

Haalbare Productkwaliteit en Restricties bij Extensieve Landfarming van Bagger-species

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van RIZA-AKWA

Haalbare Productkwaliteit en Restrisico's bij Extensieve Landfarming van Baggerspecies

**J. Harmsen
A. van den Toorn
O.M. van Dijk-Hooyer
H.J.J. Wieggers
A.J. Zweers**

Alterra-rapport 044

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

REFERAAT

Harmsen, J., A. van den Toorn, O.M. van Dijk-Hooyer, H.J.J. Wieggers en A.J. Zweers, 2000. *Haalbare Productkwaliteit en Restrisico's bij Extensieve Landfarming van Baggerspecie*. Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 044. 88 blz. 22 fig.; 22 tab.; 26 ref.

In deze studie zijn de risico's van vier verschillende sedimenten, die al gedurende 4 tot 8 jaar waren gereinigd met behulp van intensieve en extensieve landfarming onderzocht. De biologisch beschikbare fracties zijn vastgesteld met chemische en fysische testen. Ecologische risico's zijn onderzocht met bioassays en een bioaccumulatietoets. De resultaten zijn vergeleken met de chemische samenstelling en data verkregen op de landfarm Kreekraksluizen. In de partiële extractie konden drie verontreinigingsfracties worden onderscheiden, snel, langzaam en zeer langzaam desorberend. Deze fracties konden in verband worden gebracht met de resultaten van bioassays, bioaccumulatie en de biologische afbraak op de landfarm. De gemeten biobeschikbaarheid geeft daarom mogelijkheden tot sturing van de biologische afbraak en inzicht in risico's op een landfarm.

Four different sediments, polluted with PAH and mineral oil, were studied, which were already treated with intensive and intrinsic landfarming at demonstration scale during 4 to 8 years. The bioavailability was assessed using chemical and physical tests. The ecological risks were examined using bioassays and bioaccumulation tests. The results of these tests were compared with the chemical composition and experimental data from the demonstration fields. The partial extraction tests turned out to distinguish three fractions of pollutants: fast, slow and very slow desorbing. These fractions could be related to the results of the bioassays, the bioaccumulation tests and the bioremediation on the experimental fields. The measured bioavailability is therefor an excellent tool to manage clean-up results and risks on a landfarm.

Trefwoorden: landfarming, baggerspecie, PAK, minerale olie, biobeschikbaarheid, biodegradatie, risico's, bioassays

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 42,50 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 044. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

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

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

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

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

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
Executive Summary	11
1 Inleiding	19
1.1 Achtergrond	20
1.2 Knelpunten en Doelen	22
1.2.1 Knelpunten	22
1.2.2 Doelen	23
2 Uitvoering	25
2.1 Voorgeschiedenis landfarming	25
2.2 Monitoring	27
2.2.1 Afbraak	28
2.2.2 Fysische omstandigheden	29
2.2.3 Mobiliteit en biobeschikbaarheid	29
2.2.4 Ecotoxicologische risico's	30
3 Resultaten biologische afbraak	33
3.1 Fysische omstandigheden	33
3.1.1 Chloride-gehalte	33
3.1.2 Structuur	34
3.1.3 Rijping van de species.	35
3.1.4 Volume percentage gasgevulde poriën	36
3.1.5 Begroeiing en bewortelingsdiepte	36
3.2 Afbraak van PAK	40
3.2.1 Verdeling over de verschillende ringsystemen	45
3.3 Afbraak van Minerale olie	46
4 Resultaten beschikbaarheid	49
4.1 Gehalten drainwater	49
4.2 Uitloogtoetsen	50
4.3 Tenax-toets	51
4.3.1 Te verkrijgen resultaten	51
4.3.2 Betrouwbaarheid van de verkregen informatie	53
4.3.3 Resultaten met de Tenaxmethode toegepast in de verschillende species	55
4.3.3.1 Snelle, trage en zeer trage fracties	57
4.3.4 Kinetiek en mogelijkheid voor afbraak	58
4.4 Azijnzuurextractie	59

5	Ecotoxiciteit	60
	5.1 Bio-assays	61
	5.1.1 Petroleumhaven	61
	5.1.2 Wemeldinge	63
	5.1.3 Geulhaven	64
	5.1.4 Zierikzee	65
	5.2 Bio-accumulatie	66
6	Evaluatie en conclusies	69
	6.1 De chemische meting van de beschikbaarheid	70
	6.2 Afbraak	71
	6.3 Risico's	74
	6.4 Consequenties voor de sturing van de landfarm	75
	6.5 Bereikte resultaten	77
7	Aanbevelingen voor verder onderzoek	79
	Literatuur	81
	<i>Aanhangsel</i>	
	1 Resultaten van de uitloogtoetsen	85

Woord vooraf

Dit onderzoek is een initiatief van RIZA-AKWA en Staring Centrum (nu Alterra) en is een voortzetting van onderzoek uitgevoerd in POSW kader (Programma Ontwikkeling en Saneringsprocessen Waterbodems). Resultaten van dit voorgaande onderzoek over intensieve en extensieve landfarming van baggerspecie zijn gepubliceerd in POSW rapporten (DLO, 1997 a en b). Bij toepassing van landfarming, maar ook bij andere biologische technieken en actief bodembeheer wordt de vraag in hoeverre er risico's bestaan voor de omgeving steeds belangrijker. Dit onderzoek is opgezet om meer inzicht te verkrijgen in deze risico's. Het hier beschreven onderzoek vond plaats in het kader van AKWA (Advies- en Kenniscentrum Waterbodems) en maakte deel uit van het DLO-onderzoeksprogramma 329 (Bodemkwaliteit en beheer)

Het praktische onderzoek is grotendeels uitgevoerd in 1997, gevolgd door een beperkte monitoring in 1998. De resultaten zijn verwerkt met medeneming van noodzakelijke oudere gegevens. De auteurs willen M. Ferdinandy, G. Cornelissen, C. van de Guchte, L. de Poorter (allen RIZA) en J.M. Lourens (RIKZ) bedanken voor hun commentaar en suggesties en de inbreng tijdens de workshop waarbij de eerste uitwerking van de gegevens zijn besproken.

Deze rapportage bevat de waarnemingen gedaan in 1997 en 1998 en is een compleet overzicht van de activiteiten in deze jaren. In 1999 zijn de waarnemingen voortgezet en uitgebreid met de in deze rapportage gedane aanbevelingen. Er is nog steeds sprake van een voortschrijdende verbetering van inzicht. In het jaar 2000 zullen als gezamenlijke activiteit van AKWA en Alterra alle resultaten van Kreekraksluizen wordt verwerkt in een voor de doelgroep toegankelijke rapportage.

Samenvatting

Landfarming is een biologische reinigingstechniek, die gebruikt kan worden voor de reiniging van met minerale olie en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) verontreinigde baggerspecie. Bij intensieve landfarming worden procescondities geoptimaliseerd en wordt de baggerspecie ontwaterd waardoor de goed biologisch beschikbare verontreinigingen kunnen worden afgebroken. Bij extensieve landfarming worden inspanningen geminimaliseerd en is het mogelijk de moeilijk beschikbare fractie van een verontreiniging op termijn, op een goedkope wijze, te verwijderen. Ook voor de makkelijk beschikbare fractie is het niet persé noodzakelijk een intensieve behandeling toe te passen en kan een extensieve behandeling succesvol zijn. Het is echter wel van belang om tijdens de gehele behandeling van de baggerspecie een indruk te hebben van de risico's voor de omgeving en de mogelijkheden voor afbraak. De biologische beschikbaarheid speelt hier een belangrijke rol bij.

De biologische beschikbaarheid voor micro-organismen kan worden vertaald in een afbraaksnelheid en in risico's voor het eco-systeem. De biobeschikbaarheid kan worden bepaald met behulp van chemische toetsen, bio-assays, bio-accumulatietoetsen en onderzoek in de praktijk. Hierdoor wordt het mogelijk de resultaten van een reiniging te voorspellen en tevens een beter beeld te krijgen van de risico's voor, tijdens en na de sanering van baggerspecie. Toetsing in de praktijk van dit idee heeft echter onvoldoende plaats gevonden.

Op de locatie Kreekraksluizen bevinden zich enkele baggerspecies, die zich in verschillend stadium van reiniging bevinden. De species zijn uitgebreid gemonitord. Op de landfarm is gebruik gemaakt van de mogelijkheden van extensieve landfarming om ook de slecht biologisch beschikbare fractie te verwijderen en van het toepassen van intensieve landfarming voor de ontwatering en de verwijdering van de biologisch beschikbare fractie.

Dit rapport beschrijft de resultaten van een uitgebreide monitoring in 1997 en een beperktere monitoring in 1998, waarin de relatie tussen afbraak, biobeschikbaarheid en risico's zijn onderzocht. De species zijn onderworpen aan een groot aantal toetsen:

- Afbraak PAK en minerale olie
- Omstandigheden bepalend voor biologische afbraak
- Uitspoeling via drainwater
- Uitloogtoetsen
- Meting biologische beschikbaarheid m.b.v. tenax-toets en azijnzuurextractie
- Bio-assays met verschillende organismen
- Bio-accumulatie

Het bleek dat het mogelijk is om de biologische beschikbare fractie te meten m.b.v. chemische extractietoetsen. Aangetoond is dat dit kan worden gerelateerd aan afbraaksnelheden en ecotoxicologische risico's van in de bodem levende organismen.

De gemeten biobeschikbaarheid is daarom bruikbaar als parameter om de biologische afbraak in de landfarm te optimaliseren en de risico's te controleren. Als de biologische beschikbaarheid groot is, dan zijn de mogelijke afbraaksnelheid maar ook de risico's groot. In zo'n geval, zal toepassen van intensieve landfarming de afbraak versnellen en de risico's doen afnemen. Als de beschikbaarheid klein is, zal stimulering van de afbraak weinig effectief zijn. De afbraak wordt dan gelimiteerd door de desorptiesnelheden en de risico's zijn dan ook klein. Het goedkopere extensieve landfarming wordt dan effectief. De testen laten zien dat de risico's voor in water levende organismen klein zijn en er bovendien geen uitspoeling van PAK en minerale olie optreedt, zelfs bij hoge concentraties van deze verontreinigingen in de specie. Dit betekent dat de landfarm niet zal zorgen voor een verslechtering van de grond- en oppervlaktewaterkwaliteit.

Discussiepunt is nog wat als aftelpunt moet worden gekozen, waar de risico's nihil zijn en wat een aanvaardbaar risico is. Als dit duidelijk is dan kunnen chemische toetsen of bio-accumulatietoetsen inzicht verschaffen in de risico's van te behandelen en behandelde baggerspecie. De metingen van de beschikbaarheid kunnen dan worden ingezet bij besluitvorming over de verspreiding van baggerspecie, reiniging van baggerspecie, actief bodembeheer en kunnen deel uitmaken van een beoordelingssysteem, waardoor het beheer kan verbeteren.

Executive Summary¹

Introduction

Landfarming is a well-known, relatively simple and inexpensive biological treatment technique for soils and sediments contaminated with organic pollutants. The biodegradation of these compounds requires oxygen. Since sediments have an anaerobic origin, due to the water filled pores, landfarming of sediments starts with dewatering and ripening. As soon as air-filled pores exist, the degradation can start.

Bioremediation of soils and sediments often follows a characteristic pattern: starting with high degradation rates of the bioavailable part of the pollutant (phase 1), followed by slow rates for the strong adsorbed part (phase 2). This part can be degraded, after (slow) desorption from the solid phase to the water-phase.

This two-phased character of bioremediation affects the way in which a landfarm can be managed most effectively. In the Netherlands we do distinguish three different landfarming techniques (see table A).

Table A. Different landfarming techniques

Steps in landfarm	Goal of process control	Technique
1. dewatering and ripening	providing aerobic conditions (ploughing)	intensive landfarming
2. fast biodegradation (phase 1)	limited by process conditions	intensive landfarming or greenhouse farming
3. slow biodegradation (phase 2)	limited by availability	intrinsic landfarming

In step 1 and 2 of the landfarm, bioremediation is limited by biological activity; which can be increased by cultivation (intensive landfarming or greenhouse farming). In step 3 the sediment is fully ripened and aerobic, but biodegradation is limited by bioavailability. A long time, research was aimed at increasing the bioavailability, which did not lead to a breakthrough. It was shown that the strongly absorbed fraction could be degraded, by enlarging the residence time till 5-30 years (Harmsen et al., 1997b).

To manage an intrinsic landfarm it is necessary to have quantitative knowledge on the bioavailability. This study investigated the applicability of different techniques for the quantification of bioavailability (mobility) of organic pollutants and their usefulness in the management and the control of the environmental risks of landfarming.

¹This chapter is a reprint with permission from : J. Harmsen and M. Ferdinandy, 1999. Measured Bioavailability as a Tool for Managing Clean-up and Risks on Landfarms. A. Leeson and B.C. Alleman (eds), *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*, 57-62. Battelle Press.

Materials and methods

It is known that the distribution of available/non-available pollutants is depending on the type of sediment as well as the phase in bioremediation. Therefore, the experiments were performed with four different sediments (polluted with PAH and mineral oil) that were in different phases of landfarming in a demonstration field (300 - 1000 m³ per sediment) (SC-DLO, 1997a and b). Table B gives an overview. While the landfarming continued, the PAH and mineral oil contents were measured to determine the degradation rates. The samples for the tests described in this paper were taken in September 1997.

Table B. Origin and phase of treatment of the investigated sediments

Sediment	Type of Treatment	Time of Treatment	Oxygen Situation	Phase in Bioremediation ⁽¹⁾	PAH (mg/kg d.m.) ⁽²⁾	Mineral oil (mg/kg d.m.)
PET	(start)	0 year	Anaerobic	Start	550	12,000
	Cultivation	3 years	Aerobic	End of phase 1	35	3,000
	Vegetation-t	3 years	Aerobic	End of phase 1	45	4,000
	Vegetation-b	3 years	Partly aerobic	Phase 1	120	6,000
WEM	-	0 years	Anaerobic	Start	45	1,750
	Cultivation	3 years	Aerobic	End of phase 1	30	700
	Vegetation-t	3 years	Aerobic	End of phase 1	30	700
	Vegetation-b	3 years	Partly aerobic	Phase 1	30	1.100
GH	Cultivation vegetation	8 years	Aerobic	Far in phase 2	2	300
ZZ	Cultivation vegetation	8 years	Aerobic	Far in phase 2	15	300

phase 1: fast bioremediation, phase 2: slow bioremediation. (2) expressed as 10 PAH of the Dutch National List. PET = Petroleumharbor, WEM = Wemeldinge harbor, GH = Geulharbor, ZZ = Zierikzee, t = top layer, b = bottom layer

The bioavailability was assessed using chemical and physical tests:

- ? *Leaching tests*, PAH were measured in the drainagewater of the landfarm, in pore water taken in the soil just below the sediment and in water from a leaching test (CEN-test)
- ? *Partial extraction*, the sediments were extracted with 70% acetic acid. These results can be correlated with the biodegradable fraction (Doddema et al., 1998).
- ? *Solid phase extraction*, desorption through the waterphase was measured using Tenax as adsorption medium. This gives the bioavailable fraction but also information on the kinetics of desorption (Cornelissen et al., 1997a).

The ecological risks were examined using bioassays and bioaccumulation tests. It was necessary to distinguish between freshwater and saline sediments (table C).

Table C. Organisms used with the bioassays and bioaccumulation tests

Saline sediments, Petroleumharbor Wemeldinge harbor	Fresh sediments, Geulhaven harbor, Zierikzee harbor
<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Vibrio fischeri</i>
<i>Crassostrea gigas</i>	<i>Daphnia magna</i>
<i>Corophium volutato</i>	<i>Chironomus riparius</i>
<i>Oligochaetes</i>	<i>Oligochaetes</i>

Results and discussion

Biodegradation

Most of the PAH degradation already had taken place, prior to this study, in the first phase of bioremediation. For the present study, the degradation rate was calculated for the period September 1996 till September 1998. In this way the present rates could be related to the tests for bioavailability and risks (see below). Degradation rates were only (relatively) high in the partly aerobic layers of PET and WEM sediments (see Table D). These were the lower layers of the not cultivated fields covered with vegetation. In all the other sediments and layers, bioremediation already reached the second phase of bioremediation.

Because the low molecular PAH are easier to degrade, the composition of the individual PAH changes during the degradation. In figure A this is illustrated for PET and WEM sediments, treated in the cultivated landfarms. After three years the contribution of the four rings PAH becomes more important.

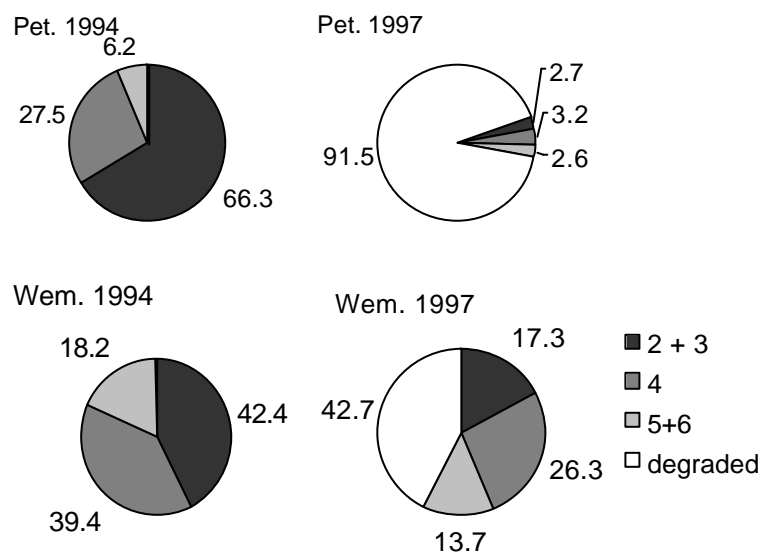


Fig. A. Composition of PAH in original (1994) and treated sediments on the cultivated landfarm (1997).

Bioavailability

Bioavailability was measured with physical tests (Leaching tests, pore water, drainage water) and in chemical tests (mild extraction with acetic acid, solid phase extraction with Tenax).

The physical tests gave little information related to the biodegradation rates. Leaching tests turned out not to be useful in determining the bioavailability. Concentrations of PAH and mineral oil were below detection level, with exception of the most polluted PET sediments where mineral oil was detected. In the drainage water from the PET and WEM landfarms, very little PAH could be detected (<0.1 µg/L, sum of 10 National List). The concentrations in the pore water just below the sediment were slightly higher (ca. 0.15 µg/L). This was expected, since the pore water is more in equilibrium with the sediment than is the drainage water. The partition coefficients between pore water and organic matter for the individual PAH expressed as K_{oc} were 7-7.5. This means that the availability of PAH was lower than expected (K_{oc} values of 4.5-6.5). The presence of mineral oil could not be established.

The chemical tests turned out to have good correlation's with the PAH degradation (see table D and figure B). The results of both tests were comparable and made it possible to distinguish between individual PAH. The solid phase extraction furthermore results in differences in desorption rates: in a fast, slow and very slow fraction (table D). The rate constants (first order kinetics) were between 0.12 and 0.65 hr⁻¹ for the fast fraction and 0.42·10⁻³ and 3.95·10⁻³ hr⁻¹ for the slow fraction.

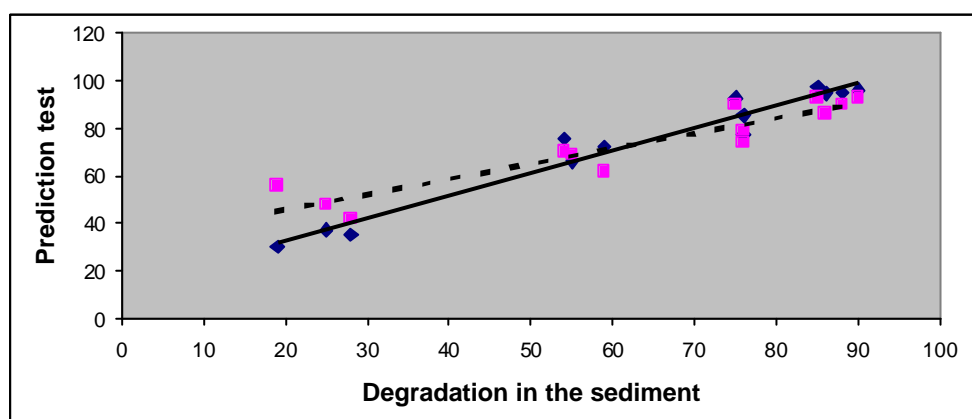


Fig. B. PAH in fresh dredged Petroleum harbour sediment. ? acetic acid ? tenax. At the right low molecular PAH, at the left high molecular ones

Ecotoxicological risks

The toxicological risks were measured using bioassays and bioaccumulation tests. Bioassays were carried out with organisms that live in the water phase (*Vibrio Fisheri* and *Daphnia Magna*) and the solid phase (*Crassostrea gigas*, *Corophium voluclator* and *Chironomus riparius*).

The water assays only showed toxicity in the most polluted PET sediment, in the untreated sample and in the partly aerobic sample (table D), where the bioavailability was measured to be high. The other samples were non toxic. Therefore it can be concluded that these assays are not very sensitive for sediments. Bioassays for the solid phase of the sediment showed more variation in toxicity and had better relations with the degradation rate and the solid phase extraction test (size of fast desorbing fraction) (see table D).

Bioaccumulation of PAH was highest in PET sediments and lowest in GH and ZZ sediments, which is in accordance with the high fast bioavailable fraction. In two of the three WEM sediments bioaccumulation is related to the fast bioavailable PAH. In the partly aerobic layer the bioaccumulation is increased. This is not agreement with the measured available part, but can be explained by the limited possibility for degradation caused by partly anaerobic circumstances. Representative sampling in this non-homogeneous layer is very difficult. The four rings PAH, fluoranthene and pyrene, have become the most important accumulating PAH.

Table D. Degradation of PAH on the landfarm, measured bioavailability, results bioassays and bioaccumulation

Sediment	Treatment	Degradation rate		HAc test	Tenax test			Bioassays					Bioaccumulation
		mg/kg /year	%		%	Fast fraction	Slow fraction	Very slow fraction	<i>Vibrio Fisheri</i>	<i>Daphnia Magna</i>	<i>Corophium volutator</i>	<i>Crassostrea gigas</i>	
					%	%	%	EC ₂₀	LC ₅₀	Mortality (%)	PNR (%)	Mortality (%)	mg/kg d.m.
Blank								>45	>100	4.5	-5,4	7	1.3
PET	Original sediment	400	82	87	80	16	4	8.4		100	99		
	Cultivation	5	15	34	9	13	78	>45		17	58		30
	Vegetation, aerobic	10	22		34	41	25	>45		76	98		27
	Vegetation, partly aerobic	60	50		45	26	39	30		98	96		79
WEM	Original sediment	10	22	41	21	13	66	>45		77	39		
	Cultivation	5	16					>45		6	13		6.8
	Vegetation, aerobic	5	16		12	39	49	>45		10	14		6.8
	Vegetation, partly aerobic	5	16		10	5	85	>45		12	24		48
GH	Cultivation followed by vegetation	0.4	20	29	6	10	84	>45	>100			10	2.0
ZZ	Cultivation followed by vegetation	0.4	2.5	12	3	5	92	>45	>100			14	5.6

% = percentage of amount of PAH present in the sediment; EC₂₀= volume % of the original sample where the bioluminescence decreases with 20%; LC₅₀ = volume % where 50 % of the organisms shows an effect. PNR= Percent Netto Response, which is the amount death, misshapen and retarded animals calculated with the formula of Abbott (0 = no effect, 100 = maximum effect) and in % mortality

Conclusions

It is possible to measure the available part of PAH with chemical extraction tests. The results can be related to both the biodegradation rates as well as to the ecotoxicological risks for in sediment living organisms. Therefore: measuring the bioavailability holds a key in the process control of landfarming, for optimization of the biodegradation and for minimization of the risks.

When bioavailability is high, the potential risks and the potential of biodegradation are high. By cultivation (intensive landfarming) bioremediation is stimulated: available pollutants are quickly degraded and risks are minimised. When the availability is low, stimulation is ineffective. The degradation is limited by sorption and the risks are low. Cheaper intrinsic landfarming is most effective.

The tests show that risks for water living organisms and leaching of PAH from the landfarm are low even at high contaminant concentrations. This means that the influence of the landfarm on groundwater and ditches will be small.

With regard to the environmental risks, a very important point of discussion however remains. What will be our 'reference levels'? At which level of bioavailability and ecotoxicity for different organisms, the risks are nil or acceptable? These items will need further discussions and studies.

1 Inleiding

Biologische reiniging middels landfarming is een goedkope en goed werkende techniek, die gereed is voor grootschalige toepassing. In POSW kader is aangetoond dat deze techniek tot een sterke reductie van het gehalte aan organische verontreinigingen (minerale olie en PAK) kan leiden (SC-DLO, 1997a). De kwaliteit van de specie ná de reiniging, is sterk afhankelijk van de te behandelen specie. Wanneer voldoende tijd gegund wordt (orde-grootte 10 - 40 jaar) is totale reiniging tot aan streefwaarde-kwaliteit mogelijk (SC-DLO, 1997b).

Het nadeel van landfarming is dat gedurende meerdere jaren een relatief groot ruimtebeslag benodigd is. Om hiervoor te compenseren wordt momenteel onderzocht (o.a. in NOBIS kader) of een tweede nuttige toepassing van de terreinen, gedurende de reiniging, mogelijk is. Hierbij kan gedacht worden aan energieteelt of bebossing. Een tweede gedachte gaat uit naar het toepassen van licht verontreinigd 'gebiedseigen' materiaal, in vormen van 'Actief Bodem Beheer'.

Beide wijzen van aanpak vragen om een gedegen vaststelling van de risico's die hierbij mogelijk kunnen optreden. Welk risico is er voor uitloging van verontreinigingen naar het milieu en welke ecotoxicologische effecten heeft dit? Op de langere termijn zal deze kennis mogelijk geïntegreerd kunnen worden in de regelgeving.

