

Voordracht gehouden op de NVA-Slibdag te Eindhoven op 24 november 1977

Inleiding

Kennis omtrent het gedrag van potentieel verontreinigende stoffen in de bodem is nodig om aan te kunnen geven bij welke concentratie-niveau's ongewenste effecten optreden. Ongewenste effecten die het meest voor de hand liggen zijn: veranderingen in de chemische samenstelling van water dat in contact is geweest met verontreinigde grond, en van planten die groeien op verontreinigde grond. Beoordeling van deze samenstellingen geschiedt algemeen met de geschiktheid voor gebruik door mens en dier als belangrijkste criterium.



DR. IR. F. A. M. DE HAAN
Sectie Bodemhygiëne
en Bodemverontreiniging
Landbouwhogeschool
Wageningen

Daarmee verdient de mobiliteit van verontreinigende stoffen in de bodem een centrale plaats in het onderzoek naar het gedrag van dergelijke stoffen, omdat deze mobiliteit zowel bij de opname door de plant als bij de mogelijkheid van voorkomen in grondwater een overheersende rol speelt. De mobiliteit in de vloeibare fase van de bodem, het bodemvocht, is hierbij het belangrijkste; dit omdat opname door plantenwortels voornamelijk geschiedt vanuit de vloeistoffase, terwijl deze fase tevens het belangrijkste medium is bij de verplaatsing van stoffen in de bodem.

In een allereenvoudigste voorstelling kan de bodem worden geschetst als een poreus systeem waarin een vaste, vloeibare en gasvormige fase naast elkaar voorkomen. De vloeibare en gasvormige fase zijn verplaatsbaar ten opzichte van het bodemskelet en kunnen daardoor fungeren als 'drager' bij de verplaatsing van stoffen. Indien het transportmedium zelf niet verplaatst ten opzichte van de vaste fase kan toch transport tot stand komen, namelijk via diffusie als gevolg van het bestaan van een concentratiegradient.

De transportprocessen in de bodem kunnen dus onderscheiden worden naar medium waarbinnen, en naar mechanisme waarmee de verplaatsing tot stand kan komen, volgens onderstaand overzicht:

medium	mechanisme
1. vloeistoffase	1. massa-stroming
2. gasfase	2. diffusie

In totaal kunnen derhalve vier transportprocessen worden onderscheiden, welke afzonderlijk of naast elkaar in de bodem optreden.

Aangezien de gasfase in de bodem weinig aan verplaatsing onderhevig is vormt diffusie het belangrijkste transportmechanisme voor deze fase. Een typisch voorbeeld van massa-transport in de gasfase kan zich voordoen bij het optreden van aardgaslekkages. Zoals reeds gezegd is in de meeste gevallen het transport in de vloeistoffase van overwegend belang. Vrijwel steeds spelen hierbij zowel massa-stroming als diffusie een rol; welke van beide mechanismen de belangrijkste bijdrage levert hangt helemaal af van de omstandigheden. Voor vele situaties van praktisch belang levert het diffusie-transport slechts een bescheiden bijdrage; voorzover in het navolgende gesproken wordt over transport zal dit daarom slechts betrekking hebben op het massa-transport in de waterfase.

