	0					

PHOO	3-3a	6591	4	6151	5	**600 g veldvochtige grond/pot**
	3-3b	7075	5	7229	7	
	3-3c	6930	5	7694	6	vochtgehalte 24,7%=32,8%
	3-3d	7198	4	5640	4	op basis ovendroog gewicht
	PHOO	0				
PHOB	4-4a	6839	5	7690	13	**500 g veldvochtige grond/pot**
	4-4b	7199	5	7691	15	vochtgehalte 22,2%=28,5,8%
	4-4c	7382	5	7789	5	op basis ovendroog gewicht
	4-4d	7998	5	9063	10	
	PHOB	0				
WDB	5-5a	7262	5	10118	20	**600 g veldvochtige grond/pot**
	5-5b	6361	5	7704	22	vochtgehalte 19,5%=24,2
	5-5c	7717	5	9239	7	op basis ovendroog gewicht
	5-5d	6563	5	7539	19	
	WB	0				
WDOB	6-6a	6003	5	7125	19	**600 g veldvochtige grond/pot**
	6-6b	6559	5	8202	20	vochtgehalte 19,3%=23,9%
	6-6c	6625	5	8068	19	op basis ovendroog gewicht
	6-6d	6418	5	8221	18	veel steentjes en schelpen in de grond
	WOB	0				
WDOO	7-7a	6122	5	7210	10	**600 g veldvochtige grond/pot**
	7-7b	7068	5	8101	10	vochtgehalte 21,9%=28,0%
	7-7c	6726	5	7936	14	op basis ovendroog gewicht
	7-7d	6493	5	7913	15	
	WOO	0				
GH	8-8a	5525	4 + 1†	5879	24	**650 g veldvochtige grond/pot**
	8-8b	5893	5	7563	27	vochtgehalte 16,5%=19,2% op basis ovendroog
	8-8c	7166	5	8956	26	en 1 rode cocon (oud)
	8-8d	6763	5	8735	31	
	GH	0				
ZZ	9-9a	7411	5	10043	27	**600 g veldvochtige grond/pot**
	9-9b	5632	5	7639	20	vochtgehalte 22,0%=28,3%
	9-9c	7249	5	8545	39	op basis ovendroog gewicht
	9-9d	6188	5	9299	19	
	ZZ	0				

Aanhangsel 5 Resultaten springstaartentoets

Eerste toets. Resultaten voldeden niet aan kwaliteitscriteria van AquasSense i.v.m de grote spreiding bij de blanco, wat veroorzaakt kan zijn door de kwaliteit van de gebruikte springstaarten. Omdat dit de eerste maal is geweest dat deze toets is gebruikt, zijn de resultaten toch opgenomen.

	Overleving		*Juvenielen/springstaart*	
	Gemiddeld	std	gemiddeld	std
Blanco	83	15	16	7
phb	45	25	6	2
phob	5	10	4	2
phoo	3	5	3	2
wdb	98	5	10	4
wdob	100	0	19	9
wdoo	15	17	8	1
gh	53	43	10	6
zz	100	0	14	5

Resultaten van tweede meting. Door een grotere betrouwbaarheid van de blanco kon statistisch worden getoetst. De test is in triplo uitgevoerd i.v.m. een tekort aan organismen van de juiste leeftijd. De resultaten zijn door AquaSense gerapporteerd onder projectnummer 1464-20 dd 16-01-02.

	Overleving			*Juvenielen/springstaart*			*PH-KCl*
	Gemiddeld	std	significantie	gemiddeld	std	significantie	
Blanco	100	0		59	11		5.8
phb	23	23	*	16	11	**	7.1
phob	7	12	*	7.3	4.4	*	7.2
phoo	0	0	*	1.2	0.2	*	7.1
Wdb[1)]	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.		n.b.
wdob	84	6		48	7		7.6
wdoo	6.7	5.8	*	12	5	*	7.5
gh	30	35	*	34	42		7.7
zz	97	6		57	13		7.5

* significant verschillend t.o.v. de blanco ($p < 0.05$)

** net niet significant verschillend t.o.v. de blanco ($p = 0.05$)

1) Bij de eerste meting viel de reproduceerbaarheid van de blanco tegen. De meting is daarom herhaald. Voor dit monster was echter onvoldoende materiaal overgebleven. In de eerste meting waren de resultaten vergelijkbaar met die van de blanco