Het in deze rapportage beschreven onderzoek betreft een voortzetting van twee POSW projecten op de proeflocatie nabij de Kreekraksluizen te Zeeland. Op de proefvelden zijn twee baggerspecies (Geulhaven en Zierikzee) momenteel reeds 8 jaar behandeld met landfarming (intensief --> extensief). Twee andere waterbodems (Petroleumhaven en Haven van Wemeldinge) zijn gedurende 3 jaar behandeld in een intensieve landfarm. De oorspronkelijke baggerspecies uit de Geulhaven en de havens van Zierikzee en Wemeldinge zijn op een 'normale' wijze verontreinigd geraakt. Petroleumhavenspecie wijkt af omdat in deze haven in de meidagen van 1940 grote hoeveelheden olie in de haven zijn gestroomd. Voor de eerste twee species komt het behalen van de streefwaardekwaliteit in zicht. De andere twee species zijn op het niveau van Bouwstoffenbesluit.

Het doel van deze studie was om deze landfarms nog gedurende minimaal twee jaar te volgen, waarbij de meeste aandacht is besteed aan de risico's en de productkwaliteit. Ten aanzien van de risico's worden bio-assays, bio-accumulatietesten, desorptiekinetiek en uitloogtesten uitgevoerd. Dergelijk onderzoek vindt in diverse kaders reeds plaats. De meerwaarde van dit onderzoek is dat vier verschillende species, in vier verschillende stadia van behandeling aanwezig zijn. Niet alleen wordt het effect van de specie-eigenschappen (en dus het toepasbaarheidsgebied van de techniek) inzichtelijk gemaakt, ook wordt (doordat reeds een meerjarige dataset van aanwezig is) inzicht gegeven in de haalbare eindkwaliteit en de benodigde verblijftijd van dit type behandelingen.

1.1 Achtergrond

Verwerkingstechnieken

Verwerking van baggerspecie tot toepasbare of herbruikbare producten moet leiden tot reductie van 1) het ruimtebeslag voor berging in depots, 2) de risico's van de vervuilde specie en 3) het gebruik aan primaire grondstoffen. Aangezien Rijkswaterstaat probleembezitter en -oplosser is voor deze problematiek ten aanzien van de Rijkswateren, is in de periode 1989 - 1996 het POSW (Programma Ontwikkeling Saneringsprocessen Waterbodems) uitgevoerd. In het POSW zijn technieken ontwikkeld voor het milieuvriendelijk baggeren en verwerken van vervuilde specie. Diverse soorten technieken zijn denkbaar, gebaseerd op fysische, chemische, biologische of thermische principes. Momenteel zijn voldoende technieken voorhanden en wordt in de nabije toekomst de uitvoering van saneringswerken verwacht.

Biologische technieken

Biologische verwerking van baggerspecie kan worden uitgevoerd in reactoren of in landfarms. Voor de afbraak van minerale olie en PAK is lucht (zuurstof) nodig. Bij reiniging in reactoren wordt de specie verdund met water, geroerd en mechanisch belucht. Bij landfarming wordt de specie in relatief dunne lagen over speciale terreinen uitgespreid, zodat zij kan ontwateren en lucht via diffusie in de poriën kan dringen. Beide soorten technieken zijn in POSW kader operationeel gebleken. De benodigde verblijftijd in reactoren is korter, terwijl kosten en energieverbruik groter zijn dan bij landfarming.

Biologische reiniging van (water)bodems kenmerkt zich door twee aspecten (zie fig.1):

- Gefaseerde afbraak;
Na een eerste snelle afbraak, volgt een tweede fase waarin de afbraak langzaam verloopt en die uitmondt in een restconcentratie;
- Variaties per (water)bodem:
- Zowel de afbraaksnelheid als de hoogte van de restconcentratie variëren per specie en kunnen niet op basis van fysisch/chemische eigenschappen voorspeld worden.

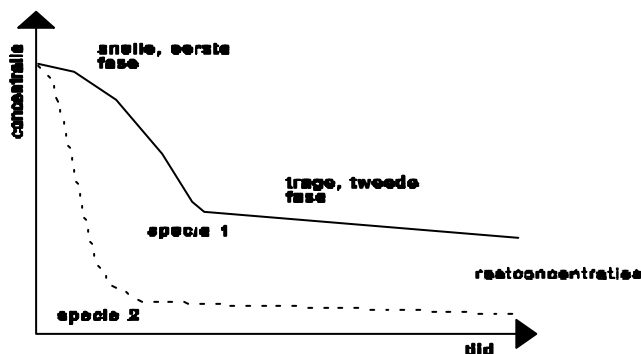


Fig. 1 Karakteristieke beeld biologische reiniging bodems: snelle en langzame fase

De algemeen geaccepteerde hypothese is dat beide effecten veroorzaakt worden door (variaties in) de wijze waarop de verontreinigingen in de specie voorkomen. Door binding in en aan de sedimentmatrix wordt de beschikbaarheid van de verontreinigingen beïnvloed. In de eerste snelle fase wordt de goed beschikbare (in water opgeloste of zwak gebonden) deel van de verontreiniging afgebroken. Na het eind van de eerste fase blijft een 'restconcentratie' - de sterk gebonden verontreinigingen - over.

Sinds een aantal jaren zijn aanwijzingen verkregen dat ook de restconcentratie verwijderd kan worden. Het idee is dat de sterk gebonden verontreinigingen met een snelheid die maximaal gelijk kan zijn aan de desorptie (van matrix naar waterfase) kunnen worden afgebroken. In het POSW project is dit door Staring Centrum onderzocht in het project Extensieve Landfarming (Kreekraksluizen). Het idee achter extensieve landfarming is de tijd te gunnen (tot tientallen jaren) voor desorptie en afbraak. Aangetoond is dat de gehalten aan olie en PAK inderdaad afnemen, zei het met een lage snelheid. Daarnaast hebben desorptie-kinetiek metingen bij RIZA (Cornelissen, 1997 a en b, 1998) inzicht gegeven in de verschillende fracties die snel, traag of zelfs zéér traag kunnen desorberen.

Tenslotte is in de op Kreekraksluizen uitgevoerde onderzoeken aangetoond dat bij het bereiken van de tweede fase van afbraak (waarin deze beperkt wordt door binding aan het sediment) de uitloging van minerale olie en PAK, alsmede de toxiciteit, sterk verminderd zijn en dat hierbij de hoogte van de restconcentraties een ondergeschikte rol speelt. Dit is overeenstemming met de trage desorptie-hypothese en geeft tevens aanleiding tot verder onderzoek naar de (geringe) risico's van deels biologisch gereinigde specie.

Realistische oplossingen?

Gezien de grote hoeveelheden vervuilde waterbodems in ons land, zal het verwerken gepaard gaan met hoge kosten. Dit is de reden waarom de voorkeur uit gaat naar **goedkope** technieken. Landfarming van baggerspecie is een voorbeeld van een goedkope techniek, waarbij zeker in de extensieve uitvoering, gebruik wordt gemaakt van het zelfreinigende vermogen van de specie: intrinsieke reiniging.

Een tweede, algemene ontwikkeling betreft het vraagstuk of de verwerking zou moeten leiden tot een 'streefwaardewaliteit'. Het toepassen van licht verontreinigde specie, in het eigen gebied, kan zinvol zijn in gevallen waarbij de bron van vervuiling niet aangepakt kan worden. In het kader van **Actief Bodem Beheer**, kan daarom soms toepassing van licht vervuilde en gebiedseigen specie worden overwogen. Hierbij kan onder andere gedacht worden aan het isoleren van de specie in een klein deel op de locatie, toepassing als afdeklaag bij depots of extensieve landfarming.

Aangezien landfarming gepaard gaat met een groot ruimtebeslag, wordt momenteel (o.a. in NOBIS-kader) onderzocht of het mogelijk is om tijdens de reiniging een tweede functie aan de terreinen te geven is. Hierbij kan gedacht worden aan energieteelt (wilgen), bebossing of natuurbouw. Door het aanleggen van de juiste procescondities kan het zelfreinigende vermogen van de specie haar werk doen.

Risico-beoordeling

In de loop der jaren en in het licht van de nationale gedachtenontwikkeling, is de aandacht verschoven naar een meer risico-gerichte (in plaats van samenstellings-gerichte) beoordeling van de productkwaliteit en het verwerkingsproces. Het vraagstuk over de risico's voor omgeving en ecosysteem is bijzonder actueel. Voor het vaststellen van de risico's bestaan een aantal meetmethoden ter beschikking, welke veelal nog in ontwikkeling zijn. Hierbij kan gedacht worden aan uitloogtesten, bio-assays en bio-accumulatietesten. Behalve de methodiek van deze toetsen, is ook het beoordelen van de resultaten en de relatie naar de toelaatbaarheid een punt van aandacht. Het nader in kaart brengen van de risico's, heeft zowel beleidsvoorbereidende als draagvlakvergroten effecten.

1.2 Knelpunten en Doelen

1.2.1 Knelpunten

Ten aanzien van landfarming en actief bodembeheer bestaan drie knelpunten:

- 1) Inschatting van haalbare productkwaliteit en risico's
- 2) Beoordelen van risico's
- 3) Regelgeving en draagvlak

1) *Inschatting van haalbare productkwaliteit en risico's*

Voor toepassing van extensieve landfarming in de praktijk is het van belang dat een **compleet beeld** van de haalbare productkwaliteit en de mogelijke risico's wordt verkregen.

Zowel de kwaliteit als de risico's, zijn afhankelijk van een tweetal variabelen: het type specie en de behandelingsduur.

a) *Type specie:*

In diverse kaders (STOWA, NOBIS, RIZA) vindt of heeft onderzoek plaats gevonden om de relaties tussen specie-eigenschappen en biodegradatie vast te leggen. De resultaten van dit onderzoek zijn nog niet dusdanig, dat op basis van fysische of chemische eigenschappen een voldoende goede voorspelling van de biodegradatie kan worden gedaan. Voor het verkrijgen van een goed beeld van de haalbare productkwaliteit en de risico's, bij een bepaalde techniek is het daarom nodig om meerdere species met deze techniek te behandelen.

b) *Behandelingsduur:*

De risico's (uitloging, ecotoxiciteit) van de specie en de gehalten van de verontreinigingen nemen af naar mate de reiniging verder gevorderd is. Voor het verkrijgen van een totaal overzicht, dient het gehele traject te worden bestudeerd. Bij extensieve technieken kan de totale verblijfsduur oplopen tot in de tientallen jaren.

Dit betekent dat voor het maken van een gedegen inschatting van de haalbare productkwaliteit en mogelijk optredende risico's bij extensieve landfarming, meerdere

typen species, gedurende een zeer lange tijd gemonitored moeten worden. Hiermee gaat veel tijd en geld gemoeid.

2) Beoordeling van risico's

Hoewel risico-benadering van (verwerking van) baggerspecie volop in de belangstelling staat, is aan de uitvoering daarvan een aantal knelpunten verbonden:

- ontwikkeling en standaardisatie van meetmethoden
- evaluatie van de resultaten naar toelaatbare risico's
- gebrek aan voldoende meetgegevens voor statische analyses

Risico's kunnen worden onderverdeeld in verspreidingsrisico's (mobiliteit) en eco(toxico)logische risico's. Verspreidingsrisico's kunnen gemeten worden aan de hand van uitloging (uitspoeling of geforceerde uitloging in schud- of kolomtesten) en ecotoxicologische risico's met bio-assays, bio-accumulatietoetsen en effecten op de flora en fauna. Ten aanzien van uitloogtesten is de analyse van minerale olie nog problematisch. Ten aanzien van de bio-assays speelt het veranderen van de specie-eigenschappen tijdens de behandeling een rol. Hierdoor zou het soort test-organisme gewijzigd moeten worden (bijvoorbeeld van zoute naar zoete dieren), waardoor de vergelijkbaarheid gereduceerd wordt. De evaluatie van bio-assays vraagt nadere aandacht omdat vooralsnog het tijdstip waarop effecten optreden niet in de eindbeoordeling wordt meegenomen. (Als 100% van de testorganismen na 1 dag of na 10 dagen sterft, is de kwantitatieve eindbeoordeling hiervan gelijk). Voor beide risico's is de (bio)beschikbaarheid bepalend en het inzicht in de biobeschikbaarheid dient daarom ook vergroot te worden.

3) Regelgeving en Draagvlak

Bij de bestuurlijke en maatschappelijke acceptatie (ook vermeld als onderzoeksvraag in Harmsen et al., 1997a) is het omgaan met risico's een belangrijk knelpunt. Bij de uitvoering van de projecten op Kreekraksluizen is dit binnen POSW ook ervaren. Discussies met vergunningverleners gingen over risico's en toetsing van gehalten. De wijze van inrichten van de landfarm was niet bepaald door het streven naar een zo optimaal mogelijk biologisch proces, maar door de angst voor het risico van uitspoeling. Door het verschaffen van informatie over de werkelijke risico's zal het maatschappelijke draagvlak kunnen worden vergroot en ook duidelijk worden welke maatregelen werkelijk effectief zijn om risico's te minimaliseren.

1.2.2 Doelen

In aansluiting op de bovenvermelde knelpunten, zijn voor dit project de volgende doelstellingen geformuleerd:

1. Vergroten inzicht in haalbare productkwaliteit en benodigde verblijftijden bij landfarmen
2. Inzicht in relevante parameters voor de risico's voor de omgeving
3. Toetsen bruikbaarheid van risico-testen

4. Beoordelen van de risico's voor omgeving en ecosysteem, in een viertal verschillende baggerspecies, in verschillende stadia van extensieve behandeling;
5. Kennisoverdracht naar actoren in het gebied van Actief Bodembeheer en normstelling

2 Uitvoering

2.1 Voorgeschiedenis landfarming

Op de proeflocatie nabij de Kreekraksluizen (Zeeland) zijn vier verschillende soorten specie met landfarming behandeld op speciaal aangelegde terreinen. De projectorganisatie lag in handen van POSW, de uitvoering is verzorgd door DHV (1989-1993) en daarna Staring Centrum (Vanaf 2000 Alterra). Door RWS Zeeland werden de bewerking van, het toezicht op, en de vergunningen voor de velden verzorgd.

In de velden is als bodembeschermende voorziening gebruik gemaakt van een folie. Op de folie lag een laag schone grond (drainzand) met de drainbuizen. De drains van de verschillende velden kwamen samen in een verzamelsloot. Op het drainagezand is de laag baggerspecie aangebracht. In een klein veld is de folie als bodembeschermende voorziening vervangen door een laag van met organische stof verrijkte grond.

De baggerspecies zijn afkomstig uit de Geulhaven te Rotterdam (circa 300 m³), Oude Haven 't Sas te Zierikzee (ca. 800 m³), Petroleumhaven te Amsterdam (ca. 200 m³) en de Haven van Wemeldinge (ca. 200 m³). De Geulhaven- en Zierikzeespecie waren op het moment van bemonstering (najaar 1997) drie jaar met intensieve en 5 jaar met extensieve landfarming behandeld. Gedurende de eerste periode is een sterke afbraak van minerale olie en PAK opgetreden, waarna vervolgens in de extensieve landfarm is aangetoond dat aanwezige restconcentraties (langzaam) verwijderd worden. De chemische samenstelling van Geulhavenspecie benadert de streefwaarde-kwaliteit uit de Evaluatie Nota Waterhuishouding, de Zierikzeespecie is nog steeds van klasse 3 niveau.

Voor Petroleumhaven- en Wemeldingenspecie is na 3 jaar (najaar 1997) een kwaliteit bereikt, die bijna voldoet aan de eisen gesteld voor toepassing volgens het BouwstoffenBesluit. De afbraak in deze species wordt nu beperkt door binding van verontreinigingen aan het sediment, waardoor overgang naar een extensieve behandeling aan de orde is.

De aanwezige species bevinden zich in meerdere 'stadia van extensieve reiniging'. Geulhaven- en Zierikzeespecie zijn al vergaand extensief gereinigd. Deze velden zijn (spontaan) begroeid. Voor Petroleumhaven- en Wemeldingenspecie zijn ieder twee velden ingericht. Eén veld is beplant (extensief) en één veld is omgeploegd (intensief). In de beplante velden worden twee lagen onderscheiden: een bewortelde, aërobe bovenlaag en een niet-bewortelde anaërobe onderlaag. In de bovenlagen is de eerste fase van de afbraak bijna voltooid. In de onderlagen dient de afbraak nog goed op gang te komen. In de bewerkte velden is de eerste fase van de afbraak eveneens voltooid.

In figuur 2 zijn de verschillende stadia van afbraak van de diverse velden weergegeven, gerelateerd aan de (100%) beginconcentratie. Tabel 1 geeft de samenstelling van de species in 1997 weer.

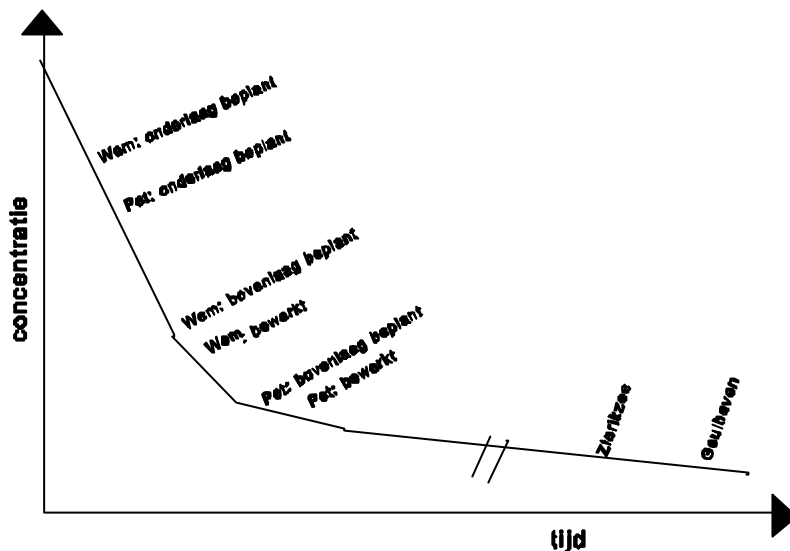


Fig. 2 Verschillende stadia van extensieve reiniging in species op Kreekraksluizen (najaar 1997)

Tabel 1 Samenstelling van de onderzochte species in 1997. Weergegeven zijn de gemiddelde gehalten in 1997. Tussen haakjes zijn de gehalten PAK en minerale olie in de oorspronkelijke specie weergegeven

	Petroleumhaven			Wemeldinge			Geulhaven	Zierikzee
	Bewerkt	Bovenlaag	Onderlaag	bewerkt	Bovenlaag	Onderlaag		
Organische stof %	6.6	7.5	8.4	5.1	6.0	6.9	3.8	5.2
Lutum %	26	26	26	8.3	8.3	8.3	8.3	19
Droge stof %	80	79	70	84	79	71	92	83
Arseen mg/kg d.s.	42			14			21	15
Cadmium	2.3			1.1			2.4	0.8
Chroom	60			34			62	40
Koper	110			43			46	30
Kwik	5.4			0.35			1.2	0.5
Lood	250			245			87	71
Nikkel	30			16			21	16
Zink	550			355			360	190
Minerale olie	3250 (12.000)	3250	5100	718 (1750)	785		300 (8100)	300 (700)
PAK (10 VROM)	39 (550)	51	108	25 (45)	37	30	2.3 (71)	14 (113)
OCB's en PCB's	*	*	*	*	*	*	*	*

* = kleiner dan rapportagegrens (meestal < 0.002 mg/kg d.s.)

De stand van zaken van het onderzoek op Kreekraksluizen geeft de mogelijkheid om in de komende jaren veel gegevens te kunnen verzamelen. Hierbij is het vermeldenswaard dat het een unieke kans is om ook het eindtraject van een reiniging/toepassing te monitoren aangaande risico's. De 'wachtijd' hiervoor bij extensieve landfarming, die kan oplopen tot tientallen jaren, wordt zodoende ontweken. Op deze locatie is al veel gemonitord en de gegevens en opgebouwde kennis kunnen worden gebruikt bij de interpretatie van de te verzamelen gegevens. Het feit dat er vier verschillende species liggen, betekent dat het effect van specie eigenschappen wordt meegenomen.

2.2 Monitoring

De monitoring heeft zich in 1997 gericht op voortzetting van bestaande meetreeksen (SC-DLO 1997 a en b), met betrekking tot:

1. PAK- en olieafbraak
2. Fysische eigenschappen en begroeiing
3. Risico's (beschikbaarheid en toxiciteit)

De bestaande meetreeksen hebben betrekking op het PAK- en minerale oliegehalte, organische stof- en droge stofgehalten in de specie en gehalten van PAK in het drainagewater. In de voorgaande projecten is tevens aandacht besteed aan de rijping van de specie en het effect van begroeiing. Parameters die hier meer inzicht in kunnen verschaffen, zoals rijpingsgetal, vocht/lucht verhouding, beworteling, zijn dan ook gemeten. De risico's zijn vastgesteld door meting van abiotische processen als desorptie kinetiek, uitspoeling, en een ecotoxicologische en een bioaccumulatietoets. Tabel 2 geeft een overzicht van de uitgevoerde metingen.

Tabel 2: Overzicht van de waargenomen parameters OPOD= olie, PAK, organische stof, droge stof

Omstandigheden voor afbraak	Afbraak	Risico's
- chloride gehalte	OPOD-analyse:	Uitspoeling drainwater
- rijpingsgetal		Desorptiekinetiek (Tenaxtesten)
- vocht/lucht gehalte	IPO totaal analyse:	Ecotoxiciteit (3 testdieren)
- bewortelingsdiepte		Bio-accumulatie (wormen)
- natuurlijke begroeiing		Gehalten aan zware metalen

In dit onderzoek is gebruik gemaakt van verschillende PAK-reeksen. Welke PAK deel uitmaken van een reeks is in het tekstkader weergegeven.

In deze rapportage wordt gesproken over verschillende PAK-reeksen. De bekendste zijn de **6 van Borneff**, de **10 van VROM** en **16 van EPA**.

Voor de Petroleumhavenspecie gold dat een aantal PAK moeilijk meetbaar waren. Gesommeerd zijn in dit geval alleen die PAK, die betrouwbaar konden worden gemeten (de **9 van Staring**).

Petroleumhavenspecie viel bij de start van het landfarmingsexperiment onder de categorie chemisch afval. Bij de beoordeling of iets chemisch afval is baseert men zich op de **7 van BAGA**.

Voor de interpretatie van de gegevens is onderscheid gemaakt in lichtere en zwaardere PAK uitgedrukt in het aantal aromatische ringen in het molecuul, **2+3 ringen**, **4 ringen** en **5+6 ringen**.

In onderstaand overzicht is aangegeven welke PAK in dit onderzoek zijn gemeten en van welke reeksen ze deel uitmaken.

	gemeten	6 van Borneff	10 van VROM	16 van EPA	9 van Staring	7 van BAGA	2+3 ringen	4 ringen	5+6 ringen
Naftaleen			*	*			*		
Acenaftyleen	*			*			*		
Acenafteen	*			*	*		*		
Fluoreen	*		*	*	*		*		
Fenantreen	*		*	*	*		*		
Antraceen	*	*	*	*	*	*	*		
Fluoranteen	*			*				*	
Pyreen	*		*	*	*	*		*	
Benz[a]antraceen	*		*	*	*	*		*	
Chryseen	*	*		*	*			*	
Benzo[b]fluoranteen	*	*	*	*	*	*		*	
Benzo[k]fluoranteen	*	*	*	*	*	*			*
Benzo[a]pyreen	*			*					*
Dibenzo[a,h]antraceen	*	*	*	*		*			*

2.2.1 Afbraak

Voor de Wemeldinge- en Petroleumhavenspecie zijn in 1997 uiteindelijk op vier i.p.v. drie momenten een vijftal monsters op OPOD geanalyseerd. Dit was noodzakelijk om te voldoen aan de gedoogvergunning. Ook in 1998 (september) en 1999 (oktober) zijn monsters genomen en op OPOD geanalyseerd voor het vaststellen van de afbraakcurve. Voor Zierikzee- en Geulhavenspecie is de afbraak sterk beperkt door sorptie. Daarom is in 1997 slechts op 1 moment gemeten. De bemonstering is herhaald in oktober 1999. In verband met de lage gehalten en de mogelijke spreiding, zijn per veld in 1997 meer (10) monsters geanalyseerd, in 1999 zijn per veld 5 monsters geanalyseerd.

Voor de velden is één maal in duplo een totaal analyse volgens IPO of Bouwstoffenbesluit uitgevoerd (meting via IWACO).

2.2.2 Fysische omstandigheden

Er zijn monsters genomen voor de metingen van de in tabel 2 weergegeven parameters. Hiernaast zijn op de velden metingen verricht over de mate van rijping, de mate van aërobie en de begroeiing. Deze factoren zijn van belang om vast te stellen wat de procescondities zijn die het afbraakproces en de risico's kunnen en kunnen van belang zijn voor de interpretatie van de diverse toetsen. De waarnemingen zijn zowel in 1997 als in 1998 (september) uitgevoerd.

2.2.3 Mobiliteit en biobeschikbaarheid

Risico's kunnen worden onderscheiden in verspreidingsrisico's en ecologische risico's. Beide ontmoeten elkaar in de biologisch beschikbare fractie, waarvan wordt verondersteld dat dit de hoeveelheid verontreiniging is die snel kan oplossen in de waterfase.

Bij de chemische meting van de biobeschikbaarheid kan onderscheid worden gemaakt in de volgende methoden (Alexander et al., 2000):

1. Op water gebaseerde extracties. Dit sluit aan op de theorie dat oplossen in de waterfase bepalend is voor de biologische beschikbaarheid.
 - Directe meting van het poriewater. Deze methode is geschikt voor zware metalen en bestrijdingsmiddelen
 - Extractie vanuit de waterfase m.b.v. adsorberende fase (Solid Phase Extraction)
2. Op oplosmiddel gebaseerde extracties. De basis is veelal een totaalextractie die milder wordt gemaakt. Het gaat hierbij om een empirische benadering waarbij gemeten concentraties moeten worden gecorreleerd aan effecten.
 - Meting m.b.v een milder oplosmiddel. Te gebruiken voor organische contaminanten door te extraheren met een watermengbaar oplosmiddel wat minder apolair is gemaakt door toevoeging van water.
 - Korter extraheren of bij een lagere energy-input dan bij een totaalextractie.
 - Extractie met mild zuur of complexvormers, te gebruiken voor zware metalen.