De waterbeweging in de bovenlaag van de bodem hangt ten nauwste samen met klimatologische omstandigheden; het hangt af van de verhouding tussen neerslag en verdamping in een bepaalde periode of deze waterbeweging neerwaarts dan wel opwaarts is gericht. Voor Nederlandse omstandigheden is er, op jaarbasis gerekend, een netto neerwaarts transport aangezien de jaarlijkse neerslag de verdamping overtreft met ruwweg 250 mm. Bij een poriënvolume van 50 % komt dit overeen met een jaarlijkse vochtverplaatsing over 50 cm, indien deze verplaatsing via verzadigde stroming tot stand komt. De stroming zal echter in belangrijke mate onverzadigd zijn zodat de verplaatsing van het vochtfront in evenredigheid toeneemt bij een afname van het vochtgehalte (bijv. bij 20 vol % vocht bedraagt de vochtverplaatsing gemiddeld 125 cm per jaar). Het spreekt voor zich dat vocht toegediend naast de natuurlijke neerslag, bijvoorbeeld in de vorm van beregening of bevloeiing met afvalwater of effluent en door toediening van nat rioolslib, eveneens bijdraagt in de vochtverplaatsing, althans voorzover niet gebruikt voor (extra) verdamping. Om een orde van grootte aan te geven: toediening van 2 ton/ha droge stof in de vorm van nat rioolslib (2,5 % droge stof) komt overeen met 80 m³/ha, d.w.z. een extra vochttoediening van ruwweg 8 mm; dezelfde dosering in de vorm van steekvast slib (20 % droge stof) komt overeen met een watertoediening van slechts 1 mm. Dit betekent derhalve dat slibtoediening aan de bodem vrijwel steeds leidt tot een watertoediening welke slechts een fractie bedraagt van het jaarlijkse neerslagoverschot, zelfs indien wordt gegaan tot zeer zware doseringen van bijv. 10 ton droge stof/ha. Anders is dit in geval van slib-droogbedden waarbij verhoudingsgewijze veel nat slib op de bodem wordt gebracht. Om de ontwatering van het slib te bespoedigen zijn deze bedden meestal gedraineerd, waardoor de diepte van door-

dringing van een verontreinigingsfront meestal beperkt blijft. Wel moet gerekend worden op een verhoudingsgewijze slechte kwaliteit van het drainwater onder slib-droogbedden. Dit is te meer zo aangezien de drooglegging van het slib en de 'zuivering' van het percolerend water door het onderliggende bodempakket tegengesteld gerichte voorwaarden opleggen voor de samenstelling van het betreffende bodemsysteem. Hiermee is reeds in kwalitatieve zin gesuggereerd dat tijdens het transport van de vloeistoffase door de bodem allerlei processen plaatsvinden welke in afhankelijkheid van bepaalde eigenschappen van de betreffende bodem een meer of minder sterke regulerende werking uitoefenen op de samenstelling van het percolerende water, en daarmee op de 'kwaliteit' van het bodemvocht. Vanuit bodemhygiënisch oogpunt bezien gaat de belangstelling vooral uit naar die processen welke regulerend werken ten aanzien van de concentratie van verontreinigende stoffen. Het spreekt daarbij voor zich dat de kans op verontreiniging van het grondwater en op ongewenste opname door planten geringer zal zijn naarmate de 'uitzeving' van deze stoffen in de bodem steker is. De bedoelde processen kunnen in een drietal hoofdgroepen worden onderverdeeld, namelijk:

1. adsorptie aan en desorptie van de vaste fase
2. chemische processen van neerslaan en in oplossing gaan
3. (micro) biologische processen van afbraak en omzetting.

Deze worden achtereenvolgens kort beschreven.

Adsorptie aan en desorptie van de vaste fase

De vaste fase van de bodem bestaat meestal uit een mengsel van verschillende componenten, die elk afzonderlijk een meer of minder sterk vermogen hebben tot vastlegging van allerlei verbindingen. Dergelijke vastleggingsfuncties worden in het bijzonder vervuld door organische stof, door oxiden en hydroxiden van bijv. Al en Fe, en door kleimineralen. Kwarts, dat vooral op zandgronden een hoofdbestanddeel vormt van de vaste fase is in dit opzicht als vrijwel inert te beschouwen.

De krachten die verantwoordelijk zijn voor de vastlegging kunnen een zeer verschillend karakter en daaraan gekoppeld een verschillende bindingssterkte hebben, en variëren van bijv. een vrij zwakke binding t.g.v. London- van der Waals krachten tot een zeer sterke binding ingeval van chemisorptie. De uitwisselbaarheid tegen andere verbindingen hangt veelal nauw samen met deze bindingssterkte. Dit is van uitermate

groot belang in verband met de 'zekerheid' van de adsorptieve vastlegging van verontreinigende stoffen. Indien een vastlegging zodanig is dat slechts onder zeer bijzondere omstandigheden de binding verbroken kan worden kan van een vrij 'veilige' opslag aan vaste fase worden gesproken. Het zal duidelijk zijn dat een grote uitwisselbaarheid, zoals vaak optreedt bij de adsorptie van algemeen voorkomende kationen aan het adsorptiecomplex in de bodem, grote onzekerheid inhoudt omtrent de blijvende mobiliteitsverkleining van het betreffende ion als gevolg van een dergelijke binding. De resultaten van adsorptie-metingen worden vaak grafisch weergegeven in zgn.