De methoden, die in dit onderzoek zijn gebruikt sluiten aan bij bovenstaande indeling.

1. Directe metingen in de waterfase zijn verricht volgens:
 - Meting van de werkelijke uitspoeling in de landfarm (meting in het drainwater). Het lag in de bedoeling het drainwater zo regelmatig als mogelijk is te bemonsteren. In het voorgaande onderzoek is nooit uitspoeling aangetoond, maar voor het geaccepteerd krijgen van extensieve reiniging is het belangrijk over veel uitspoelingsgegevens te beschikken. Door de droge zomer en herfst heeft bemonstering echter slechts beperkt plaats gevonden.

- Meting van geforceerde uitspoeling; het uitlooggedrag d.m.v. een schudtest en meting van de waterfase (CEN-test uitgevoerd bij IWACO).
 - Meting m.b.v. een solid phase techniek (tenax) volgens een methodiek welke ontwikkeld is bij het RIZA (Cornelissen, 1997a). Dit geeft inzicht in de hoeveelheid verontreiniging die op aggregaatniveau beschikbaar komt en de kinetiek van de desorptie. Door het Staring Centrum is deze methode overgenomen en nadat is vastgesteld dat de methode goed werd uitgevoerd, toegepast op alle species.
2. Met een op een oplosmiddel gebaseerde extractie is de biologische beschikbaarheid gemeten via een in STOWA-verband ontwikkelde azijnzuurextractie (Doddema et al., 1998);

2.2.4 Ecotoxicologische risico's

In de species zijn toxicologische en bio-accumulatie toetsen uitgevoerd door AquaSense. De Geulhaven- en Zierikzeespecie zijn toxicologisch getoetst met zoetwater-organismen. Door de nog steeds hoge zoutgehalten in de Petroleumhaven- en Wemeldingesspecie zijn hiervoor zoutwater-organismen gebruikt. De bio-accumulatietoets kon voor alle species met hetzelfde organisme worden uitgevoerd. De gebruikte toetsen zijn weergegeven in tabel 3. Een uitgebreidere beschrijving is gegeven in AquaSense 1998 a t/m d.

Tabel 3 Overzicht van de uitgevoerde toxiciteits- en bioaccumulatietoetsen

	Zoute species: Petroleumhaven Wemeldinge	Zoete species: Geulhaven, Zierikzee
Toxiciteitstoets	Vibrio fischeri (bacterie), NVN 6516, Maas et al., 1993 Crassostrea gigas (oesterlarve), Van den Hurk, 1991 Corophium volutator (amphipoden), Van den Hurk en Smit, 1991	Vibrio fischeri (bacterie), NVN 6516, Maas et al., 1993 Daphnia magna (watervlo), Maas et al., 1993 Chironomus riparius (muggelarve), Maas et al., 1993
Bio-accumulatie	Oligochaeten, Maas et al., 1993	Oligochaeten, Maas et al., 1993

De toets met *Vibrio fischeri* is uitgevoerd met gecentrifugeerd elutriaat. De resultaten zijn weergegeven als EC₂₀. Dit is het volumepercentage van het oorspronkelijke monster waarbij de bioluminescentie met 20% is afgenomen ten opzichte van een blanco na een blootstellingsduur van 30 minuten. Een volume percentage van 45% is het hoogst gebruikte percentage geweest.

De watervlo (*Daphnia magna*) is eveneens getoetst door gebruik te maken van het poriewater. Resultaten worden gepresenteerd als EC₅₀ (het volume percentage waarbij 50% van de dieren een effect laat zien na een blootstellingsduur van 15 dagen), NOEC_{st} en NOEC_{repr} (het volumepercentage waarbij geen significant verschil in sterfte respectievelijk reproductie kan worden aangetoond in vergelijking met de controle).

De oesterlarvetoets met *Crassostrea gigas* is uitgevoerd in een sediment/water-systeem en de resultaten zijn weergegeven als PNR (Percent Netto Respons). Dit is het berekende percentage dode, misvormde en geretadeerde larven gecorrigeerd voor het controlesediment en berekend volgens de formule van Abbott (Van de Hurk, 1991). Bij een PNR van 0 is er geen effect gemeten t.o.v. het controlesediment. Als de PNR 100 is, dan was het effect maximaal, d.w.z. dat alle larven dood, misvormd of geretadeerd waren.

De Amphipodentest met *Corophium volutator* wordt eveneens uitgevoerd in een water/sediment systeem. De resultaten worden uitgedrukt in een percentage sterfte na 10 dagen. Gedurende het experiment zijn waarnemingen gedaan, waarbij onderscheid is gemaakt in ingegraven dieren, normaal gedrag, abnormaal gedrag en dood.

De resultaten van de in een water/sediment systeem getoetste muggelarv *Chironomus riparius* worden uitgedrukt in percentage sterfte (aantal dode larven), ontwikkeling (aantal dode larven in 2^e en 3^e stadium) en drooggewicht van alle in het 4^e stadium zijnde larven.

De bioaccumulatietoets met *Oligochaeten* maakt ook gebruik van een water/sediment systeem, waarbij de *Oligochaeten* continue aanwezig zijn in het sediment.

3 Resultaten biologische afbraak

3.1 Fysische omstandigheden

PAK en minerale olie kunnen alleen afbreken als de omstandigheden voor de micro-organismen goed zijn. In deze paragraaf wordt ingegaan op de voor afbraak relevante procescondities. Van belang zijn:

1. Chloride-gehalte; De species zijn van oorsprong brak of zout en het zout is in de Wemeldinge- en Petroleumhavenspecie nog niet uitgespoeld.
2. Structuur; De visueel waargenomen structuur en aerobie geeft inzicht in de zuurstofvoorziening.
3. Rijping kan worden omgezet in een rijpingsgetal, wat een kwantitatieve maat is voor de rijping.
4. Volume gasgevulde poriën; een maat voor de mogelijkheid dat zuurstof aanwezig is.

3.1.1 Chloride-gehalte

Het chloride gehalte heeft een sterke invloed op het soort begroeiing. In het eerdere onderzoek is gebleken dat op de Wemeldingevelden zoutminnende doch kortwortelende gewassen opkwamen. Voor een volledige beworteling is het dus van belang dat het zout in de specie via uitspoeling wordt afgevoerd. Het chloridegehalte is voorts van belang voor de toetsing aan het bouwstoffenbesluit. Het chloridegehalte in het poriewater van de Petroleumhaven- en Wemeldingenspecie was oorspronkelijk respectievelijk 3360 en 15200 mg/l.

Om te zien of de species in de zomer geschikt zou blijven voor begroeiing zijn de chloride-gehalten van de species op verschillende diepten in het bodemvocht gemeten. De resultaten van deze metingen zijn gegeven in tabel 4. De species zijn in 1997 niet bewerkt, waardoor er ook in de bewerkte velden sprake is van een verloop in het chloride-gehalte. Bovenin is door uitloging sprake van een lager chloride gehalte dan onderin.

Duidelijk is te zien dat in 1997 door de verdamping het chloridegehalte in de gehele specie toeneemt gedurende de zomer. Ook is in 1997 tweemaal het chloridegehalte in het drainwater bepaald. In maart was de concentratie in het drainwater van het Wemeldingeveld 3500 mg/l en van het Petroleumhavenveld 1160 mg/l. In november zat er in het drain-mengmonster vanuit alle Petroleumhaven en Wemeldingevelden 1330 mg/l. Deze gehalten zijn lager dan die in het bodemvocht, wat aangeeft dat het regenwater niet homogeen door de specie dringt, maar ook via preferente banen in de drain komt. 1998 was een nat jaar en er is veel zout uitgespoeld. De bovenste 50 cm van de species zijn zoet geworden. Onderin de niet bewerkte specie is het chloride gehalte nog hoog. De spreiding is ook groot. Naar verwachting zal in 1999 de gehele specie zoet worden.

Tabel 4 Chloridegehalten in het bodemvocht op verschillende diepten in de verschillende species in mg/l. (...) = duplometing

	Diepte	PH onbew	PH bew	WD onbew	WD bew
Maart 97	7.5	180	140	930	380
	22.5	130	140	2340	820
	37.5	500	279	8100	3100
	52.5	1640	3400	9400	4660
	67.5	5100	2090	13600	5500
September 97	5	570	420	4520	420
	20	2030	610	6500	1270
	35	2670	1080	11200	2750
	50	3540	1670	14100	6600
	65	5100	2340	19500	8000
September 98	10	360 (120)	77 (160)	210 (520)	140 (96)
	30	530 (160)	160 (140)	590 (120)	260 (140)
	50	610 (430)	140 (180)	540 (3260)	190 (91)
	70	370 (660)	75 (1125)	13100 (1280)	130 (100)
	90	2220 (3000)	78 (1708)	10200 (4400)	310 (270)

3.1.2 Structuur

Petroleumhaven bewerkt.

Omdat de bewerking van de specie op het bewerkte Petroleumhavenveld in 1997 niet meer heeft plaatsgevonden, is er aan de structuur van deze specie niet veel veranderd. Omdat de specie al vrij ver gerijpt was, is de structuur niet slechter geworden. De gehele dikte van de specie is in 1997 aëroob gebleven. De aerobe structuur heeft zich ook in 1998 kunnen handhaven.

Petroleumhaven onbewerkt.

De structuur van de specie in het onbewerkte Petroleumhavenveld heeft zich in de loop van 1997 steeds verder verbeterd (tabel 5). De aërobe laag, die eind 1996 tot ongeveer 60 cm -mv (min maaiveld) reikte, was in november 1997 ongeveer 80cm -mv. De onderste 10 cm van de specie bestond begin november uit een mengeling van aërobe specie met daarin anaërobe kluiten. In 1998 heeft de specie zich ontwikkeld tot een mooie doorwortelde bodem. In de onderste 10 cm waren nog steeds anaerobe kluiten waarneembaar.

Tabel 5 Laagdiktes van de verschillende lagen in het onbewerkte Petroleumhavenveld

	Aëroob	Partieel aëroob	Anaëroob
Eind 1996	Bovenste 30 cm	-30 tot -70	-70 tot -90
maart 1997	Bovenste 30 cm	-30 tot -70	-70 tot -90
Augustus ¹⁾	Bovenste 65 cm	Onderste 10 cm	
September ²⁾	Bovenste 65 cm	Onderste 10 cm	
Oktober ²⁾	Bovenste 65- 70 cm	Onderste 5-10 cm	
Oktober 1998	Bovenste 65- 70 cm	Onderste 5-10 cm ³⁾	

¹⁾ Beworteling van planten was aanwezig over de volledige diepte

²⁾ Op een aantal plaatsen was de specie aëroob tot op de drainlaag

³⁾ Anaerobe kluiten aanwezig

Wemeldinge bewerkt

Ook de rijping van de Wemeldinge specie was in 1996 zover gevorderd, dat er geen terugval van aërobie van de volledig aerobe specie is geweest in 1997. Er is dan ook geen structuurverandering opgetreden in de specie zowel in 1997 als in 1998.

Wemeldinge onbewerkt

Van de onbewerkte Wemeldingesspecie was eind 1996 ongeveer 35 cm aëroob. De aërobe laag is in de loop van 1997 verder gegroeid tot ongeveer 60 cm in begin november 1997. Daarna volgt een laag van 10 cm die partieel aëroob is. De rest van de laag, ongeveer 20 cm is anaëroob. In 1998 is de aërobie verder toegenomen, 70 cm geheel aëroob, 15 cm partieel aëroob en een dunne laag (ca 5 cm) die nat is en nog geheel anaëroob.

3.1.3 Rijping van de species.

In 1997 is van de verschillende species in het voor-en najaar de rijping van de specie gemeten en weergegeven als rijpingsfactor (aantal grammen water per gram lutum volgens Pons en Zonneveld, 1965). De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in tabel 6. Een rijpingsgetal < 0.7 betekent gerijpt, 0.7-1.0 vrijwel gerijpt, 1.0-1.4 half gerijpt, 1.4-2.0 vrijwel ongerijpt en > 2.0 ongerijpt.

Tabel 6 Uitkomsten van de rijpheidbepalingen, rijpingsgetal

	Diepte (cm)	PH onbew	PH bew	WD onbew	WD bew
Maart 1997	5	0.628	**	1.139	**
	15	0.624	0.677	0.954	**
	25	0.724	0.869	1.232	0.576
	35	0.699	**	1.320	0.895
	45	0.933	0.951	1.265	**
	55	1.099	0.889	1.525	0.901
	65	1.003	**	**	1.060
	75	0.993	**	**	**
September 1997	5	0.609	0.555	0.789	0.783
	15	0.654	0.450	0.786	0.557
	25	0.640	**	0.476	0.557
	35	0.735	0.493	0.658	0.603
	45	0.827	0.643	1.012	0.587
	55	0.916	0.729	0.781	1.075
	65	0.783	0.895	1.158	0.945
	75	1.141	0.564	1.148	0.859

** : niet gemeten i.v.m. uiteenvallen kluitjes tijdens de bepaling

Wanneer de uitkomsten worden vergeleken, valt op, dat de fysische kwaliteit van species in 1997 er duidelijk op vooruitgegaan is, zeker in de onderlaag. In het algemeen zijn de waarnemingen van de structuur zoals waargenomen in het veld goed in overeenstemming met de verrichte rijpheidmetingen.

3.1.4 Volume percentage gasgevulde poriën

Voor de rijping van de specie en groei van de planten is het belangrijk hoeveel luchtgevulde poriën er in de specie aanwezig zijn. Daarom is het luchtgevulde poriënvolume gemeten op verschillende diepten. In tabel 7 wordt het volumepercentage gegeven van de grond dat door bodemlucht wordt ingenomen, de rest bestaat uit vaste bodemdeeltjes en watergevulde poriën. Tabel 8 geeft het volumepercentage ingenomen door vocht. In de bewerkte velden is het percentage luchtgevulde poriën vooral op grotere diepte duidelijk groter. Dit is in overeenstemming met de in paragraaf 3.1.2. waargenomen anaërobie op grotere diepte.

Tabel 7 Luchtgevuld poriënvolume (volumepercentage) van de verschillende species op meerdere diepten

	Diepte (cm)	PH onbew	PH bew	WD onbew	WD bew
Maart 97	7.5	19.7	38.9	31.0	23.3
	22.5	9.4	24.8	31.4	29.2
	37.5	8.4	18.8	8.2	19.2
	52.5	7.2	13.9	3.7	19.6
	67.5	2.1	20.6	6.6	8.5
September 97	5	46.1	46.6	42.7	44.9
	20	36.9	38.5	25.7	35.8
	35	27.7	27.4	5.7	30.9
	50	16.6	15.9	1.0	9.1
	65	10.3	9.0	0.3	4.4

Tabel 8 Vochtgevuld poriënvolume (volumepercentage) van de verschillende species op meerdere diepten

	Diepte (cm)	PH onbew	PH bew	WD onbew	WD bew
Maart 97	7.5	42.4	24.2	25.9	31.5
	22.5	51.1	35.4	43.9	29.9
	37.5	51.0	44.1	48.8	31.4
	52.5	57.4	44.4	46.1	34.3
	67.5	57.8	40.1	51.3	44.2
September 97	5	15.8	16.4	16.3	14.1
	20	18.1	20.5	19.3	18.2
	35	30.3	28.6	41.3	22.2
	50	41.4	37.1	51.0	37.9
	65	52.7	46.1	55.7	45.6

3.1.5 Begroeiing en bewortelingsdiepte

Omdat in 1997 en 1998 geen bewerkingen zijn uitgevoerd op de 'bewerkte' velden is ook op deze velden gekeken naar de begroeiing. De resultaten van de waarnemingen in 1997 in alle velden zijn samengevat in tabel 9 en via foto's weergegeven op de volgende pagina's.

Niet bewerkte Petroleumhavenveld in 1997

Bewerkte Wemeldingeveld in 1997

Geulhavenveld in 1997

Zierikzeeveld in 1997

Tabel 9 Hoofdbegroeiing en percentage begroeiing en bewortelingsdiepte op de verschillende proefvelden

		April 1997			September 1997		
	Hoofdbegroeiing	Bedekkingsgraad (% begroeid)	Bewortelingsdiepte (cm)	Hoofdbegroeiing	Bedekkingsgraad (% begroeid)	Bewortelingsdiepte (cm)	
PH bewerkt	Kamille	40	10	Nachtschade	60	25	
PH onbewerkt	Riet en zegge	90	65	Riet en Zegge	100	80	
WD bewerkt	kamille	30	15	Kamille en gras	50	30	
WD onbewerkt	kamille en zuring	40	15	Kamille en gras	60	25	
Geulhaven				Gras	100	15	
Zierikzee				Zuring	100	25	

Petroleumhaven bewerkt

Op de bewerkte Petroleumhavenspecie, die begin 1997 nog maar marginaal begroeid was (40% voornamelijk kamille), is in de loop van de zomer 1997 massaal een nachtschade (*Solanum triflorum*) tot ontwikkeling gekomen. Begin november was de bedekkingsgraad ongeveer 60%. De bewortelingsdiepte was echter gering (± 20 à 25 cm). In 1998 was het veld volledig begroeid. In tegenstelling tot de onbewerkte variant kwamen veel distels en nachtschade voor, die niet erg diep wortelen (25 cm).

Petroleumhaven onbewerkt

De begroeiing op het Petroleumhavenveld is, nadat het in de winter was afgestorven, in het voorjaar weer volledig opgekomen. Begin november 1997 was het bedekkingspercentage praktisch 100%. De begroeiing had ongeveer uit hetzelfde plantenbestand als in 1996. De bewortelingsdiepte is echter wel toegenomen en reikte begin november 1997 tot net in het drainzand. In 1998 was het veld nog steeds volledig begroeid en liep de beworteling door tot onderin.

Wemeldingesspecie bewerkt

Ook de bewerkte Wemeldingesspecie ging in 1996 door het bewerken vrij onbegroeid de winter in ($\pm 30\%$ kamille en gras). In de loop van 1997 heeft zich de begroeiing van kamille en gras verder ontwikkeld waarvan het bedekkingspercentage begin november 1997, $\pm 40\%$ was en de maximale bewortelingsdiepte 15 à 25 cm. In 1998 was de specie volledig begroeid met een maximale bewortelingsdiepte van 60 cm. Naast planten is er ook een struik gaan groeien (vlier).

Wemeldingesspecie onbewerkt

Het onbewerkte Wemeldingesspecieveldje is, nadat de beplanting in de winter was afgestorven in het voorjaar 1997 weer begroeid geraakt. Ook de in 1996 ingezaaide koolzaad is weer goed opgekomen (volvelds gewas). De begroeiing op de rest van het veld bestond voornamelijk uit kamille, gras, zuring en distels. Het bedekkingspercentage was begin november 1997 ca. 50%, en de maximale bewortelingsdiepte ± 30 cm. Ook dit veld was in 1998 volledig begroeid met een beworteling, die doorloopt tot 50 cm.

Geulhaven- en Zierikzeespecie

De Geulhaven- en Zierikzeespecie waren zowel in 1997 als in 1998 volledig begroeid. De maximale bewortelingsdiepte van de planten was ongeveer gelijk aan de speciedikte maar was meestal ca 20 cm.

3.2 Afbraak van PAK

In alle velden met Petroleumhaven- en Wemeldingesspecie gaat de afbraak van PAK door. In de figuren 3 en 4 zijn de resultaten van 1997, 1998 en 1999 weergegeven als onderdeel van de totale afbraak. De afbraaksnelheid in 1997 is het hoogst in de onderlaag van de onbewerkte Petroleumhavenspecie. Dit ligt in de lijn van de verwachting omdat hier juist de belangrijkste veranderingen in aërobie zijn opgetreden. De specie is van partieel aëroob veranderd in aëroob.

Bij de bemonstering is onderscheid gemaakt tussen de aërobe bovenlaag en de anaërobe onderlaag. Vanuit praktische overwegingen is bij een kleinere anaërobe laag dan 20 cm, de onderste 20 cm bemonsterd. Dit betekent dat vanaf augustus er een partieel anaërobe laag is bemonsterd. Wel is hierbij bemonsterd op plekken met duidelijk anaërobe kluiten (worst case benadering). Voor de berekening van het gemiddelde gehalte moet rekening gehouden worden met de laagdikten.

Voor de vergunning van de landfarm is de afbraak van PAK in de Petroleumhavenspecie het meest kritisch. De specie moet voldoen aan de BAGA-norm. In het niet bewerkte veld voldoen nog niet alle gemeten waarden, met name in de onderlaag. Dit is een dunne laag met anaerobe delen, waarin juist de meest anaerobe delen zijn bemonsterd (worst case benadering). Indien dit een commerciële toepassing van landfarming zou zijn geweest zou de bemonstering er op gericht zijn geweest het gemiddelde gehalte in de gehele partij te kunnen weergeven.

Kijken we voor de bemonstering van september 1997 naar de som 7 BAGA in de onderlaag van het niet bewerkte Petroleumhaven veld, dan is dit 65 mg/kg. Nog een overschrijding van de norm, maar gezien de goede ontwikkeling van de aërobie verwachten we een verder gaande afname van het gehalte. In de bovenlaag is de som BAGA 35 mg/kg. Het gemiddelde van het niet bewerkte veld is, rekening houdend met de laagdikten van de aërobe en anaërobe lagen (resp. 20 en 55 cm):
 $(20 \times 65 + 55 \times 35) / 75 = 43 \text{ mg/kg (som BAGA)}$.

Bij de bemonstering in oktober 1997 was de anaërobe laag nauwelijks herkenbaar. Met moeite zijn anaërobe monsters verkregen, die representatieve kunnen zijn voor maximaal enkele procenten van de specie. Gehalten waren echter hoger dan de vorige bemonstering wat eens te meer aangeeft dat het bij dit type onderzoek gevaarlijk is af te gaan op de resultaten van een enkele bemonstering. 1998 en 1999 laten vervolgens zien dat het PAK-gehalte nog steeds daalt. Constatering van veranderingen moet daarom zijn gebaseerd op een reeks monsters. In het bewerkte veld (meest optimale afbraak) is de som BAGA in 1998 gereduceerd tot 24 mg/kg. Deze specie voldoet qua PAK zelfs aan het bouwstoffenbesluit.

De bovenlaag van het onbewerkte Petroleumhavenveld en het bewerkte Petroleumhavenveld zijn wat PAK betreft al duidelijk in de extensieve fase. Er vindt slechts een langzame daling plaats. Voor het voorgaande intensieve deel geldt dat dit sneller had kunnen plaatsvinden als de omstandigheden voor biologische afbraak ideaal waren geweest. Dit is echter niet het geval geweest (SC-DLO, 1997-a). De gehalten gemeten in 1997 zijn lager dan die gemeten in het voorgaande jaar.

In de Wemeldingevelden blijft het PAK-gehalte langzaam dalen. Opvallend is het verdwijnen van uitschieters, vooral in de bewerkte specie. De uitschieters worden vermoedelijk veroorzaakt door goed beschikbaar PAK, dat sneller verdwijnt.

De metingen in het Geulhavenveld en Zierikzeeveld (figuur 5 en 6) bevestigen het beeld verkregen bij het onderzoek naar extensieve landfarming. Er is nog steeds sprake van een langzame daling.

Een deel van het bewerkte Petroleumhavenveld is gebruikt voor het toetsen van Schimmeltechnologie. Dit onderzoek is uitgevoerd in NOBIS-verband (Harmsen et al., 1999). Schimmels zijn toegevoegd door het mengen van de specie met champost. Dit is het substraat uit de champignonenteelt nadat er 3 vluchten champignons zijn geoogst. Er zijn dan nog steeds schimmels in het substraat aanwezig, maar de opbrengst van champignons wordt te laag om de teelt voort te zetten. Voor dit onderzoek is van belang om te vermelden dat het deel wat in behandeling is genomen bij aanvang (mei 1997) een PAK-gehalte had van 29 mg kg⁻¹ d.s. De specie is zowel met als zonder toevoeging van champost intensief bewerkt. Onafhankelijk van de toevoeging van champost is het PAK-gehalte tot oktober 1997 gedaald tot 24 mg kg⁻¹ d.s. Deze gehalten zijn al lager dan de klasse 3/4 grens (40 mg/kg d.s.).

Gebaseerd op de waarnemingen van september 1996 tot september 1998 is de afbraaksnelheid van PAK in de diverse velden berekend (tabel 10). In de tabel zijn tevens de afbraaksnelheden in de oorspronkelijke Petroleumhaven- en Wemeldingеспеcie weergegeven die optraden na ontwatering van de specie.

Tabel 10 Afbraaksnelheden van PAK in 1997 (sept 96-sept 98) in de species op landfarm van Kreekraksluizen

<i>Specie</i>		<i>Afbraaksnelheid</i>	
		mg/kg d.s./jaar	% van aanwezige PAK/jaar
Petroleumhaven	Oorspronkelijk (1994)	400	82
	Bewerkt	5	15
	Onbewerkt bovenlaag	10	22
	Onbewerkt onderlaag	60	50
Wemeldinge	Oorspronkelijk (1994)	10	22
	Bewerkt	5	16
	Onbewerkt bovenlaag	5	16
	Onbewerkt onderlaag	5	16
Geulhaven		0.4	20
		0.4	2.5

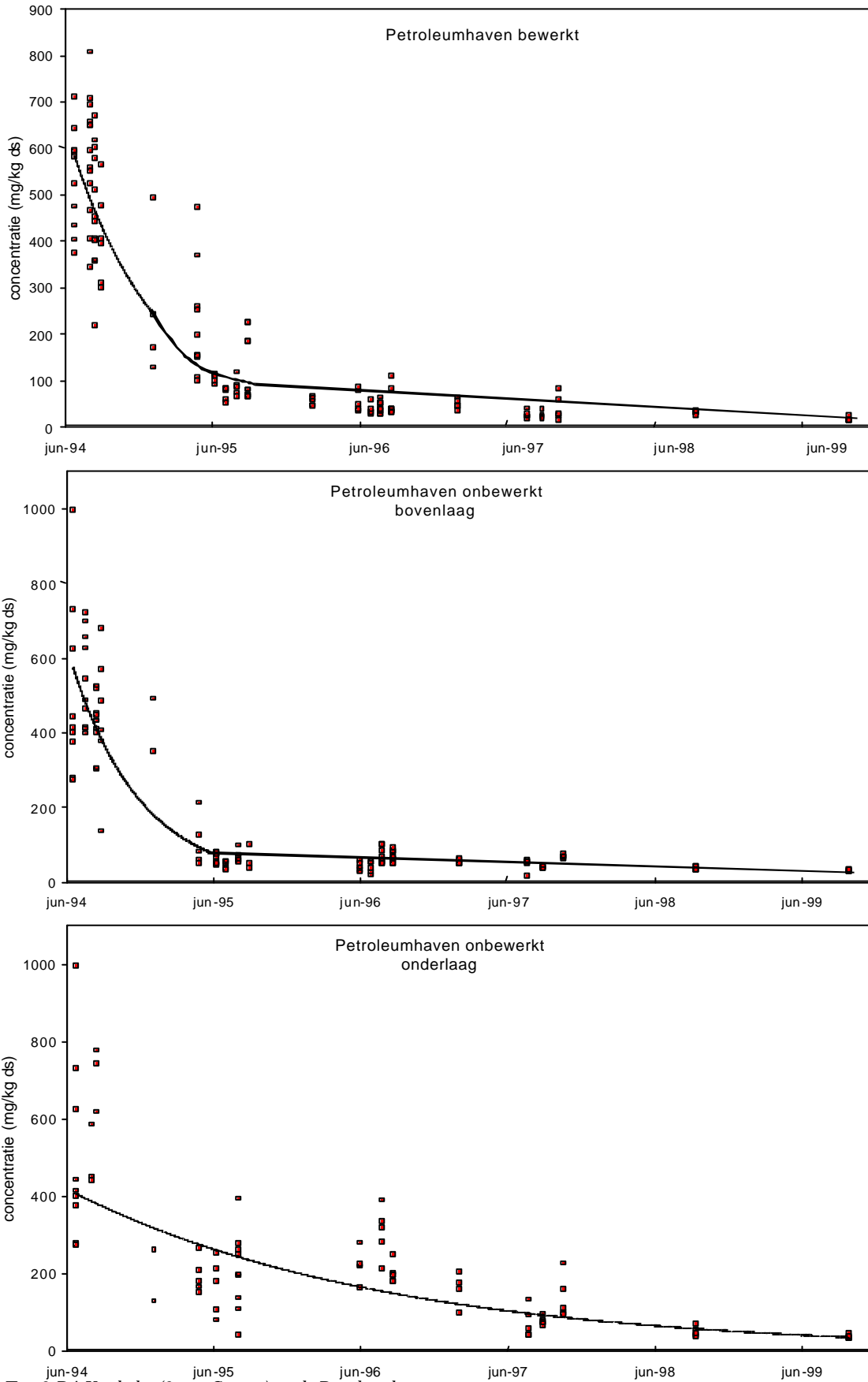


Fig. 3 PAK-gehalte (9 van Staring) in de Petroleumhaven specie

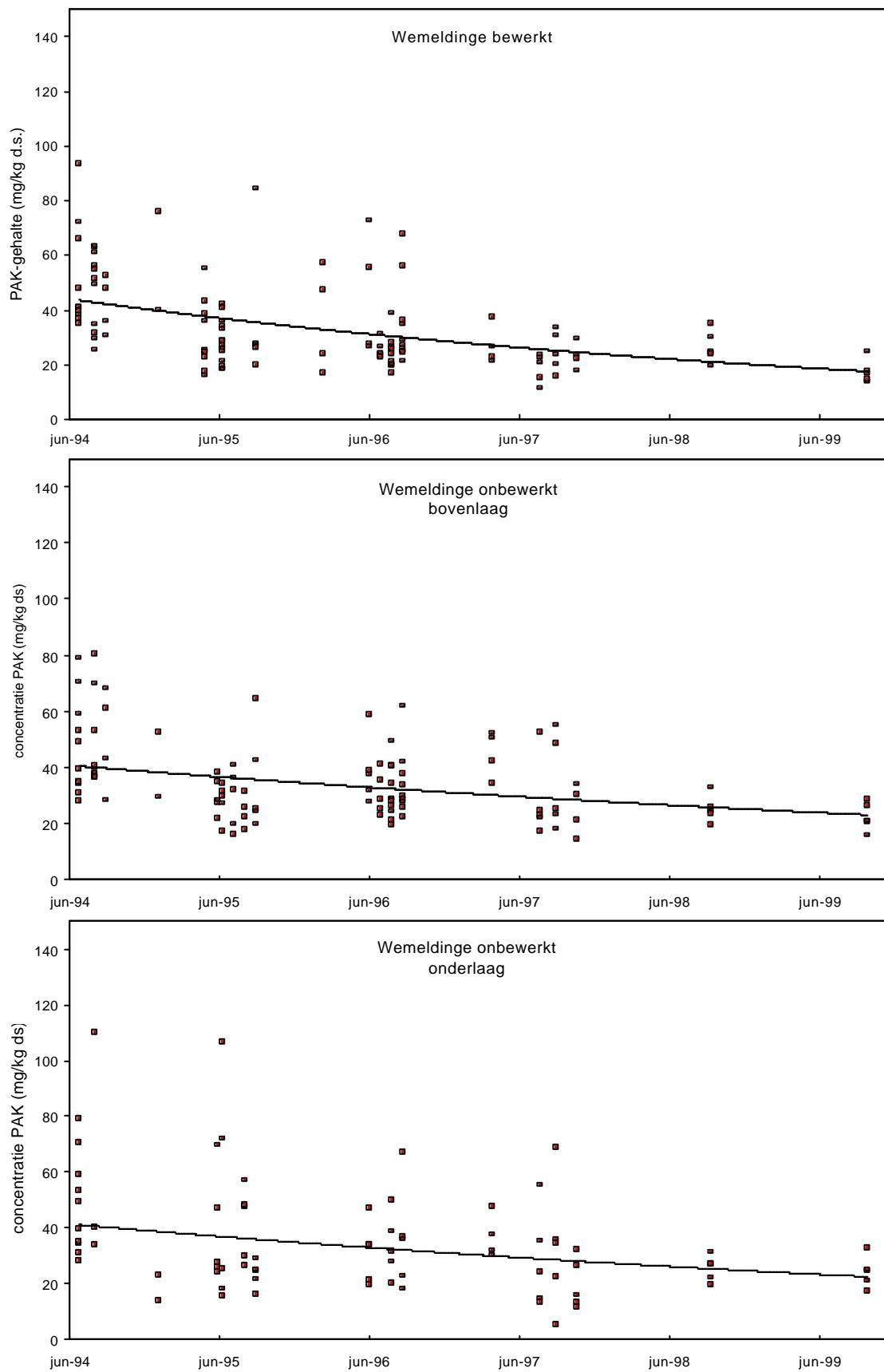


Fig 4 PAK-gehalte (10 van VROM) in de Wemeldinge specie

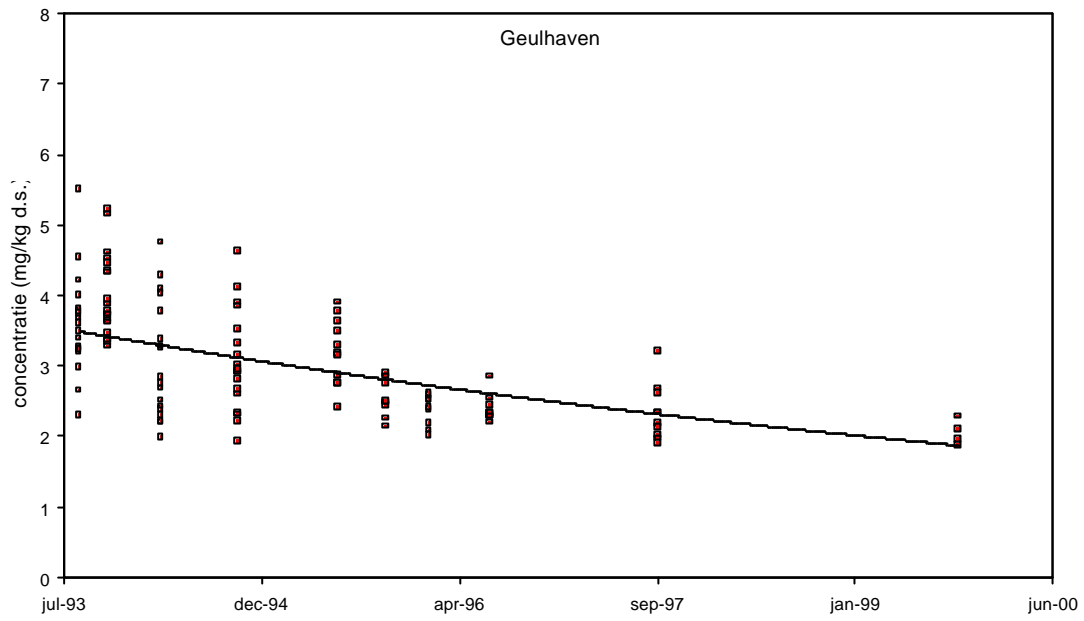


Fig 5 PAK-gehalte (10 van VROM) in de Geulhavenspecie in de extensieve landfarm met de berekende lineaire afbraak

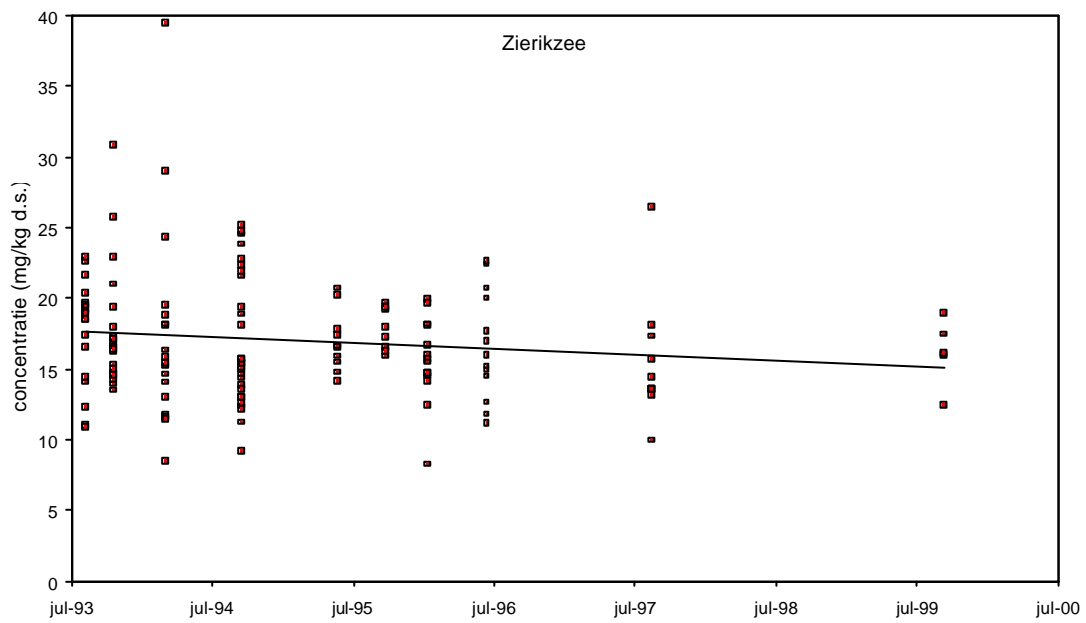


Fig 6 PAK-gehalte (10 van VROM) in de Zierikzeespecie in de extensieve landfarm met berekende lineaire afbraak

3.2.1 Verdeling over de verschillende ringsystemen

In voorgaand onderzoek (o.a. SC-DLO, 1997 a en b) is al gebleken dat afbraak van laagmoleculaire PAK sneller gaat dan van hoogmoleculaire PAK. In figuur 7 is weergegeven hoe de ringsystemen in Petroleumhaven- en Wemeldingesspecie oorspronkelijk verdeeld waren (de eerste kolom van elke specie). De volgende kolommen geven per behandeling aan wat verwijderd is en hoe in het overgebleven deel de ringsystemen zijn verdeeld. De samenstelling van de PAK ondergaat een duidelijke verandering. In de Petroleumhavenspecie is er een aanzienlijke daling van de 2+3 ringen, maar ook de hoeveelheid 5+6 ringen halveert. Eind 1997 zijn de ringsystemen meer gelijk verdeeld.

De Wemeldingesspecie bevat oorspronkelijk minder 2+3 ringen. De afbraak is hier ook duidelijk minder, maar toch is er afbraak van alle ringsystemen. Het lijkt erop dat naarmate de verschillende ringsystemen meer gelijkelijk zijn verdeeld de afbraak trager verloopt. Dit wordt bevestigd door het onderzoek bij het op de kant zetten van baggerspecie (Van den Toorn et al., 1998) en het onderzoek naar de combinatie van reinigen van baggerspecie en energieteelt (Boels et al, 1999).

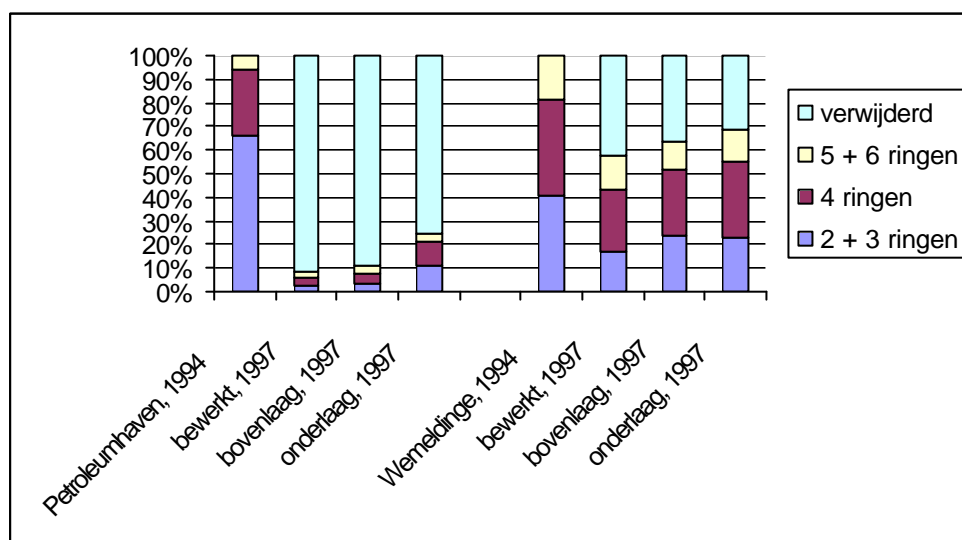


Fig 7 Samenstelling van Petroleumhaven- en Wemeldingesspecie in 1994 en 1997

Voor de Petroleumhaven is de onderverdeling verder uitgewerkt (figuur 8). Hierin wordt duidelijk dat naarmate de reiniging verder is, PH-bewerkt en de bovenlaag van de onbewerkte Petroleumhavenspecie, er een gelijkmatiger patroon wordt verkregen.

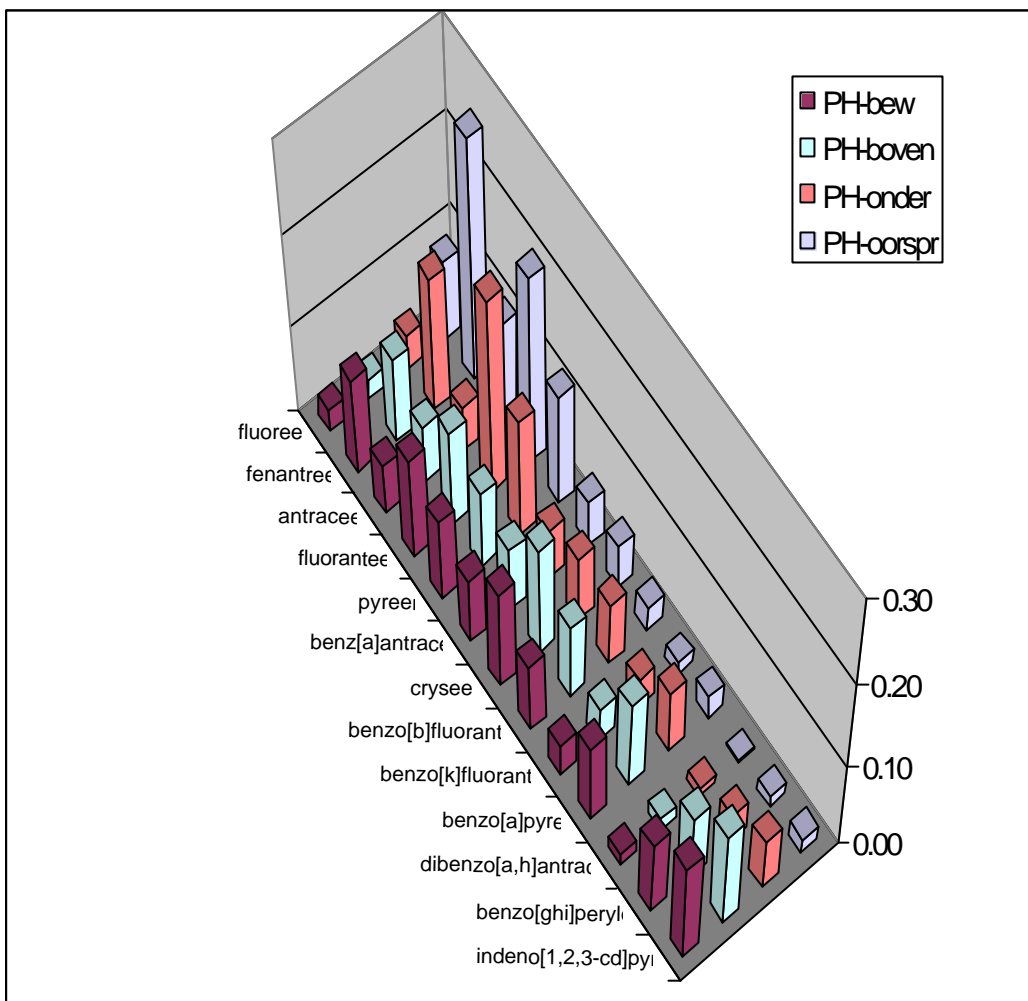


Fig. 8 PAK-profiel in de Petroleumhavenspecie in de verschillende stadia van reiniging

3.3 Afbraak van Minerale olie

Het oliegehalte in de Petroleumhaven- en Wemeldingesspecie daalt langzaam (figuur 9 en 10). De afname is weergegeven met een getrokken lijn, waarbij zo mogelijk onderscheid is gemaakt in een snelle afbraak in het begin gevolgd door een langzame afbraak. Bij deze afbraaksnelheid is er voor Petroleumhavenspecie nog een groot aantal jaren nodig om een schone grond te verkrijgen. Bij de Wemeldingesspecie is in 1999 het minerale oliegehalte gedaald tot onder de 500 mg/kg d.s. Voor toepassing volgens het bouwstoffenbesluit moet het minerale oliegehalte kleiner zijn dan 500 mg/kg d.s. (25% lutum en 10 % organische stof). De meting van minerale oli en de onderbouwing van deze norm wordt momenteel onderzocht in het zogenaamde OLI*SPEC-project van RIKZ. De afbraak van olie in de Geulhavenspecie, van ca 8000 naar 300 mg/kg d.s. is sneller gegaan (SC-DLO, 1997-b). Dit kan zijn veroorzaakt doordat de Geulhavenspecie geloosde stoffen bevatte, die ervoor zorgden dat er verse, goed afbreekbare olie in de specie kwam (Frintrop, persoonlijke mededeling). In de andere species was duidelijk sprake van een verweerde olie.

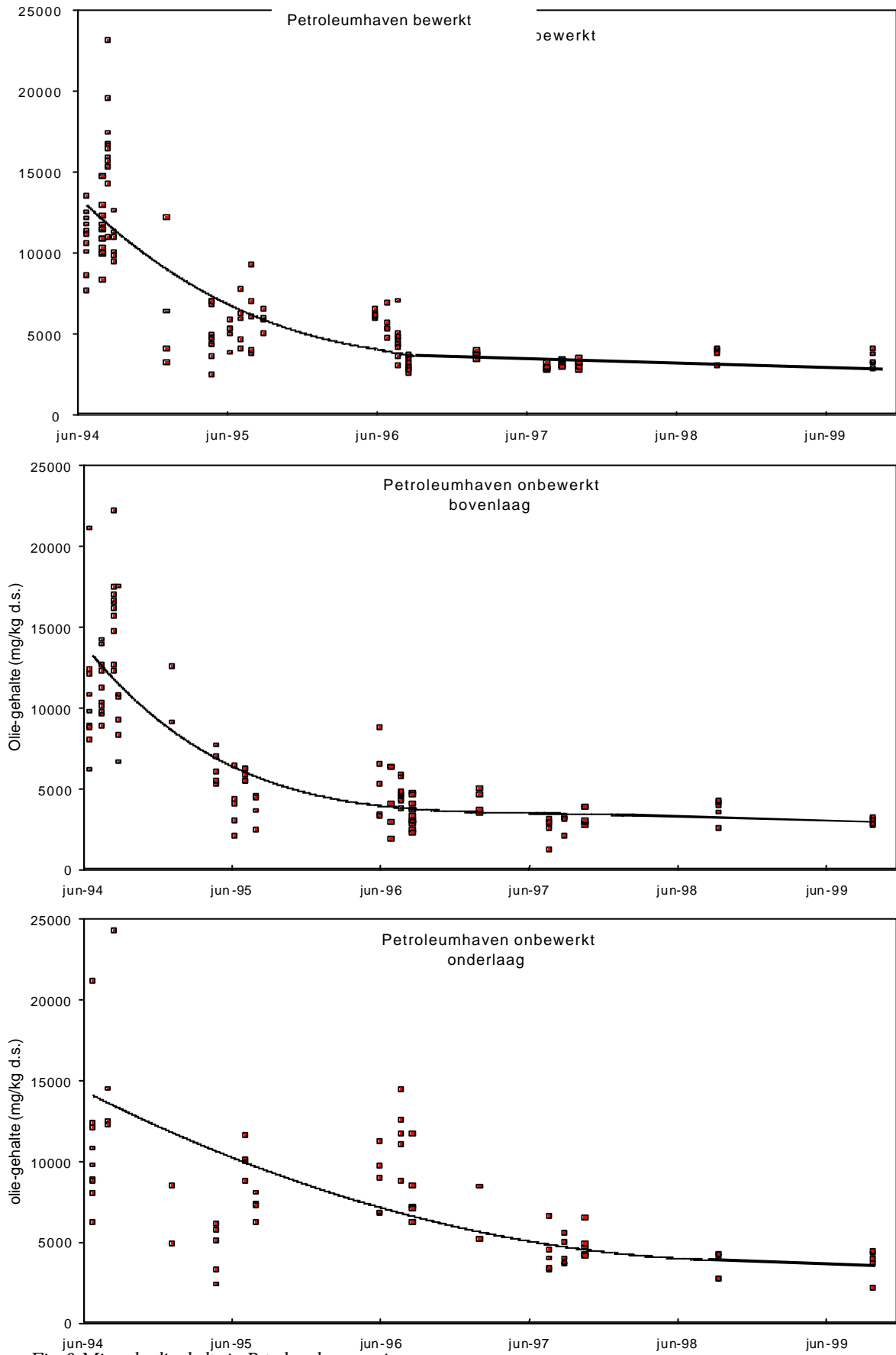


Fig. 9 Minerale oliegehalte in Petroleumhavenspecie

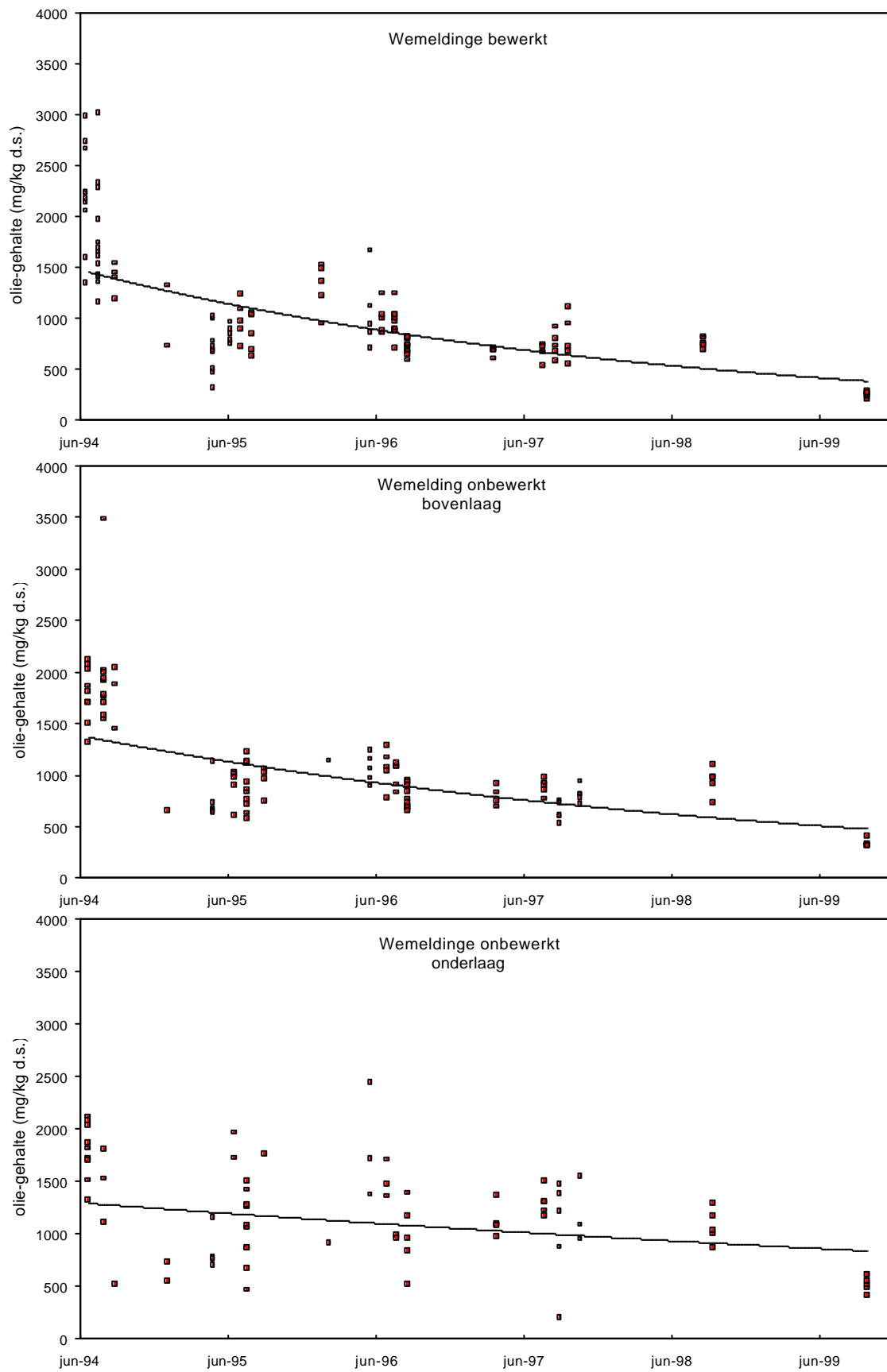


Fig 10 Minerale oliegehalte in Wemeldingesspecie

4 Resultaten beschikbaarheid

4.1 Gehalten drainwater

Vanwege onvoldoende neerslag in 1997 was er weinig drainafvoer. In juni was het mogelijk de drains van Petroleumhavenspecie en Wemeldingenspecie afzonderlijk te bemonsteren. In het najaar is de gezamenlijke drain bemonsterd en zijn monsters genomen van de afzonderlijke afvoeren. Het was mogelijk om twee maal water te onttrekken uit de poreuze cups onder het kleine veld met Petroleumhaven specie. De resultaten zijn weergegeven in tabel 11.

Tabel 11 PAK-gehalte in het drainwater in $\mu\text{g/l}$

Datum	27/06/97	27/06/97	11/97	12/97	12/97	27/06/97	08/97
Code	WD-drain	PH-drain	WD en PH drain	WD-drain	PH-drain	cups-PH	Cups-PH
Acenafteen	0.035	0.033	0.012	0.034	0.041	0.134	0.194
Fluoreen	0.002	0.002	< 0.008	0.002	0.002	0.006	0.011
Fenantreen	0.007	0.008	< 0.001	0.016	0.044	0.013	0.014
Antraceen	0.001	0.001	< 0.001	<0.001	0.003	0.001	0.004
Fluoranteen	0.010	0.012	< 0.001	0.004	0.031	0.017	0.055
Pyreen	0.008	0.018	< 0.005	<0.005	0.041	0.009	0.036
Benz[a]antraceen	0.002	0.006	< 0.004	<0.004	0.003	0.003	0.006
Chryseen	0.001	0.005	< 0.001	0.001	0.027	0.002	0.007
Benzo[b]fluoranteen	0.009	0.023	< 0.001	<0.001	0.002	0.010	0.012
Benzo[k]fluoranteen	0.003	0.011	< 0.001	< 0.001	0.001	0.005	0.014
Benzo[a]pyreen	0.005	0.009	< 0.003	< 0.003	<0.003	0.008	0.027
Dibenzo[a,h]antraceen	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	<0.001	< 0.001	0.007
Benzo[ghi]peryleen	0.003	0.008	< 0.002	< 0.002	0.002	0.005	0.019
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	0.010	0.015	< 0.005	0.010	0.025	0.022	0.056
Som 10 VROM	0.051	0.083	< 0.025	0.041	0.133	0.091	0.250
Som 16 EPA	0.108	0.163	< 0.039	0.078	0.211	0.252	0.511

De concentraties in de cups zijn iets hoger dan die in het drainwater. In de cups is min of meer sprake van water, dat in evenwicht is met de bodem. Drainwater komt wel uit diezelfde bodem, maar kan verdund zijn door regenwater dat via preferente banen in de drain komt. Dit laatste water is nauwelijks in contact geweest met de bodem, waardoor er geen evenwicht is ontstaan. De verdelingscoëfficiënt tussen de organische stof en water, uitgedrukt als $\log K_{OC}$, is in het drainagewater 7 à 7.5. In de cups zijn de waarden ca 0.3 lager. De waarden zijn hoger dan de literatuurwaarden samengevat door Van der Meijden en Driessen (1986). Deze varieerden tussen de 4.5 en 6.5. Een hogere K_{OC} betekent dat de binding van de PAK aan de bodem in de onderzochte velden sterker is dan op basis van chemisch evenwicht kan worden verwacht.

Zowel in het drainwater als in het water uit de cups kon geen minerale olie worden aangetoond ($< 50 \mu\text{g/l}$). Als olie zou uitspoelen dan ligt het in de lijn der verwachting dat dit een lichte fractie zou zijn. De olie in de species is echter een zware olie.

4.2 Uitloogtoetsen

De resultaten van de uitloogtoetsen (CEN-toets) zijn weergegeven in aanhangsel 1. Hierin is onderscheid gemaakt in de minimale en maximale cumulatieve emissie. Bij de minimale emissie zijn alleen die getallen weergegeven of gesommeerd, die boven de aantoonbaarheidsgrens lagen van de betreffende meetmethoden. Bij de maximale emissie zijn ook de aantoonbaarheidsgrenzen meegenomen. Als voorbeeld de emissie van minerale olie. De aantoonbaarheidsgrens voor deze parameter is $50 \mu\text{g/l}$, waardoor er zelfs als er geen olie is aangetoond, een maximale cumulatieve emissie wordt berekend van $500 \mu\text{g/kg d.s.}$ Alleen bij de monsters van de Petroleumhaven kon olie worden aangetoond in het perkolatiewater, wat resulteert in emissie tot een factor drie hoger dan $500 \mu\text{g/kg d.s.}$

Of een emissie hoog is moet worden afgezet tegen de heersende normen. In tabel 12 zijn deze weergegeven voor de meest kritische toepassing (Gelderland, 1996), te weten een vormgegeven bouwstof in een laagdikte van 5 meter. Deze waarden zijn vergeleken met de hoogst waargenomen emissie in de verschillende species.

Tabel 12 Resultaten uitloogtest en de emissie-referentiewaarden uit het IPO-interimbeleid (vormgegeven bouwstof en laagdikte van 5 meter)

Stof	Emissiewaarde interimbeleid (mg/kg d.s.)	Hoogst waargenomen emissie (mg/kg d.s.)	Specie met hoogste emissie	Traject in alle species
Arseen	0.83	0.15	Wemeldinge	<0.02 – 0.15
Cadmium	0.23	0.013	Petroleumhaven	<0.004 - 0.013
Chroom	0.41	0.10	Geulhaven	<0.01 – 0.10
Koper	0.35	0.26	Petroleumhaven	0.05 – 0.26
Kwik	0.017	0.001	Geulhaven	<0.0003 - 0.001
Lood	1.0			<0.05
Nikkel	0.73	0.1	Petroleumhaven	<0.05 – 0.1
Zink	2.4	2.5	Petroleumhaven	0.05 – 2.5

Alleen voor zink is er voor de Petroleumhaven sprake van een overschrijding van de norm, terwijl in alle andere gevallen de emissie onder of ruim onder de norm ligt. De minimale overschrijding van de zinknorm treed alleen op in de onderlaag van de Petroleumhavenspecie. In de volledig aërobe bovenlaag en in de aërobe bewerkte specie is de emissie lager (respectievelijk 0.9 en 1.3 mg/kg d.s.) en voldoet deze wel aan de norm.

Voor de emissie van PAK en minerale olie zijn er nog geen emissienormen. Ook de methodiek van het meten van de emissie staat nog ter discussie. Verliezen kunnen optreden door adsorptie aan glaswerk en filters (met name PAK en vervluchtiging van de lichtere oliefractie (Mulder et al., 1997). De gemeten cumulatieve emissie is voor PAK in alle gevallen zeer laag. Meestal kleiner dan 0.001 mg/kg d.s. met uitschieters tot 0.005 mg/kg d.s. voor de individuele PAK. Er is geen duidelijke relatie zichtbaar tussen de grootte van de PAK (aantal ringen) en de uitloging (zie aanhangsel 1).

In alle Petroleumhavenspecies werd uitloging van minerale olie gemeten. De cumulatieve emissie lag tussen 0.7 en 1.7 mg/kg d.s. In de overige species was de cumulatieve emissie kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens (0.5 mg/kg d.s.).

De uitloogtoetsen zijn ontwikkeld om een beeld te krijgen van de totale hoeveelheid die kan uitspoelen en ze zijn voor metalen vereist in het kader van het Bouwstoffenbesluit. In dit onderzoek is gebleken dat t.a.v. zware metalen de behandelde specie aan de criteria voor hergebruik voldeed. Richting effecten zijn er eenvoudiger methoden om naar zware metalen te kijken. Hierbij kan worden gedacht aan extractie met 0.01 M Ca Cl₂ (Houba et al., 1990, Smit et al., 1997).

De uitloogtoetsen toegepast voor PAK en olie hebben geen relatie met de in 4.3 en 4.4 beschreven azijnzuurextractie en de tenax-toets. Hun waarde voor het beter leren begrijpen van de processen in een landfarm is daarom beperkt. Alleen in Petroleumhavenspecie werd emissie van olie gemeten (1-2 mg/kg d.s.) en dit was te verwachten gezien het hoge oliegehalte (3000-7000 mg/kg d.s.). De beperkte uitloogbaarheid is in overeenstemming met de veldresultaten, waarbij in het drainagewater geen PAK en olie werd aangetroffen

4.3 Tenax-toets

4.3.1 Te verkrijgen resultaten

De tenax-toets levert meer informatie op dan een enkelvoudige extractie met bijvoorbeeld azijnzuur. Per PAK-component wordt informatie verkregen over de grootte van de snel beschikbare fractie en de daarbij behorende snelheidsconstante. Het restant is als langzame fractie gekarakteriseerd en hiervoor kan ook een snelheidsconstante worden berekend. Voor de berekening is het volgende model gebruikt:

$$S_t/S_0 = F_{snel} * e^{-k_{snel}*t} + F_{traag} * e^{-k_{traag}*t}$$

- S_t = Hoeveelheid in specie aanwezig op tijdstip t
 S_0 = Hoeveelheid in specie aanwezig op tijdstip 0
 F_{snel} = Snel desorberende fractie
 F_{traag} = Traag desorberende fractie
 K_{snel} = Snelheidsconstante snelle fractie
 K_{traag} = Snelheidsconstante trage fractie

In deze paragraaf wordt ingegaan op de verschillende parameters die uit de verrichte metingen kunnen worden berekend. In figuur 11 is een typisch resultaat van een tenaxadsorptie experiment gegeven. De daling in de eerste uren wordt hoofdzakelijk bepaald door de snelle fractie, hierna bepaalt de langzame fractie in hoofdzaak de curve. Via curve fitting zijn F_{snel} , F_{traag} , k_{snel} en k_{traag} berekend.

In theorie zou er ook nog een derde zeer trage fractie kunnen worden toegevoegd. Experimenteel is dit moeilijk te realiseren omdat dan zeer lang geschud moet worden en er bovendien gemeten moet worden op het niveau van de detectiegrens. Cornelissen et al. (1997-b) konden de zeer trage fractie kwantificeren voor PCBs en chloorbenzenen door maanden te meten of door bij hogere temperatuur te meten. Voor PAK waren de resultaten onnauwkeurig i.v.m. de detectiegrens van de HPLC-meting. In dit onderzoek is er voor gekozen gedurende één week te desorberen bij kamertemperatuur. De zeer trage fractie is gedefinieerd als de hoeveelheid PAK, die na de laatste extractiestap (168 uur) nog aanwezig is in de baggerspecie. Dit is indicatief, omdat de langzame desorptie na 168 uur nog steeds doorloopt. De zeer langzame fractie is dus een overschatting.

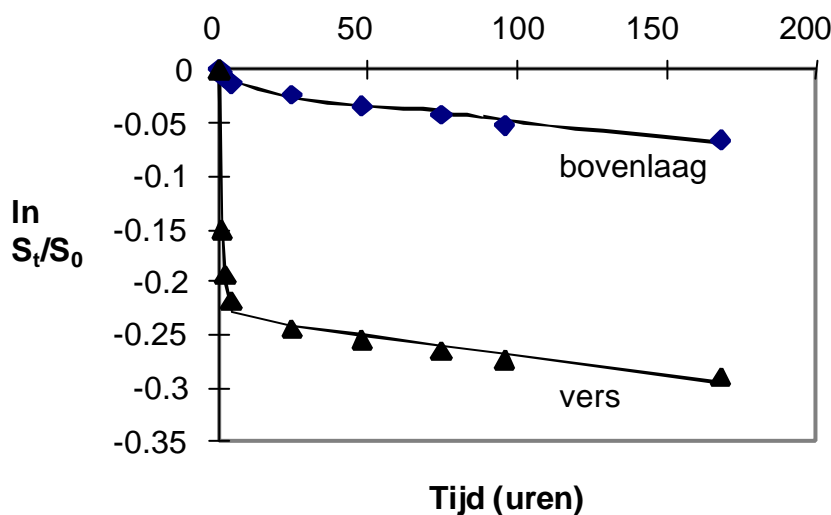


Fig. 11 De desorptiecurve van fluoreen in verse en gelandfarmde Petroleumhaven specie (bovenlaag)

4.3.2 Betrouwbaarheid van de verkregen informatie

De tenax toets levert een veelheid aan informatie, die verkregen wordt via curvefitting. Om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de gegevens is in verse Petroleumhavenspecie de tenax-toets in 5-voud uitgevoerd. De spreiding in de verkregen getallen wordt niet alleen veroorzaakt door de tenax-toets, maar ook door de monstername. In baggerspecie wordt meestal uitgegaan van een fout van 10-20% veroorzaakt door de monstername. Figuur 12 en 13 geven de resultaten van de toets voor de snelle fractie en k_{snel} in verse Petroleumhavenspecie. In de figuur zijn tevens de standaardafwijkingen weergegeven. Door de grote snelle fractie is de nauwkeurigheid van de metingen groot geweest, wat geresulteerd heeft in relatief kleine standaardafwijkingen. Hierdoor kan er bij de oorspronkelijke Petroleumhavenspecie onderscheid worden gemaakt in de individuele PAK. In de bewerkte specie is de snelle fractie beduidend kleiner en de relatieve standaardafwijking aanzienlijk groter. In deze specie kon daarom geen onderscheid meer worden gemaakt in individuele PAK, wel wordt een goede indruk verkregen van de grootteorde. Hetzelfde geldt voor de waarden voor k_{traag} in verse Petroleumhavenspecie (tabel 13). De resultaten zijn vergelijkbaar zijn met die van Cornelissen et al. (1998) verkregen voor Petroleumhaven specie, wat aantoont dat de methodiek een zekere robuustheid heeft.

Tabel 13 Met de Tenax-toets verkregen resultaten van de snelle fractie en snelheidsconstanten in Petroleumhavenspecie (aanvulling op figuur 12 en 13)

	Verse specie		Bewerkte specie					
	Ktraag		Fractie snel		ksnel		Ktraag	
	gem	sdev	gem	sdev	gem	sdev	gem	Sdev
Fluoreen	4.75	0.81	0.05	0.03	0.18	0.15	0.44	0.23
Fenantreen	3.73	0.28	0.18	0.12	0.24	0.20	1.11	0.58
Antraceen	4.33	0.79	0.11	0.11	0.41	0.36	0.55	0.30
Fluoranteen	9.43	1.97	0.09	0.03	0.25	0.31	0.78	0.45
Pyreen	2.51	0.84	0.07	0.05	0.18	0.22	1.13	0.66
Benz(a)antraceen	2.81	0.95	0.06	0.03	0.09	0.04	0.21	0.15
Chryseen	1.90	1.48	0.07	0.06	0.14	0.09	0.33	0.16
Benzo(b)fluoranteen	4.26	1.20	0.19	0.08	0.04	0.02	0.58	0.49
Benzo(k)fluoranteen	4.51	1.30	0.13	0.08	0.07	0.07	0.81	0.42
Benzo(a)pyreen	3.56	1.31	0.28	0.09	0.02	0.01	0.76	0.49
Dibenz(ah)antraceen	3.74	0.84	0.08	0.06	0.13	0.16	1.55	0.32
Benzi(ghi)peryleen	2.41	0.33	0.04		0.05	0.10	1.23	1.46
Indeno(123-cd)pyreen	3.40	0.71	0.11		0.01	0.01	0.14	0.09

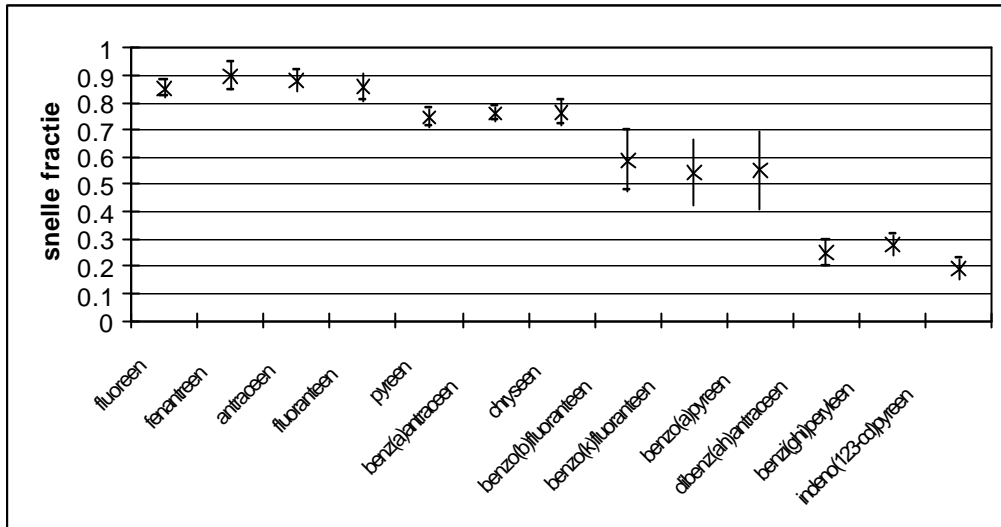


Fig. 12 Snelle fractie en standaardafwijking per individuele PAK in verse Petroleumhavenspecie

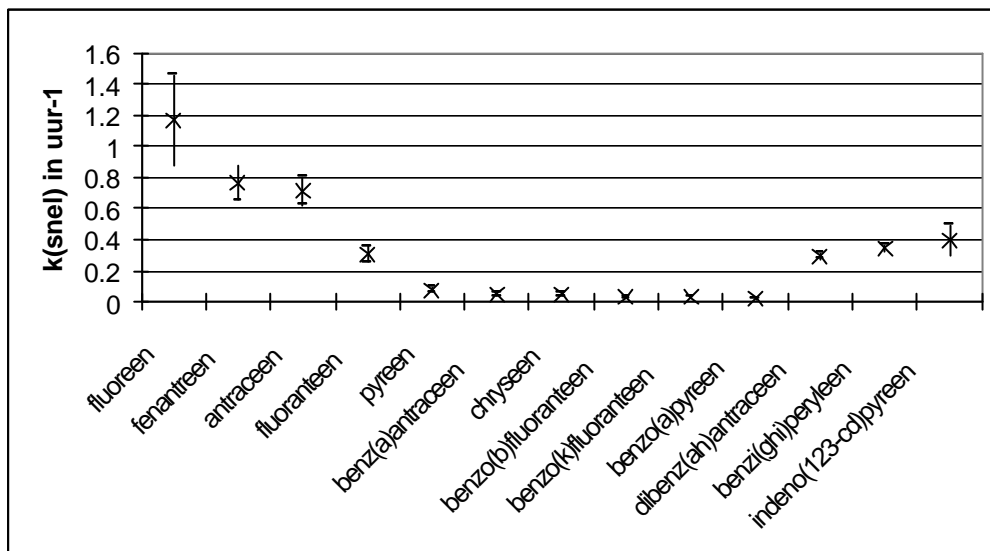


Fig. 13 Desorptiesnelheidsconstanten snelle fractie en standaardafwijking per individuele PAK in verse Petroleumhavenspecie

Een tenax-toets levert veel informatie op als er een grote snelle fractie aanwezig is en wel:

- De grootte van de snelle fractie en onderscheid naar individuele PAK
- De grootte van k-snel en onderscheid naar individuele PAK
- De grootteorde van k-traag en geen onderscheid naar individuele PAK

Als de snelle fractie kleiner geworden is, dan wordt de betrouwbaarheid kleiner, zoals in tabel 13 via de standaardafwijking is aangegeven. In de bewerkte Petroleumhavenspecie is de snelle fractie grotendeels afgebroken. Er wordt alleen een indruk verkregen van de orde van grootte van alle parameters. Zou nu de trage fractie (= 1 – snelle fractie) berekend zijn, dan zou deze zeer betrouwbaar gemeten zijn. Nu bestaat de informatie uit:

- Grootteorde snelle fractie
- Grootteorde k-snel
- Grootteorde k-traag
- Er kan geen onderscheid worden gemaakt in individuele PAK

Bij de interpretatie van de tenax-resultaten moet dus rekening worden gehouden met de verschillen in de betrouwbaarheid van de verschillende monsters. Deze zijn allen in enkelvoud gemeten, zodat er van moet worden uitgegaan dat in de verse Petroleumhavenspecie en de verse Wemeldingspecie nog onderscheid naar individuele PAK gemaakt kan worden, maar dat de overige resultaten indicatief zijn.

4.3.3 Resultaten met de Tenaxmethode toegepast in de verschillende species

De snelle fractie

Gaande van de lichte naar de zware PAK neemt de snelle fractie af. Voor de verschillende onderzochte species is dit in figuur 14 weergegeven via de sommen van de verschillende ringsystemen.

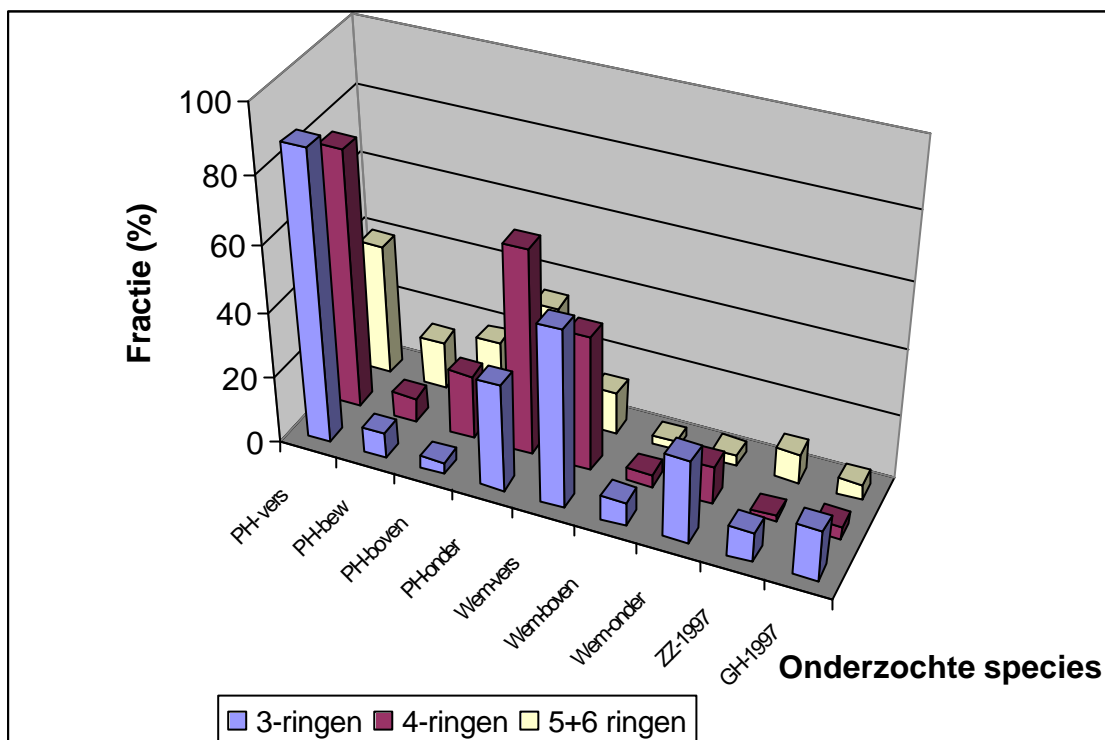


Fig. 14 De grootte van de snelle fractie voor de onderzochte species onderverdeeld in de verschillende ringsystemen

De snelle fractie is in overeenstemming met de verwachting het hoogst in de verse species en lager in de behandelde species. Dit geldt voor alle ringsystemen. Vooral in de al extensief behandelde Zierikzee- en Geulhavenspecies is de snelle fractie zeer klein, maar niet gelijk aan nul. Blijkbaar vindt er door diffusie een verschuiving plaats van PAK op de verschillende sorptieplaatsen en wordt er continu een nieuwe snelle fractie gevormd, die vervolgens afbreekt. In de PH-onderlaag is de afbraak nog het minst geweest, wat dan ook resulteert in een grotere snelle fractie. De Wemeldingspecies volgen geen duidelijke lijn. Dit kan te maken hebben met de wijze van bemonstering, waarbij slechts 1 g in behandeling is genomen. Dit gaat ten koste van de representativiteit.

Het aandeel van de vier ringen in de snelle fractie wordt vooral bij de Petroleumhavenspecies groter. In paragraaf 5.2 over de bio-accumulatie wordt hier nader op in gegaan.

Snelheidsconstanten.

Zoals vermeld zijn de snelheidsconstanten niet zodanig nauwkeurig te meten dat ze per individuele PAK kunnen worden geëvalueerd. In tabel 14 zijn daarom de snelheidsconstanten per specie over alle gemeten constanten gemiddeld, met als doel inzicht te geven over de verschillen tussen de species. K_{snel} is ca een factor 200 groter dan K_{traag} . Opvallend is dat de waarden in de species die al lang in de extensieve fase zijn (Geulhaven en Zierikzee) niet veel kleiner zijn dan de overige species. Het deel, dat in de snelle fractie komt is dus ook snel beschikbaar. Voor de overige species geldt dat naarmate er minder is afgebroken (vers en onderlaag) de k-waarden groter

zijn. De waarden zijn van dezelfde grootteorde als gemeten door Cornelissen et al. (1997 b).

Er is geen relatie met het organische stofgehalte. Bij belasting van sediment met PAK zal de adsorptie wel groter kunnen worden naarmate er meer organische stof aanwezig is, maar de hoeveelheid organische stof zal niet bepalend zijn voor de verdeling over een snelle en trage fractie

Tabel 14 Desorptiesnelheidsconstanten in verschillende species gemeten met de tenax-methode. Weergegeven zijn de gemiddelden van individuele PAK

Specie	K-snel (uur ⁻¹)	K-traag (uur ⁻¹)
Petroleumhaven vers	0.33	3.95 *10 ⁻³
Petroleumhaven bewerkt	0.14	0.74 *10 ⁻³
Petroleumhaven bovenlaag	0.12	0.67 *10 ⁻³
Petroleumhaven onderlaag	0.29	1.18 *10 ⁻³
Wemeldinge vers	0.36	1.34 *10 ⁻³
Wemeldinge bovenlaag	0.15	0.35 *10 ⁻³
Wemeldinge onderlaag	0.38	0.58 *10 ⁻³
Geulhaven	0.39	1.23 *10 ⁻³
Zierikzee	0.65	0.42 *10 ⁻³

4.3.3.1 Snelle, trage en zeer trage fracties

Uit de berekeningen volgt de grootte van de snelle en trage fractie PAK aanwezig in het onderzochte monster. Het onderzoek op het gebied van extensieve landfarming laat zien dat er ook op termijn van jaren langzaam PAK verdwijnt. Hierom is een zeer trage fractie gedefinieerd. In het tenax experiment is hiervoor de fractie gekozen die na 168 uur nog aanwezig was in de specie, wat zoals al eerder is vermeld een overschatting zal zijn. De zeer trage fractie is niet beschouwd als de restterm volgend uit de berekening. De berekening leidde in de meeste gevallen (Petroleumhaven uitgezonderd) tot 100%. In de in figuur 15 gepresenteerde gegevens is voor de snelle fractie de berekende fractie genomen, voor de zeer langzame fractie hetgeen na 168 uur nog aanwezig was in de specie en de langzame fractie is berekend als restpost.

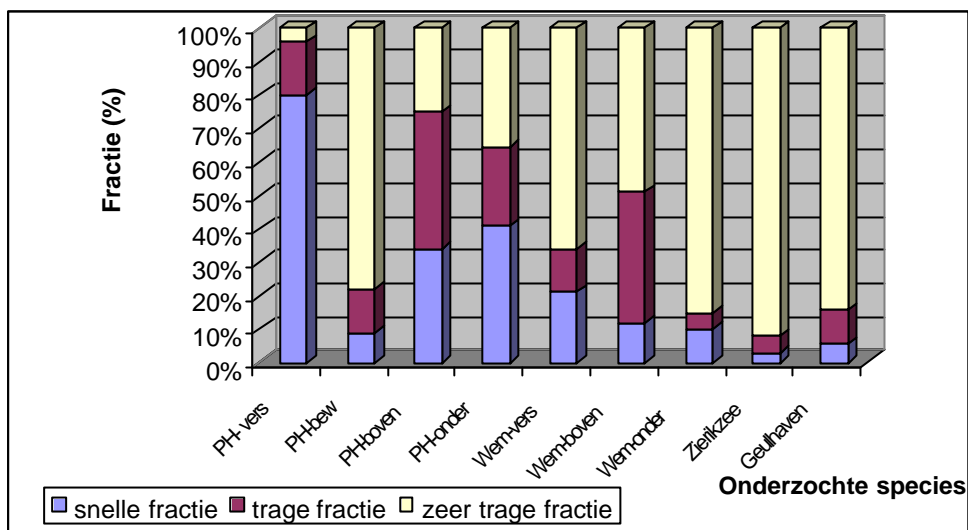


Fig.15 De grootte van de snelle, trage en zeer trage fractie in de onderzochte species

4.3.4 Kinetiek en mogelijkheid voor afbraak

De tenax-experimenten geven voor de snelle fractie een desorptieconstante van ca 10^{-1} h^{-1} . In een bioreactor en een landfarm zijn de snelheidsconstanten voor afbraak respectievelijk ca. 10^{-2} en 10^{-3} (Cornelissen et al., 1998). Dit betekent dat de beschikbaarheid van de snelle fractie geen beperkende factor voor biologische afbraak hoeft te zijn. De beperking ligt meer in de procescondities (zuurstof, temperatuur) van de landfarm.

De desorptieconstante voor de trage fractie is veel kleiner (ca 10^{-3}). Een bioreactor is dan geen effectief systeem meer, omdat de biologische beschikbaarheid beperkend is. Afbraak en desorptie in een landfarm gaan echter gelijk op, waardoor een landfarm zeer geschikt is voor afbraak van de trage fractie.

De desorptieconstanten van de zeer langzame fractie zijn in dit onderzoek niet vastgesteld. In Cornelissen et al. (1997-b) wordt een waarde van 10^{-5} - 10^{-4} gegeven. De potentiële afbraak in een landfarm is duidelijk groter. Voor de zeer langzame fractie is het dus niet nodig dat er optimale omstandigheden voor afbraak in de landfarm zijn. De afbraaksnelheden in een sub-optimaal systeem als een extensieve landfarm zullen goed genoeg zijn.

Als wordt aangenomen dat de snelle fractie en een groot deel van de trage fractie in een intensieve landfarm kunnen worden verwijderd, dan is het zinvol om de verse Petroleumhaven specie intensief te behandelen, wat ook bewezen is op Kreekraksluizen. Ook de onder- en bovenlaag van het niet-bewerkte Petroleumhavenveld zullen bij een intensieve behandeling nog een aanzienlijke afname laten zien. Dit is ook aangetoond bij het kasfarm experiment (SC-DLO, 1997b), waarbij een snellere afbraak in de kasfarm dan in de buitenfarm werd verkregen, in

een in de buitenlucht ontwaterde specie. Geulhaven en Zierikzee zullen bij een intensieve behandeling geen baat meer hebben. Ook voor Wemeldingesspecie lijkt een intensieve behandeling een beperkte waarde te hebben. De voorspelde afname ligt tussen de 20 en 40%. Dit is alleen een optie als door de afname de grens van 40 mg/kg d.s. wordt gehaald, wat voor deze specifieke situatie het geval is.

4.4 Azijnzuurextractie

Binnen het STOWA-programma is onderzoek gedaan naar de karakterisatie van baggerspecie met als doel de reinigbaarheid beter te voorspellen (Doddema et al., 1998). Eén van de resultaten van dit onderzoek was een extractiemethode met 70% azijnzuur, waarmee een voorspelling was van de biologisch beschikbare fractie van PAK kan worden gedaan. De ontwikkelde methode is ook in dit onderzoek bij een aantal species gebruikt en de resultaten zijn weergegeven in tabel 15.

Tabel 15 Voorspelling van de biologisch beschikbare fractie PAK (in %) m.b.v. de extractie met 70% azijnzuur

Specie	Beschikbare fractie PAK voorspeld m.b.v. azijnzuurextractie (%)
Verse Petroleumhaven	87
Petroleumhaven bewerkt veld	34
Verse Wemeldingehaven	41
Geulhaven extensieve landfarm	29
Zierikzee extensieve landfarm	12

Als voorspeller van de biologisch beschikbare fractie geeft de azijnzuurextractie vergelijkbare resultaten als de tenax-toets. In figuur 16 is dit weergegeven voor de verse Petroleumhavenspecie door zowel de snelle fractie uit de tenax-toets als de met 70% azijnzuur extraheerbare fractie uit te zetten tegen de individuele PAK. Door de grotere helling van de tenax-toets is het onderscheidend vermogen hiervan iets groter.

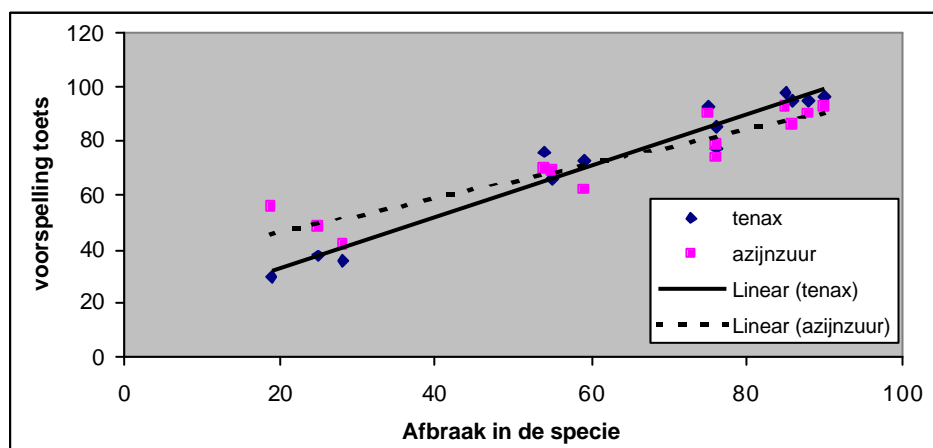


Fig. 16 Vergelijking van de azijnzuurextractie en de tenax-toets voor de voorspelling van de biologisch beschikbare fractie in de verse Petroleumhavenspecie

5 Ecotoxiciteit

5.1 Bio-assays

De toxiciteit van de sedimenten is getoetst met een aantal organismen. Deze waren niet hetzelfde voor alle species in verband met het zoutgehalte. Petroleumhaven en Wemeldingehaven zijn getoetst als zoute specie met de daarbij horende organismen en Geulhaven en Zierikzeehaven als zoetwaterspecie. Het onderzoek is uitgevoerd bij AquaSense en gerapporteerd in Aquasense, 1998 a t/m d. Bij de toxiciteit is gebruik gemaakt van de criteria vastgesteld door Maas et al., 1993 en Stronkhorst, 1994. Hierbij wordt de toxiciteit als volgt weergegeven:

- geen toxisch effect (geen overschrijding criterium 1)
- ± matig toxisch effect (overschrijding criterium 1)
- + ernstig toxisch effect (overschrijding criterium 2)

Hiernaast zijn meetwaarden van de verschillende toetsen gegeven om onderlinge vergelijkbaarheid beter mogelijk te maken. Ook resultaten van toetsen uitgevoerd in een eerder stadium zijn gegeven.

5.1.1 Petroleumhaven

De Petroleumhavenspecie is getoetst met *Vibrio fischeri*, *Crassostrea gigas* en *Corophium volutator*. De resultaten zijn weergegeven in tabel 16.

Tabel 16 Resultaten bio-assays Petroleumhavenspecie (I en II zijn duplo's: getal tussen haakjes = ?)

Monster	Datum	<i>Vibrio Fischeri</i>		<i>Crassostrea gigas</i>		<i>Corophium volutator</i>		Eindoordeel
		EC ₂₀ (%v/v)	Oordeel	PNR (%)	Oordeel	% sterfte	Oordeel	
Verse specie	8-94	8.4	+	99.3	+	100	+	+
Landfarm	10-94	29.8	±	(99)	(+)	100	+	+
	6-95	7.6	+	-		100	+	+
	12-95	0.9	+	-		100	+	+
	12-95	1.0	+	-		100	+	+
Blanco 1997	10-97	>45		-5.4		4.5		
Bewerkt I	10-97	>45	-	56	±	18	-	±
Bewerkt II	10-97	>45	-	61	±	16	-	±
Bovenlaag I	10-97	>45	-	99	+	70	+	+
Bovenlaag II	10-97	>45	-	98	+	81	+	+
Onderlaag I	10-97	>45	-	100	+	97	+	+
Onderlaag II	10-97	17.6	±	93	+	100	+	+

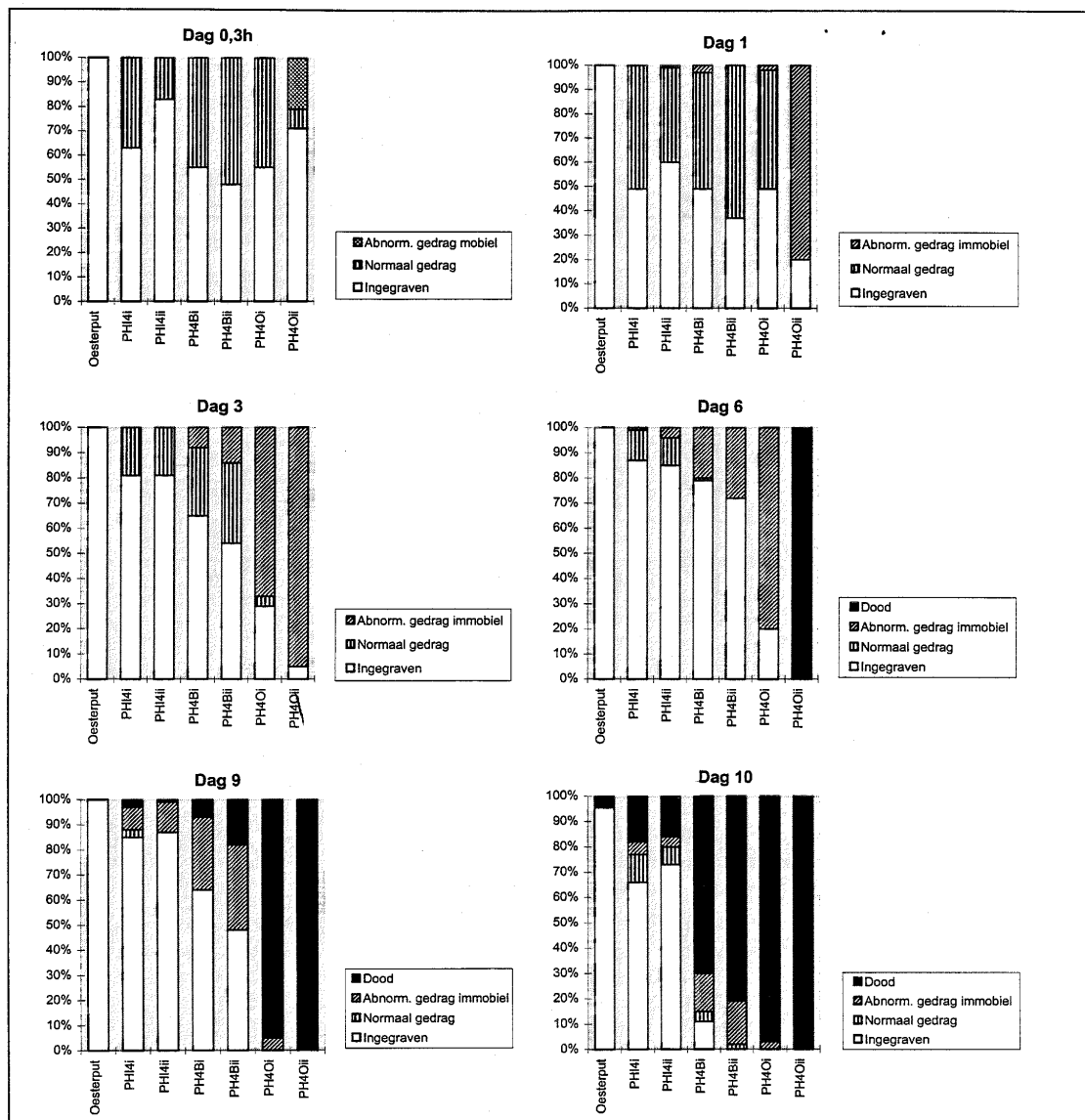


Fig 17 Resultaten van de tussentijdse waarnemingen aan *Corophium volutator* voor het referentiesediment (Oesterput) en de Petroleumhavenspeciemonsters van 1997. (AquaSense, 1998a). PH4I = bewerkt; PH4B = onbewerkt bovenlaag; PH4O = onbewerkt onderlaag; i en ii = code voor duplo

Op dag 0 t/m 2 waren de Petroleumhavenmonsters met uitzondering van de laatste onderlaag troebel, waardoor een exacte waarneming niet mogelijk was. De troebelheid wijst echter op een normale activiteit van de organismen.

De verse Petroleumhavenspecie (tabel 16) was zeer toxisch en in het eerste jaar van de landfarmbehandeling was er nog nauwelijks sprake van verbetering. Voor de bemonstering van 1997 geldt dat in de bewerkte specie de toxiciteit duidelijk lager is en deze specie is voor 2 van de 3 organismen niet meer toxisch. Hierna volgt de bovenlaag van de niet bewerkte specie, maar ook in de onderlaag van de niet

bewerkte specie is sprake van een lichte afname van de toxiciteit. De niet bewerkte species blijven voor zowel *Crassostrea gigas* en *Corophium volulator* ernstig toxisch. Uit de resultaten van de bio-assays kan geconcludeerd worden dat naarmate de specie verder is gereinigd de toxiciteit verminderd. Deze volgorde in toxiciteit wordt ook goed zichtbaar bij het uitzetten van de dagwaarnemingen van de toets met *Corophium volulator* (figuur 17). Dit organisme reageert heftiger op de aanwezigheid van minerale olie. In de niet bewerkte olie is de kans op het in contact komen (plak) met pure olie groter. In de bewerkte specie is de olie beter verdeeld over de vaste fase, waardoor de kans op plak kleiner is met een resulterende kleinere toxiciteit.

5.1.2 Wemeldinge

In de Wemeldingespecie zijn dezelfde toetsorganismen gebruikt als in de Petroleumhavenspecie. De resultaten staan samengevat in tabel 17.

Tabel 17 Resultaten bio-assays Wemeldingehaven. (I en II zijn duplo's)

Monster	Datum	<i>Vibrio Fischeri</i>		<i>Crassostrea gigas</i>		<i>Corophium volulator</i>		Eindoordeel
		EC ₂₀ (%v/v)	Oordeel	PNR (%)	Oordeel	% sterfte	Oordeel	
Verse specie	8-94	>50	-	38.6	±	77	+	+
Landfarm	10-94	>45	-	16.4	-	18	-	-
	6-95	>45	-	-	-	5	-	-
	12-95	>45	-	-	-	3	-	-
	12-95	>45	-	-	-	6	-	-
	Blanco 1997	10-97	>45	-	-5.4	-	4.5	-
Bewerkt I	10-97	>45	-	20.0	-	7	-	-
Bewerkt II	10-97	>45	-	5.4	-	5	-	-
Bovenlaag I	10-97	>45	-	11.4	-	12	-	-
Bovenlaag II	10-97	>45	-	17.2	-	7	-	-
Onderlaag I	10-97	>45	-	26.2	-	13	-	-
Onderlaag II	10-97	>45	-	21.4	-	10	-	-

De verse Wemeldingespecie is minder toxisch dan de Petroleumhavenspecie. De resultaten van *Vibrio Fischeri* geven zelfs geen toxisch effect aan. Na behandeling op de landfarm neemt de toxiciteit snel af. Ook voor deze specie zijn de dagwaarnemingen van de toets met *Corophium volulator* uitgezet (figuur 18). De resultaten van de bewerkte specie zijn goed vergelijkbaar met de blanco. De niet bewerkte species van de monsternamen in 1997 lijken iets toxischer.

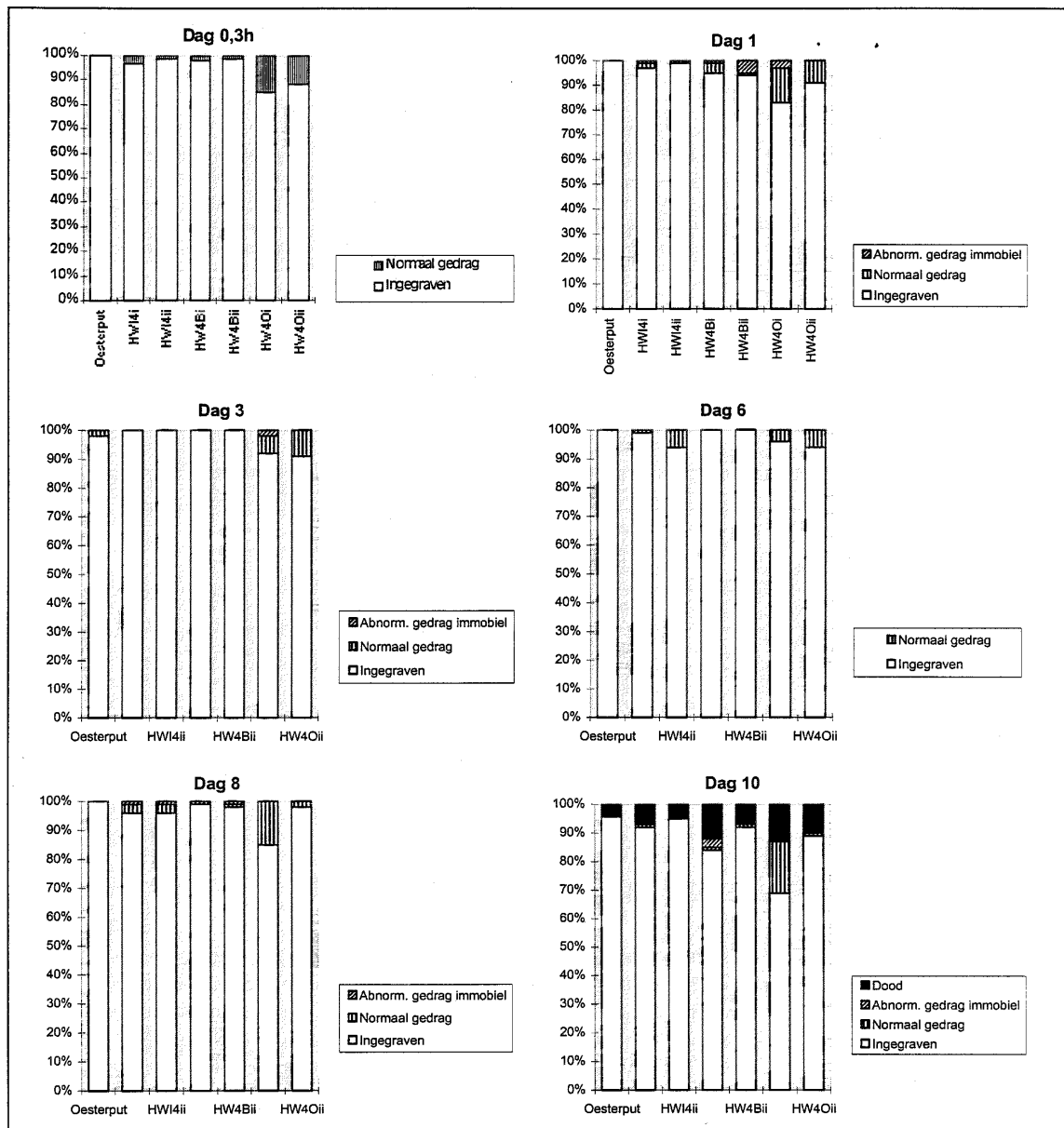


Fig 18 Resultaten van de tussentijdse waarnemingen aan *Corophium volutator* voor het referentiesediment (Oesterput) en de Wemeldingesspeciemonsters van 1997 (AquaSense, 1998b). (Doordat waarnemingen aan ingegraven organismen niet mogelijk zijn, kan de categorie sterfte op dag 0 t/m 9 onderschat zijn) HW14 = bewerkt; HW4B = onbewerkt bovenlaag; HW4O = onbewerkt onderlaag; i en ii = code voor duplo

5.1.3 Geulhaven

De Geulhaven- en Zierikzeespecie worden al zodanig lang behandeld, dat het zout aanwezig bij de start van het landfarmen in 1989 is verdwenen. Deze species zijn daarom getoetst met zoetwaterorganismen. Als toetsorganismen zijn *Vibrio Fischeri*, *Daphnia magna* en *Chironomus riparius* gebruikt. Door de lange behandelingsduur zijn deze species volledig ontwaterd en gerijpt en daardoor omgezet in een landbodem.

De resultaten van de toets zijn weergegeven in tabel 18. In de tabel zijn tevens de resultaten van voorgaande bemonsteringen vermeld.

Tabel 18 Resultaten bioassays met Geulhaven sediment. Nb: niet bepaalbaar vanwege onduidelijke dosis-effect relatie, resultaat gebaseerd op indicatief testresultaat. () beoordeling van de toxiciteit. De beoordeling (-) is niet weergegeven. Bij het tweede monster van 1995 is de pH gecorrigeerd

Monster	Daphnia Magna			Vibrio fischeri	Chironomus riparius			Eind- oordeel
	LC ₅₀ (% v/v)	NOEC _{st} (% v/v)	NOEC _{repr} (% v/v)	EC ₂₀ (% v/v)	Sterfte (%)	Ontwikke- ling (Sterfte + stadium in %)	Droogge- wicht (% afwijking t.o.v. blanco	
Mei 1994	>100	100	100	13.4 (±)	12	25	-18	(±)
Juni 1995	>100	100	100	>45	10	27	-24 (±)	(±)
Juni 1995 pH	>100	100	100	>45	15	32 (±)	-29 (±)	(±)
Oktober 1995	>100	100	Nb/10 (+)	>45	28 (±)	36	-23 (±)	(±)/(+)
Oktober 1997	>100	56 (±)	<10 (+)	>45	10	51 (+)	-24 (±)	(+)
Blanco 1997	>100	>100	100	>45	7	18		

Opvallend is de hogere toxiciteit bij de laatste monsternamen voor *Daphnia*. Gezien de resultaten van eerdere bemonsteringen wordt dit resultaat van 1997 als uitschieter beschouwd. Bij de toetsen met regenwormen, zoals uitgevoerd voor het onderzoek extensieve landfarming (SC-DLO, 1997b) werd geen toxiciteit vastgesteld. Bij deze toetsen is gekeken naar groei en ontwikkeling, mortaliteit en reproductie. Verschillen tussen de organismen kunnen zijn veroorzaakt door een verschil in gevoeligheid.

De conclusie zou kunnen worden getrokken dat de Geulhavenspecie op de grens zit van toxisch en niet toxisch. Er moet echter ook worden nagedacht over de toegepaste toetsen. Deze zijn ontwikkeld voor een waterbodem en zijn nu toegepast op een gerijpte bodem. De onderzochte materialen waren aëroob en zijn opgewerkt als een waterbodem. Het gebruikte systemen voor *Chironomus riparius* bestonden uit een laag bodem met daarop een laag water. De bodemlaag zal zich tijdens de test getransformeerd hebben van een aëroob in een anaëroob systeem. Dit geeft verandering in de redox, de organische stofmatrix en verschuiving in evenwichten. Hierdoor kan de biologische beschikbaarheid en toxiciteit tijdelijk toenemen. Op langere termijn kan vervolgens weer vastlegging plaatsvinden. Een andere mogelijkheid is dat de waterbodem-organismen zich niet prettig voelen in de qua eigenschappen 'terrestrische' geworden bodem. Deze hypothesen dienen nader onderzocht te worden.

5.1.4 Zierikzee

De resultaten van de Zierikzeespecie zijn op vergelijkbare wijze als de Geulhavenspecie vermeld in tabel 19\

Tabel 19 Resultaten bioassays met Zierikzee sediment

Monster	Daphnia Magna			Vibrio fischeri	Chironomus riparius			Eind- oordeel
	LC ₅₀ (% v/v)	NOEC _{st} (% v/v)	NOEC _{repr} (% v/v)	EC ₂₀ (% v/v)	Sterfte (%)	Ontwikke- ling (Sterfte + stadium in %)	Droogge- wicht (% afwijking t.o.v. blanco	
Mei 1994	>100	100	100	33.5 (±)	29 (±)	41 (±)	12.6	(±)
Juni 1995	>100	100	100	>45	21	29 (±)	-18.4	(±)
Oktober 1995	>100	100	100	>45	29 (±)	52 (+)	0.5	(+)
Oktober 1997	>100	100	100	>45	14	46 (±)	-23.7 (±)	(±)
Blanco 1997	>100	>100	100	>45	7	18		

Uit de tabel blijkt dat de toxiciteit in de Zierikzeespecie matig toxisch blijft, niet alleen qua kwalitatieve beoordeling, maar ook getalsmatig. Bepalend voor de toxiciteit is de Chironomus riparius die leeft in de vaste fase. Aangezien de beide andere organismen geen effecten laten zien en ook voor deze specie geldt dat de regenwormtoets geen toxiciteit aangeeft gelden dezelfde overwegingen m.b.t. de toepassing van de toetsen als bij de Geulhaven.

5.2 Bio-accumulatie

Met aquatische oligochaeten is onderzoek gedaan naar de bio-accumulatie van organische verbindingen en zware metalen. Op basis van de natgewichten van de oligochaeten aan het begin en het einde van de bio-accumulatie experimenten kunnen de percentages 'recovery' worden berekend (tabel 20). Deze waren voor alle species aan de lage kant. Dit hoeft niet per definitie te wijzen op toxiciteit, maar kan bijvoorbeeld ook veroorzaakt zijn door een verschil in voedselaanbod in de monsters.

Tabel 20 Recovery van oligochaeten (%) op basis van natgewicht aan het einde van het bio-accumulatie experiment. (std) = standaarddeviatie

Monster	Recovery (%)
Petroleumhaven bewerkt	49 (std 11)
Petroleumhaven bovenlaag	53 (std 11)
Petroleumhaven onderlaag	37 (std 12)
Wemeldinge bewerkt	45 (std 4)
Wemeldinge bovenlaag	46 (std 5)
Wemeldinge onderlaag	38 (std 5)
Geulhaven	48 (std 1)
Zierikzee	45 (std 9)

In de oligochaeten is een breed scala aan componenten gemeten, zware metalen, PAK OCB's en PCB's (tabel 21 en 22). In tabel 21 zijn tevens resultaten van de regenwormtoets uitgevoerd in 1995 vermeld (SC-DLO, 1997b). De accumulatie van PAK is weergegeven in figuur 19. De gehalten in de regenwormen zijn duidelijk lager

dan die in de oligochaeten. In de verdere bespreking van de resultaten zijn de gehalten in de regenwormen niet meegenomen.

Tabel 21 Gehalten aan PAK en zware metalen in de oligochaeten van de bio-accumulatietoets en in de regenwormtoetsen (mg/kg d.s.). Blanco = schone bodem; n.a. = niet aantoonbaar

	Blanco			Petroleumhaven			Wemeldinge			Geulha- ven	Zierik- zee	Blanco	Geulha- ven	Zierik- zee
	Be- werkt	Boven- laag	Onder- laag	Be- werkt	Boven- laag	Onder- laag	Be- werkt	Boven- laag	Onder- laag					
<i>Zware metalen</i>														
Arseen	6.8	19	20	24	8.1	7.2	6.6	12	8.7					
Cadmium	<0.1	2.2	13	0.2	6.5	5.4	0.1	40	2.1					
Chroom	1.4	3.62	2.6	3.5	6.11	3.9	4.1	11.7	3.5					
Koper	83.7	60	82.1	55.2	77.4	110	49.7	360	60.1					
Kwik	<0.08	0.64	2.1	0.77	0.26	0.38	<0.12	13	0.53					
Lood	12.6	37.3	49.9	30.3	69.8	66.2	26.2	38.1	34.2					
Nikkel	1.7	3.6	2.4	2.7	4.1	2.9	2.3	5	2.1					
Zink	230	310	350	230	340	350	200	310	260					
PAK														
Naftaleen	0.08	<0.31	<0.19	<0.25	0.17	<0.05	0.68	0.07	0.21					
Acenaftyleen	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.08	<0.15	<0.05	0.13	<0.05					
Acenafteen	<0.05	<0.10	<0.05	0.76	<0.05	<0.05	0.11	<0.05	<0.05					0.002
Fluoreen	<0.05	0.19	0.41	0.58	0.08	0.06	0.15	<0.05	0.06	0.001	0.002	0.002	0.002	
Fenantreen	0.25	0.95	1.8	2	0.72	0.64	1.9	0.26	0.46	0.011	0.012	0.014	0.014	
Antraceen	0.15	1.5	2.8	3.7	0.33	0.34	1.6	0.18	0.31	0.0003	0.004	0.009	0.009	
Fluoranteen	0.61	14	8.8	42	2.6	2.4	29	0.49	1.4	0.004	0.016	0.044	0.044	
Pyreen	0.53	13	8.6	38	2.4	2.2	26	0.44	1	0.002	0.009	0.034	0.034	
Benz[a]antraceen	0.11	2.8	2.4	8.7	0.63	0.63	5.2	0.13	0.59	0.001	0.008	0.034	0.034	
Cryseen	0.13	3.5	3.5	10	0.86	1	6	0.15	0.82	0.002	0.02	0.035	0.035	
Benzo[b]fluoranteen	0.09	1.8	2.2	5.1	0.48	0.54	2.3	0.12	0.73	0.001	0.013	0.041	0.041	
Benzo[k]fluoranteen	0.02	0.9	1.2	2.4	0.23	0.27	1.2	0.04	0.39	0.0003	0.006	0.02	0.02	
Benzo[a]pyreen	<0.02	2.3	2.7	5.3	0.51	0.61	1.9	0.08	0.55	n.a.	0.012	0.038	0.038	
Dibenzo[a,h]antraceen	<0.01	0.24	<0.17	0.48	0.07	0.06	0.17	0.02	0.1	n.a.	0.002	0.006	0.006	
Benzo[ghi]peryleen	<0.02	1.9	1.8	2.6	0.51	0.51	0.75	0.45	0.58	n.a.	0.031	0.038	0.038	
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	<0.02	1.7	1.9	2.7	0.42	0.4	0.76	0.2	0.49	n.a.	0.026	0.039	0.039	

Opvallend is de hoge accumulatie van fluoranteen en pyreen. Door de afbraak treedt er verandering op in de samenstelling van de PAK. De 2 en 3 ringen verdwijnen het snelst. De 4 ringen breken ook af, maar langzamer. Hierdoor wordt het aandeel van de 4 ringen in de samenstelling groter. Qua samenstelling bevatten de species echter nog steeds geen extreem hoge fluoranteen en pyreen gehalten, maar deze twee PAK behoren echter wel tot de PAK die bepalend zijn voor het profiel. Ze zijn beter oplosbaar dan de overige PAK en behoren tot de snelst desorberende PAK zoals blijkt uit de tenax experimenten. Hierdoor is de mogelijkheid van opname groter, waardoor de oligochaeten meer fluoranteen en pyreen kunnen bevatten.

Met betrekking tot de beschikbaarheid en de daarmee gepaard gaande risico's lijken de goed oplosbare 4-ringen een belangrijke rol te spelen gedurende de reiniging van baggerspecie.

Zoals verwacht is de accumulatie in de Petroleumhavenspecie het hoogst. Vooral in de onderlagen, waarin de minste biologische reiniging is opgetreden door slechte omstandigheden voor afbraak en dus nog PAK biologisch beschikbaar is, is de accumulatie hoog. Ook in de Geulhaven en Zierikzeespecie vindt er opname van PAK plaats. Er moet nog worden vastgesteld of dit uit risico-oogpunt veel is t.o.v. de blanco.

De accumulatie van zware metalen in de onderlaag is lager dan in de bovenlaag en de bewerkte specie. Dit komt omdat de metalen in aërobe lagen (bewerkt en bovenlaag) beter beschikbaar zijn dan in de partieel anaërobe onderlaag.

De bio-accumulatie van de pesticiden en de PCB's is van dezelfde grootteorde als in de blanco. In tabel 23 zijn de sommen vermeld. Voor de individuele gehalten wordt verwezen naar AquaSense 1998 a t/m d.

Tabel 22. Gehalten aan pesticiden en PCB's in de oligochaeten van de bio-accumulatietoets

Monster	Som totaal pesticiden (mg/kg)	Som totaal PCB's
Blanco	0.10	0.22
Petroleumhaven bewerkt	0.12	0.10
Petroleumhaven bovenlaag	0.13	0.12
Petroleumhaven onderlaag	0.15	0.14
Wemeldinge bewerkt	0.025	0.07
Wemeldinge bovenlaag	0.03	0.10
Wemeldinge onderlaag	0.05	0.20
Geulhaven	0.07	0.34
Zierikzee	0.09	0.26

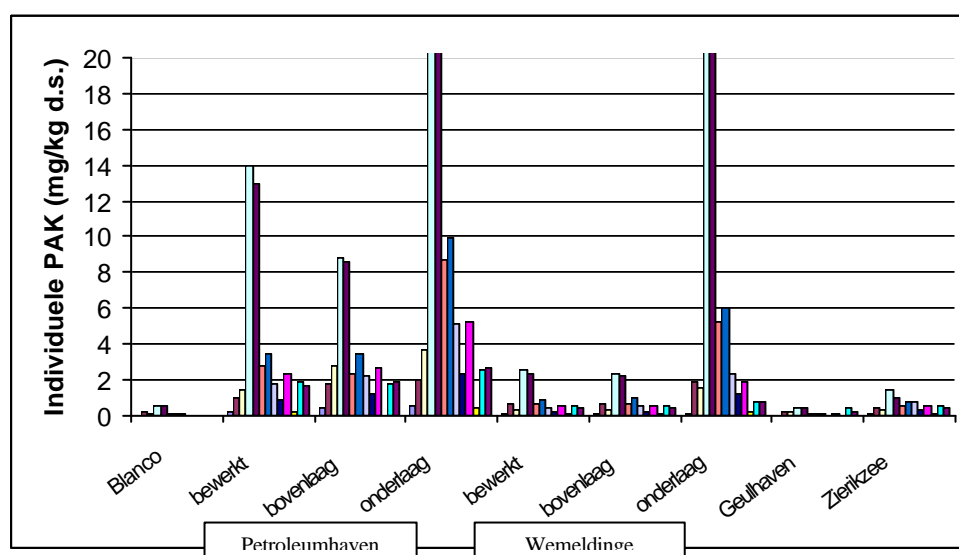


Fig. 19 De bio-accumulatie van PAK in oligochaeten in de onderzochte species. Volgorde van de PAK in de staafdiagrammen als in tabel 21 vanaf fluoreen

6 Evaluatie en conclusies

Uit eerder onderzoek uitgevoerd op de landfarmlocatie Kreekraksluizen (SC-DLO, 1997 a en b) was reeds gebleken dat landfarming een goede mogelijkheid biedt voor het reinigen van met PAK en minerale olie verontreinigde baggerspecie. Ook was gebleken dat de ecotoxiciteit gedurende het landfarmproces vermindert.

Het voorliggende onderzoek is met name opgestart om het inzicht in de eco(toxico)logische risico's en de mogelijkheden tot sturing van de landfarm te vergroten. De volgende doelstellingen zijn geformuleerd:

1. Het vergroten van het inzicht in de afbraakprestaties van landfarming (productkwaliteit en verblijftijden) bij verschillende species en bij afnemende gehalten;
2. Het vergroten van het inzicht in de risico's voor het milieu en de omgeving tijdens landfarming van verontreinigde specie;
3. Aanwijzen van de relevante parameters voor de risico's;
4. Testen van de bruikbaarheid van diverse toetsen voor de kwantificering van deze relevante parameters;
5. Het beoordelen van de risico's voor omgeving en ecosysteem, in een viertal verschillende baggerspecies, in verschillende stadia van extensieve behandeling;
6. Kennisoverdracht naar actoren in het gebied van Actief Bodembeheer en normstelling.

De hypothese was dat bij een grote biologische beschikbaarheid van verontreinigende stoffen, de risico's voor uitspoeling en het ecosysteem hoog zouden zijn en tevens de afbraak snel zou verlopen (zie ook fig.22). Bij voortgaande afbraak zou de hoeveelheid beschikbare verontreiniging, en daarmee ook de risico's, echter afnemen.

Indien het mogelijk is om de beschikbaarheid te meten, en er duidelijke relaties met de risico's en de afbraakprestaties gevonden worden, kunnen deze metingen gebruikt worden bij

- het inschatten van risico's;
- het inschatten van de verblijftijd van een eventuele landfarm;
- het sturen van de landfarm.

De verschijningsvorm en ook de beschikbaarheid van stoffen worden bepaald door eigenschappen van de specie (organische stof en lutumgehalte, korrelgrootteverdeling) en van de verontreinigende stof (type, gehalte en verblijftijd in de specie). Het samenspel van deze factoren bepaalt het evenwicht tussen vrij opgeloste en gebonden stof, dat per specie sterk kan variëren. Zowel de risico's als de afbraakmogelijkheden zijn daarom per specie wisselend.

In het onderzoek zijn vier verschillende speciesoorten gebruikt, alle met verschillende karakteristieken en bovendien in verschillende 'stadia van landfarming' (figuur 2). De

landfarming voor twee speciesoorten (Geulhaven en Zierikzee) was bij aanvang van het project reeds acht jaar gaande en in het stadium van lage biobeschikbaarheid (extensieve landfarming) aangeland. Twee andere species (Petroleumhaven en Wemeldinge) waren gedurende 3 jaar gelandfarmed en beland op het switchpunt tussen intensieve en extensieve landfarming. Het onderzoek heeft zich met name gericht op polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs). Beprekter aandacht is besteed aan de eveneens aanwezige minerale olie.

Behoudens de afname in gehalten, zijn bij alle landfarmproeven diverse metingen verricht om de beschikbaarheid, mobiliteit en de risico's te kunnen inschatten. In tabel 23 wordt een overzicht van de resultaten gepresenteerd. In de navolgende paragrafen wordt ingegaan op 1) de gemeten beschikbaarheid 2) de afbraak, 3) de risico's. De afbraak en risico's worden gecorreleerd met de gemeten biologisch beschikbare fractie.

6.1 De chemische meting van de beschikbaarheid

Bij de chemische meting van de beschikbaarheid van organische contaminanten kan, zoals eerder in dit rapport is vermeld, onderscheid worden gemaakt in een aantal toe te passen methoden (Alexander et al., 2000), waarvan de eerste drie in dit onderzoek zijn gebruikt:

Op water gebaseerde extracties.

- Directe meting van het poriewater.
- Extractie vanuit de waterfase m.b.v. adsorberende fase (Solid Phase Extraction), zoals Tenax (Cornelissen et al., 1997)

Op oplosmiddel gebaseerde extracties.

- Meting m.b.v een milder oplosmiddel, zoals 70% azijnzuur (Doddema et al., 1998).
- Korter extraheren of bij een lagere energy-input dan bij een totaalextractie

De meting in het poriewater is gesimuleerd door het doen van een uitloogtest. De test liet zien dat olie alleen mobiel is bij hoge gehalten (Petroleumhavenspecie). In de test is nergens PAK aangetoond, duidend op een lage mobiliteit of een artefact in de methode (PAK absorbeert aan de apparatuur). Een stap verder, in bodemvocht direct onder de specie en in het drainwater van de landfarm, is noch PAK noch olie gemeten.

Aangezien wel duidelijk variaties in de afbraaksnelheid gevonden zijn (zie tabel 23), is geconcludeerd dat uitloogtoetsen en bodemvochtmetingen weinig specifieke informatie geven en niet gebruikt kunnen worden als maat voor de biobeschikbaarheid. Een andere conclusie is dat de hoeveelheid PAK en minerale olie in de waterfase zodanig laag is (niet meetbaar) dat er geen risico voor uitspoeling bestaat.

Zowel de azijnzuur extractie als de solid phase extractie met tenax leveren een biologisch beschikbare fractie. Met de azijnzuurextractie wordt PAK gemeten wat makkelijk extraheerbaar en dus zwak gebonden is aan de bodemmatrix. De Tenax-methode meet de hoeveelheid die snel desorbeert van de vaste fase naar de waterfase. De resultaten van beide methoden kunnen onderling worden gecorreleerd (figuur16). Het is bovendien mogelijk onderscheid te maken in individuele PAK. De tenaxmethode is uitgebreider en levert dan ook meer informatie op: onderscheid kan worden gemaakt in een snelle, trage en zeer trage fractie en bovendien kunnen desorptiesnelheidsconstanten worden gemeten. Voor dit laatste geldt dat dit vaak een orde van grootte is en dat zeer veel moet worden gemeten om onderscheid te kunnen maken voor de individuele PAK. Door het verdwijnen van de goed afbreekbare 2 + 3 ringen neemt het aandeel van de 4, en 5 + 6 ringen in de beschikbare PAK toe.

6.2 Afbraak

De afbraaksnelheid van PAK is in tabel 23 uitgedrukt in mg/kg d.s./jaar en als percentage van het op dat moment aanwezige gehalte, beiden voor het jaar 1997. Voor de verse specie is de afbraak genomen in het eerste jaar van de landfarm. In de 10 specietypen is een zeer grote variatie in afbraaksnelheden gevonden. In de verse Petroleumhavenspecie was het percentage het hoogst (rond de 82%), terwijl deze voor Zierikzeespecie het laagste was (ca. 0,5%). De afbraak van PAK en olie bevindt zich voor alle species in de extensieve fase. Het beeld blijft bestaan dat er nog een groot aantal jaren nodig zijn om een schone grond te verkrijgen. Dit wordt voor de Petroleumhavenspecie vooral veroorzaakt door het gehalte aan minerale olie, waarvoor de grens voor toepassing volgens het Bouwstoffenbesluit (Bsb), te weten 500 mg/ kg droge stof, moeilijk bereikbaar blijkt. Voor PAK is in alle species de norm van het Bsb al bereikt. Het is dan ook een belangrijke vraag of de afbraak van olie voortzet, wat essentieel zal zijn voor het kunnen toepassen van de bodems, tenzij het mogelijk is om in de toekomst, op basis van beschikbaarheid of risico's, vast te stellen dat de restconcentraties geen probleem vormen.

De snelle fractie gemeten met Tenax is een goede voorspeller voor de afbraak in de landfarm gedurende één jaar (figuur 20). In Doddema et al. (1998) was al aangegeven dat de azijnzuurmethode goed bruikbaar is voor het voorspellen van de afbreekbaarheid in verse baggerspecie.

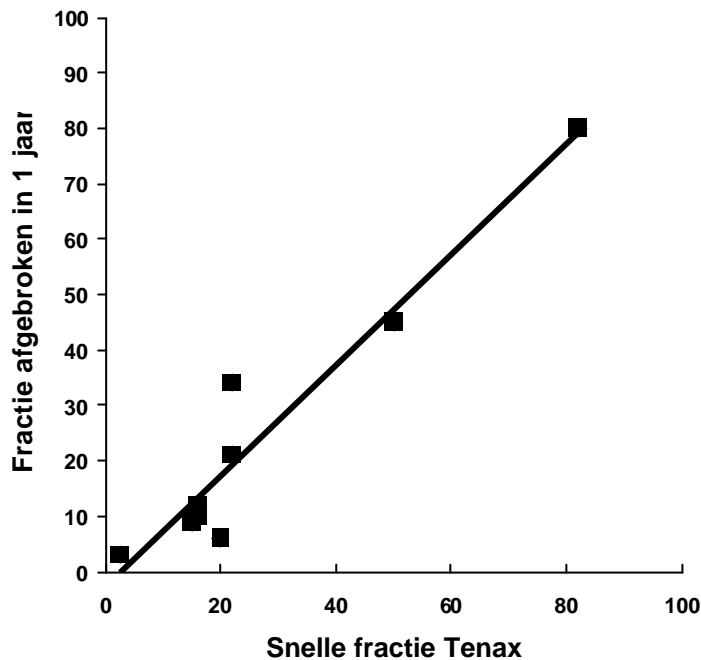


Fig. 20 Verband tussen de biologisch beschikbare fractie gemeten met de Tenaxmethode en de afbraak op de landfarms op Kreekraksluizen in 1997

Geulhavenspecie is een sprekend voorbeeld van wat mogelijk is op een extensieve landfarm. De specie bevatte oorspronkelijk ca. 70 mg PAK/kg d.s. en viel daardoor duidelijk in klasse 4 specie. In de 8 jaar tot 1999 dat de specie behandeld is, is het gehalte afgenomen tot ca 2 mg/kg d.s. Hiervan is nog circa 20% biologisch beschikbaar. Doordat de desorptie in de loop der tijd traag doorgang vindt, komt de aanwezige PAK op voor micro-organismen bereikbare plaatsen. De PAK en minerale olie die in de waterfase komen, worden afgebroken en spoelen niet uit. Dit is waargenomen in het drainagewater van de velden. Bij het voortgaan van dit proces zal deze specie over enkele jaren voldoen aan de criteria voor multifunctionele grond.

Behoudens de biobeschikbaarheid van stoffen, wordt de afbraaksnelheid ook beïnvloed door procescondities. Een belangrijk onderzoeksdoel was het vaststellen van de mogelijkheid van beplanting in plaats van bewerking, om een voldoende hoog zuurstof (lucht) gehalte in de specie te krijgen. Zuurstof is nodig voor de ademhaling van de PAK en olie afbrekende bacteriën.

De proeven met Petroleumhaven- en Wemeldingenspecie zijn daarom uitgevoerd met bewerkingen (harken, ploegen, omzetten) en zónder bewerkingen. In de onbewerkte velden is gedurende de proeftijd een spontane begroeiing opgekomen.

Tabel 23 Samenvatting van resultaten van de afbraak van PAK, gemeten biobeschikbaarheid, resultaten van bioassays en bioaccumulatie in aquatische oligochaeten met monsters van de landfarm Kreekraksluizen in 1997

Specie	Behandeling	Afbraak snelheid		HAc test	Tenax test					Bio-assays			Bioaccumulatie PAK, som 10
		mg/kg / jaar	%		%	Snelle fractie	Langzame fractie	Zeer langzame fractie	<i>Vibrio Fisheri</i>	<i>Daphnia Magna</i>	<i>Corophium volulator</i>	<i>Crassostrea gigas</i>	
					%	%	%	EC ₂₀	LC ₅₀	Mortaliteit (%)	PNR (%)	Mortaliteit (%)	mg/kg d.s.
Blanco 1997								>45	>100	4.5	-5,4	7	1.3
Petroleumhaven	Verse specie	400	82	87	80	16	4	8.4		100	99		
	Bewerkt	5	15	34	9	13	78	>45		17	58		30
	bovenlaag	10	22		34	41	25	>45		76	98		27
	onderlaag	60	50		45	26	39	30		98	96		79
Wemel-dinge	Verse specie	10	22	41	21	13	66	>45		77	39		
	Bewerkt	5	16					>45		6	13		6.8
	bovenlaag	5	16		12	39	49	>45		10	14		6.8
	onderlaag	5	16		10	5	85	>45		12	24		48
Geulhaven	Extensief	0.4	20	29	6	10	84	>45	>100			10	2.0
Zierikzee	Extensief	0.4	2.5	12	3	5	92	>45	>100			14	5.6

In 1997 is op het niet bewerkte Petroleumhavenspecie een volveldsgewas tot ontwikkeling gekomen, waardoor de specie over de volle diepte is ontwaterd en een aërobe structuur is verkregen. Niet bewerken betekent ongeveer een vertraging van een jaar. In deze periode hoeft echter niet bewerkt te worden, wat een kostenbesparing geeft. Afhankelijk van de kosten van de locatie en de haast die er is kan dus gekozen worden voor een intensieve (bewerken) of een extensieve (beplanting) wijze van ontwateren.

Op de Wemeldingesspecie is geen goed groeiend gewas ontstaan. Dit heeft te maken met het hoge zoutgehalte in de specie. Zout kan alleen verdwijnen bij doorspoeling van de specie. Dit is in het afgelopen droge jaar onvoldoende geweest. De ontzilting van zoute specie is nog een zwakke schakel bij de behandeling van baggerspecie met behulp van landfarming.

6.3 Risico's

Bio-assays en bioaccumulatie testen kunnen gezien worden als biologische metingen van de biobeschikbaarheid. De organismen gebruikt in het onderzoek, kunnen worden onderscheiden in:

1. In water levende organismen, *Vibrio fisheri* en *Daphnia magna*
2. In of op sediment levende organismen, *Corophium volutator*, *Crassostrea gigas*, *Chironomus riparius* en de voor de accumulatie-toets gebruikte *Oligochaeten*

De in water levende organismen zijn blootgesteld aan elutriaten van het sediment. Toxiciteit was duidelijk aanwezig bij vers onbehandeld sediment, maar neemt snel af tijdens de behandeling op de landfarm. Deze organismen reageren dus alleen als de biologische beschikbaarheid (tenax, azijnzuur en uitloogtoets) groot is en er nog geen sprake is van biologische afbraak. In de landfarm zijn de omstandigheden voor afbraak goed en kan het biologisch beschikbare deel ook worden afgebroken en zal niet zorgen voor een verhoogd gehalte in elutriaten. Het biologisch beschikbare deel geeft dan geen aanleiding meer tot toxische effecten in bioassays met elutriaten. In het kader van dit onderzoek zijn *Vibrio fisheri* en *Daphnia magna* ongevoelige organismen. Effecten zijn alleen zichtbaar bij hoge gehalten.

Sediment levende organismen geven een duidelijker verband met de chemisch gemeten biobeschikbaarheid. Er is een afnemende toxiciteit bij een afnemende beschikbaarheid of te wel een toenemende behandelingsduur. In figuur 21 is een voorbeeld gegeven van de mortaliteit van *Corophium volutator* en de snelle fractie uit de Tenax-toets gemeten in de verschillende sedimenten. Een probleem is nog dat een soortgelijk figuur ook kan worden gemaakt met totaal PAK gehalten, maar ook met oliegehalten. In de monsters met veel beschikbaar PAK zal ook de beschikbaarheid van olie groot zijn en *Corophium* is juist gevoelig voor olie. De hoeveelheid data is nog onvoldoende voor een wetenschappelijk sluitend bewijs. De diverse gegevens wijzen echter in dezelfde richting. In Geulhaven- en Zierikzeespecie is de chemisch gemeten biologische beschikbaarheid zeer klein en zijn de resultaten van de test met *Chironomus* van dezelfde grootteorde als die van een blanco zonder vervuiling.

Ook de resultaten van de bioaccumulatie test met aquatische oligochaeten geven een relatie tussen de opname in een organisme en de gemeten biobeschikbaarheid. De bioaccumulatie is het hoogst in de species, waarin de beschikbaarheid absoluut gezien (uitgedrukt in mg/kg d.s.) nog het hoogst was (Petroleumhaven en onderlaag Wemeldingen). In de Geulhaven- en Zierikzeespecie is de accumulatie nog iets hoger dan in de blanco zonder vervuiling. Vraag is nog of de gemeten waarden en de daar bij behorende beschikbaarheid laag genoeg zijn om te spreken van een aanvaardbaar risico. Opvallend is dat bij bioaccumulatie de 4-ringen fluorantheen en pyreen het meest accumuleren in aquatische oligochaeten. Deze twee PAK zijn het best oplosbaar van de 4-ringen. Na de eerste reiniging en verwijdering van het direct biobeschikbare deel zijn dit de belangrijke PAK-verbindingen voor accumulatie geworden.

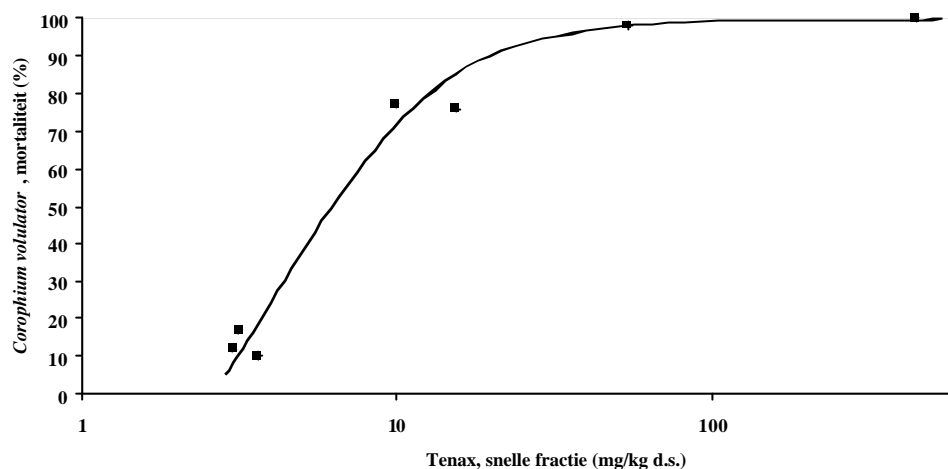


Fig. 21 De mortaliteit van *Corophium volutator* (% sterfte) als functie van de snelle fractie gemeten met de Tenax-methode (absolute hoeveelheid in mg/kg d.s. PAK) in de sedimenten van Kreekraksluizen

6.4 Consequenties voor de sturing van de landfarm

Uit dit onderzoek is gebleken dat chemische meting van biobeschikbaarheid goed kan worden toegepast op een in bedrijf zijnde landfarm. De resultaten van de meting kunnen worden gerelateerd aan zowel afbraaksnelheden als aan ecotoxicologische effecten voor in sediment levende organismen. De gemeten biologische beschikbaarheid kan daarom worden gebruikt als sturingsparameter in de landfarm voor optimalisatie van het afbraakproces en minimalisatie van de risico's. In figuur 22 zijn de hypothese van het onderzoek en de vervolgens vastgestelde verbanden weergegeven.

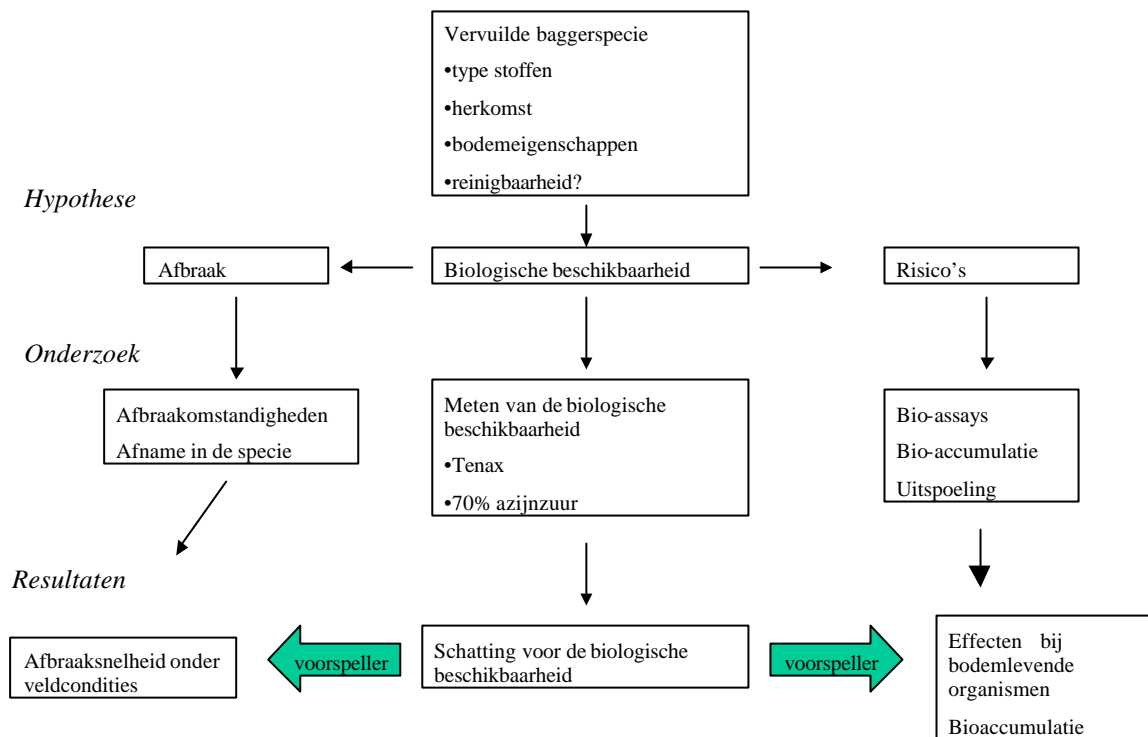


Fig. 22. Samenvatting van hypothese, onderzoek en resultaten

Bij een grote hoeveelheid biologisch beschikbaar PAK kunnen grote afbraaksnelheden worden verwacht. Effecten voor in sediment levende organismen zijn groot. Effecten voor in water levende organismen kunnen bij de start van de landfarm groot zijn, maar nemen snel af zodra er biologische afbraak mogelijk is. Intensiveren van de behandeling op de landfarm zal leiden tot een verkorting van de periode nodig voor het verwijderen van de direct biologische fractie en tot een verkorting van de periode dat er ecotoxicologische risico's bestaan. Indien toch gekozen wordt voor een extensieve behandeling zal rekening moeten worden gehouden met een langduriger risico voor in de bodem levende organismen.

Indien de biologisch beschikbare fractie klein is, zijn de afbraaksnelheden ook klein en zijn de risico's voor organismen levend in zowel water als bodem klein. Er zijn ook geen risico's voor uitspoeling. In zo'n geval heeft optimaliseren van de landfarm door intensiveren van de behandeling geen zin. Er moet worden overgegaan op een extensieve behandeling met de bijbehorende lange behandeltijd. De biologische beschikbaarheid zal lager worden gedurende de behandeling en geeft dan de overgang weer tussen een intensieve en een extensieve landfarm. Het is ook mogelijk dat de biologische beschikbaarheid al laag is in de oorspronkelijke specie. Zo'n specie moet extensief worden behandeld vanaf het moment van baggeren.

6.5 Bereikte resultaten

Terugkomend op de in het begin van dit hoofdstuk geformuleerde doelstellingen kan het volgende worden geconcludeerd.

Ad 1. Vergroten van inzicht in afbraak:

Dit onderzoek heeft geleid tot het inzicht dat de reiniging van baggerspecie m.b.v. landfarming op de lange duur nog steeds doorgaat. Gehalten blijven dalen en door desorptie en diffusie komt er steeds een nieuwe biologisch beschikbare fractie. Op den duur zal dit een steeds lager gehalte geven en de bruikbaarheid van de grond vergroten. Eén van de species (Geulhaven) voldoet al bijna aan de streefwaarde. De te behalen productkwaliteit is hierdoor gekoppeld aan de behandeltijd. Een lagere gewenste restconcentratie vereist een langere behandeltijd

Ad 2 en 3. Vergroten inzicht in risico's en aanwijzen relevante parameters voor risico's

Het meten van de biobeschikbare fractie maakt het mogelijk de risico's voor de omgeving in te schatten. Doordat het nu mogelijk is de biobeschikbaarheid te meten heeft deze term nu ook betekenis gekregen als parameter voor sturing van een landfarm en inschatten van risico's. De biologisch beschikbare fractie gemeten met de azijnzuur- of Tenax-methode kan worden gecorreleerd aan de snelheid van afbraak en effecten.

Ad 4. Testen bruikbaarheid toetsen

Naast de chemisch gemeten biobeschikbaarheid geeft het gebruik van in bodem levende organismen het meeste inzicht in de ecotoxicologische risico's van baggerspecie ook gedurende de reiniging. In water levende organismen geven met name toxiciteit in verse baggerspecie en de toxiciteit neemt snel af bij behandeling van de specie in een landfarm. Meting van uitspoeling of uitloging laten zien dat PAK en minerale olie weinig mobiel zijn. Deze metingen zijn echter te weinig selectief om gebruikt te worden voor inschatting van risico's

Ad 5. Risico's baggerspecie in verschillende stadia van behandeling

Door de species op Kreekraksluizen te gebruiken, welke in verschillend stadium van extensieve behandeling verkeren, kon meer inzicht in risico's worden verkregen. Effecten in bioassays waren het grootst bij de start van de landfarm met Petroleumhavenspecie. In deze specie was de biologische beschikbaarheid groot. De gemeten effecten zijn door de behandeling met landfarming aanzienlijk afgenomen. In de Wemeldingespecie was de beschikbaarheid aanzienlijk kleiner, waardoor de effecten ook veel kleiner waren. De gemeten effecten in Geulhaven- en Zierikzeespecie zijn klein tot misschien wel verwaarloosbaar.

Ad 6. Kennisoverdracht

Resultaten van dit onderzoek hebben hun weg naar de praktijk gevonden middels deze rapportage, een bijdrage aan Bodembreed'98 en '99 een presentatie bij 'In Situ and On-Site Bioremediation, The Fifth International Symposium'. San Diego, April

19-22, 1999 en een poster op het congres 'Waterbodems in de volgende eeuw',
Rotterdam 30 juni, 1999.

7 Aanbevelingen voor verder onderzoek

De meetreeks op Kreekraksluizen bestrijkt nu al een periode van ruim 8 jaar. De meetperiode van afgelopen jaar heeft nieuwe en verbeterde kennis opgeleverd (dit rapport). We zijn dus nog niet aangeland in de periode van de verminderde meerwaarde. Voorgesteld wordt daarom door te gaan met de monitoring en toepassen van toetsen, zoals hierna in dit hoofdstuk wordt weergegeven.

Wat betreft het PAK- en oliegehalte is de verandering zodanig langzaam dat voor Geulhaven- en Zierikzeespecie een bemonsteringsfrequentie van eens per twee jaar voldoende is. Voor Petroleumhaven- en Wemeldingenspecie wordt aanbevolen in 1999 nog te bemonsteren, waarna de bemonsteringsfrequentie ook kan worden teruggebracht. Voor deze twee species is vooral de ontwikkeling in het oliegehalte van belang. Als er wordt gemeten, dient de betrouwbaarheid voldoende groot te zijn (meting in 5-voud).

Alhoewel er wordt verwacht dat bij de ontstane begroeiing de omstandigheden voor afbraak goed zullen blijven, dienen basisgegevens voor afbraak (structuur, zuurstof, gasgevuld porievolume, zout, beworteling) gedurende verder onderzoek te worden gevolgd, om te kunnen blijven beschikken over een volledige dataset.

Voor de meting van de beschikbaarheid is de tenaxtoets succesvol gebleken. Verkrijgen van een nieuwe serie gegevens in 1999 zal het inzicht in dit aspect vergroten. Nagegaan moet worden of één enkele desorptie gedurende bijvoorbeeld 6 uur (methode in ontwikkeling bij RIZA) kan worden gebruikt voor het voorspellen van de afbreekbaarheid, dit als alternatief voor de azijnzuurmethode. Bij het meten van de beschikbaarheid zal het nut hiervan verder onderbouwd moeten worden door de meetresultaten te koppelen aan de resultaten van bio-assays en waargenomen biologische afbraak.

De uitloogtoetsen hebben als resultaat gegeven dat de species zoals ze nu op Kreekraksluizen liggen voor metalen voldoen aan de criteria voor het bouwstoffenbesluit. Het is een keuringsmethode en heeft weinig bijgedragen aan het verkrijgen van meer inzicht. Herhaling in de toekomst van deze toetsen is dan ook niet zinvol.

Ook nu is weer vastgesteld dat er geen PAK en olie uitspoelt. Op de locatie Kreekraksluizen zijn nu voldoende gegevens verzameld, om te kunnen stellen dat uitspoeling van PAK en olie in de intensieve en extensieve landfarm geen groot risico oplevert.

Bio-assays met in of op sediment levende aquatische organismen geven aan dat er nog sprake is van toxische effecten of bioaccumulatie. De gebruikte toetsen waren echter waterbodemoetsen, om vergelijking met de uitgangssituatie mogelijk te maken. Er wordt aanbevolen de toetsen met bodemlevende organismen voort te

zetten en hiernaast ook te gaan toetsen met terresterische organismen. Hierbij kan gebruik worden van de springstaart en meting van biomassa, groeisnelheid en populatiesamenstelling (Van den Munckhof et al., 1998, Bloem et al., 1998). Dit is mogelijk omdat zich op Kreekraksluizen een aantal species bevindt met verschillende reinigingsgraad. Resultaten kunnen daardoor onderling worden vergeleken. In 1999 zal het verschil tussen zoet en zout ook kunnen verdwijnen, omdat dan al het zout hoogst waarschijnlijk zal zijn uitgespoeld.

De restconcentraties van PAK en minerale olie zijn in de onderzochte species van verschillende grootte-orde. Nader onderzoek is gewenst naar de onderbouwing van de normen, zeker als sprake is van restconcentraties die zeer beperkt biologisch beschikbaar zijn.

Literatuur

Alexander, M., R. Chaney, S.C. Cunningham J. Harmsen and J. B. Hughes, 2000. *Chemical Measures of bioavailability*. In: Assessing Contaminated Soils. SETAC publication (in voorbereiding)

AquaSense 1998a. *Meetverslag Petroleumhaven*

AquaSense 1998b. *Meetverslag Haven van Wemeldinge*

AquaSense 1998c. *Meetverslag Geulhaven*

AquaSense 1998d. *Meetverslag Zierikzeehaven*

Bloem, J., A. Vos, L.A. Bouwman, J. Dolfin en P.C. de Ruiter, 1998. *Microbiological indicators of soil quality and biodiversity*. Bijdrage aan Bodembreed 1998.

Boels, D., J. Harmsen, A. van der Toorn, J.J.H. van den Akker, R. Kampf, G. D. Vermeulen, J.J. van der Waarde, J.E. Dijkhuis. W. Ma, R. Duijn, 1999. *Kwaliteitsverbetering van baggerspecie op basis van extensieve biorestauratie in combinatie met energieteelt*. Rapport NOBIS 96-1-02 (in druk)

Cornelissen, G., P.C.M. van Noort en A.J. Govers, 1997-a. *Desorption kinetics of Chlorobenzenes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Polychlorinated Biphenyls: Sediment extraction with TENAX and effects on contact time and solute hydrophobicity*. Environmental Toxicology and Chemistry, 16, 7, 1351-1357.

Cornelissen, G., P.C.M. van Noort en A.J. Govers, 1997-b, *Temperature dependence of slow adsorption kinetics of organic compounds in sediments*. Environ. Sci. technol., 31, 454-460

Cornelissen, G., H. Rigterink, M.M.A. Ferdinandy en P.C.M. van Noort, 1998. *Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation*. Environ. Sci. technol., 32, 966-970

Doddema, H.J., M.P. Cuypers, G.B. Derksen, J.T.C. Grotenhuis, M.P. Harkes, J. Harmsen, W.H. Rulkens en A.J. Zweers, 1998. *Karakterisering van met PAK verontreinigde baggerspecie voor biologische reiniging*. Stowa-rapport 98-32

Gelderland, 1996. *Gelders Interimbeleid secundaire Bouwstoffen, handreiking voor uitvoering* Provincie Gelderland.

Harmsen, J., G.D. Vermeulen, J. Hoeks, K. Otten, M.C.G. Klaus, J. Joziase en L. Feenstra, 1997a. *Definitiestudie biologische reiniging baggerspecie*. Rapport NOBIS 96-1-02

Harmsen, J., H.J.J. Wieggers, J.J.H. van den Akker, O.M. van Dijk-Hooyer, A. van den Toorn and A.J. Zweers. 1997b. *Intensive and Extensive Treatment of Dredged Sediments on Landfarms*. In: *In Situ and On-Site Bioremediation: Volume 2*: pp. 153-158. Battelle Press, Columbus.

Harmsen, J., M. Ferdinandy, 1999. *Measured bioavailability as a tool for managing clean-up risks on landfarms*. In: A. Leeson and B.C. Alleman (eds), *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*, 57-62. Battelle Press, Columbus

Harmsen, J., A. van den Toorn, J. Heersche, D. Riedstra and A. van der Kooij, 1999. *Use of residual substrate from mushroom farms to stimulate biodegradation of poorly available PAH*. In: A. Leeson and B.C. Alleman (eds), *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*, 87-92. Battelle Press, Columbus

V.J.G. Houba, I. Novozamsky, Th. M. Lexmond and J.J. van der Lee, 1990. *Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes*. *Commun. in soil sci. plant. anal.*, 21 (19&20), 2281-2290

Hurk, P. van den, 1991. *Bepaling van de acute toxiciteit met behulp van oesterlarven*. Bureau Waardenburg bv, Culemborg

Meijden, A.M. van der, A.P.T. Driessen, 1986. *Betekenis van het sorptie-evenwicht voor de verdeling van organische (micro)-verontreinigingen in de bodem*. Reeks Bodembescherming 54, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.

Munckhof G.P.M. van den, M.F.X. Veul. C.A.M. van Gestel, J. Bloem, 1998. *Bodemkwaliteitsparameters stimulerend gebruik ecotesten*. Rapporten Programma Geïntegreerd Bodemonderzoek, Deel 14, Wageningen.

Pons, L.J. en I.S. Zonneveld, 1965. *Soil ripening and soil classification. Initial soil formation in alluvial deposits and a classification of the resulting soils*. Wageningen, Inst. Land Recl. And Impr., Publ. 13

Mulder, E., H.A. van der Sloot en J. Scheurs, 1997. *Uitloging organische stoffen; definitie nader onderzoek* (werkdokument)

SC-DLO 1997a. *Intensieve landfarming van verontreinigde baggerspecie: ontwatering en afbraak*. POSW-rapport 32

SC-DLO 1997b. *Mogelijkheden van extensieve landfarming voor biologische reiniging van baggerspecie*. POSW-rapport 33

Smit, C.E., P. van Beeelen en C.A.M. van Gestel, 1997 *Development of zinc bioavailability and toxicity for the springtail *Falsomia candida* in an experimental contaminated field plot*. *Environ. Pollut.* 98,73-80

Toorn, A. van den, J. Harmsen, A. Nelemans, B. de Vries en L. Apon, 1998.
Natuurlijke afbraak van PAK's bij het op de kant zetten van baggerspecie op Goeree-Overflakkee.
Het Waterschap, 17, 704-709.

Aanhangsel 1 Resultaten van de uitloogtoetsen

Gehalte in de bodem	Geulhaven		Zierikzee		Wemeldinge bewerkt		Wemeldinge bovenlaag		Wemeldinge onderlaag		Petroleumhaven bewerkt		Petroleumhaven bovenlaag		Petroleumhaven onderlaag	
Arseen mg/kg	21		15		13				16			40				45
Cadmium	2.4		0.78		1.3				0.89			2				2.6
Chroom	62		40		30				37			57				63
Koper	46		30		52				34			97				120
Kwik	1.2		0.5		0.37				0.34			4.7				6.1
Lood	87		71		230				260			240				260
Nikkel	21		16		15				16			28				32
Zink	360		190		420				310			490				590
Organische stof %	3.5		2.7		5				5			5.2				8
Lutum %	7.5		18		11				11			16				9.8
droge stof	93		88.8		84.1				70.4			84.7				70.2
Minimale cumulatieve emissie																
Arseen microg/kg	100	86	149	152			21		20			22	21	21		33
Cadmium												6.8	7.1	7.1	8	13
Chroom	97	103		12												
Koper	185	224	197	153	54	51	61		102	21		259	178	116	194	101
Kwik		1											0.4	0.4		0.3
Lood																
Nikkel												52	54		60	74
Zink	90	54	489	136	183	185	204	187	317	110		881	998	1020	1600	2450
Min. olie												900	938	702	1350	1130
Naftaleen																
Fenanthreen		0.3		0.4					0.4	1.2				0.2		0.5
Anthraceen									0.7	0.9						0.6
Fluorantheen	0.4	0.6	0.3	0.8		0.4			5.1	3.5					0.3	1.4
Chryseen	0.4	0.3	0.4	0.7		0.8			0.3	0.2						
Benzo(a)anthraceen	0.3	0.3	0.4	0.7		1			0.5	0.3			0.1		0.1	0.4
Benzo(a)pyreen	0.5	0.4	0.6	0.7		1.1	0.1		0.3	0.2	0.1		2.3	1.7	5.5	6.7
Benzo(k)fluorantheen	0.3	0.2	0.4	0.7		0.7			0.2	0.1			0.5	0.3	0.8	0.2
Indeno (1,2,3-c,d)pyreen	1.5	1.3	1.4	1.6		1.6							2	0.8	3	2.1
Benzo(ghi)peryleen	3.1	2.9	1.1	1.2									2		2.9	2
Pyreen									3.5	3.2						20
Dibenz(a,h)anthraceen																
Benzo(b)fluorantheen	0.7	0.5	1	1.5		1.2	0.1		0.3	0.2			1.4	1.1	3.2	5.9
Acenaftheen										3.7						
Acenaftheen																
fluoreen									0.6	1.7			0.3			

Maximale cumulatieve emissie	Geulhaven		Zierikzee		Wemeldinge bewerkt		Wemeldinge bovenlaag		Wemeldinge onderlaag		Petroleumhaven bewerkt		Petroleumhaven bovenlaag		Petroleumhaven onderlaag	
Arseen microg/kg	100	86	149	152	20	20	21	20	20	20	22	20	21	21	33	20
Cadmium	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6.8	7.1	7.1	8	13	4
Chroom	97	103	10	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Koper	185	224	197	153	54	51	61	20	102	21	259	178	116	194	101	101
Kwik	0.3	1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Lood	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Nikkel	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	52	54	50	60	74	101
Zink	90	54	489	136	183	185	204	187	317	110	881	998	1020	1600	2450	2480
Min. olie	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	900	938	702	1350	1130	1670
Naftaleen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Fenantheen	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
Anthraceen	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	0.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6
Fluorantheen	0.4	0.6	0.3	0.8	0.2	0.4	0.2	0.2	5.1	3.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	1.4
Chryseen	0.4	0.3	0.4	0.7	0.1	0.8	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.9	1.3	2.7	7.8
Benzo(a)anthraceen	0.3	0.3	0.4	0.7	0.1	1	0.1	0.1	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
Benzo(a)pyreen	0.5	0.4	0.6	0.7	0.1	1.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	2.3	1.7	5.5	6.7
Benzo(k)fluorantheen	0.3	0.2	0.4	0.7	0.1	0.7	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.3	0.8	0.2
Indeno (1,2,3-c,d)pyreen	1.5	1.3	1.4	1.6	0.5	1.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	0.8	3	2.1
Benzo(ghi)peryleen	3.1	2.9	1.1	1.2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2.9	2
Pyreen	1	1	1	1	1	1	1	1	3.5	3.2	1	1	1	1	1	20
Dibenz(a,h)anthraceen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Benzo(b)fluorantheen	0.7	0.5	1	1.5	0.1	1.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	1.4	1.1	3.2	5.9
Acenaftheen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3.7	2	2	2	2	2	2
Acenaftyleen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
fluoreen	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6	1.7	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
Uitloogextract																
totaal mg/kg											90	94	70	130	110	170
fractie C10-C14 %											<5	<5	<5	<5	<5	<5
fractie C14-C20											45	45	40	25	25	40
fractie C20-C26											35	35	40	30	25	25
fractie C26-C34											15	15	15	30	30	25
fractie C34-C40											<5	<5	5	15	20	10
pH	8.2	8.2	8.2	8.2	7.9	7.9	8	8.1	7.6	7.5	7.5	7.5	7.5	7.3	7.3	7.2
geleidbaarheid	148	135	158	160	1470	1850	2080	2020	2920	3370	2150	2330	2360	2760	2750	3200