adsorptie-isothermen; deze geven het verband tussen de hoeveelheid geadsorbeerd per gewichtshoeveelheid adsorbent, q_i , en de concentratie in oplossing, C_i , onder overigens gelijkblijvende omstandigheden. Als voorbeeld wordt in afb. 1 een tweetal adsorptie-isothermen gegeven voor de vastlegging van fosfaat aan het voor Nederlandse gronden belangrijke kleimineraal illiet. In dit geval komt de binding van de fosfaationen tot stand met Al-groepen aan de randen van de kleideeltjes. Deze voor de fosfaatbinding belangrijke groepen kunnen echter ook worden afgedekt door andere verbindingen, bijv. organische stof. Zoals uit afb. 1 blijkt leidt voorafgaande verwijdering van de organische stof uit de klei dan ook tot een aanzienlijke vergroting van de fosfaatvastlegging. Dergelijke isothermen geven belangrijke informatie over het adsorptieproces. Zo geeft de steilheid aanwijzingen omtrent de bindingssterkte, terwijl de verzadigingswaarde voor de adsorptie kan worden gevonden uit de ligging van het 'vlakke' deel van de curve.

Belangrijke mathematische formuleringen, die veel worden gebruikt voor de beschrijving van adsorptie en waaruit kwantitatieve gegevens over het proces kunnen worden afgeleid, zijn de Freundlich-vergelijking en de Langmuir-vergelijking. Deze luiden respectievelijk: Freundlich-vergelijking:

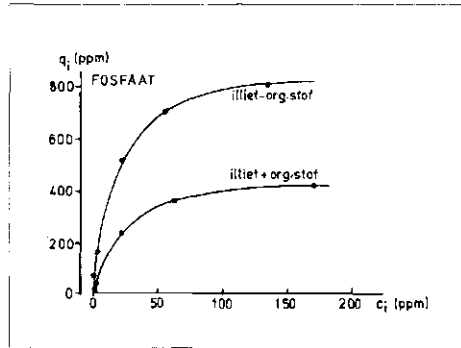
$$q_i = K_F \cdot C_i^{1/n} \quad (1)$$

Langmuir-vergelijking:

$$q_i = q_{\max} \cdot K_L \cdot C_i / (1 + K_L \cdot C_i) \quad (2)$$

Hierin zijn opnieuw q_i en C_i resp. de hoeveelheid geadsorbeerd en de concentratie in oplossing van de beschouwde component i ; K_F , K_L en n zijn constanten die aan de hand van adsorptie-metingen kunnen worden bepaald. (Hiertoe worden de vergelijkingen (1) en (2) meestal op een bepaalde manier bewerkt zodanig dat overeenkomstige grafische uitzetting van de meetdata directe aflezing van de waarden voor de gezochte grootheden mogelijk maakt uit de gevonden hellingen en intercepten).

De Freundlich-vergelijking, die de beper-



Afb. 1 - Isothermen voor adsorptie van fosfaat aan illiet, met en zonder voorafgaande verwijdering van org. stof.

king heeft dat geen rekening wordt gehouden met een verzadigingswaarde voor de adsorptie, en de Langmuir-vergelijking gaan onder bepaalde voorwaarden over in dezelfde vergelijking. Dit is het geval indien $n = 1$ voor de Freundlich-vergelijking (d.w.z. een lineair verband tussen q_i en C_i) en indien C_i zeer klein is zodat de term $(1 + K_L \cdot C_i)$ uit de Langmuir-vergelijking nadert tot 1. De dan ontstane eenvoudige relatie beschrijft een evenredigheid tussen de hoeveelheid geadsorbeerd en de concentratie in oplossing volgens

$$q_i = K_d \cdot C_i \quad (3)$$

De Freundlich-vergelijking voldoet vaak goed ingeval van specifieke adsorptie van zware metalen, terwijl de lineaire isotherm vaak zeer geschikt is ter beschrijving van de adsorptie van pesticiden.

In (3) is K_d opnieuw de helling van de adsorptie-isotherm en daarmee een maat voor de bindingssterkte. K_d wordt ook wel aangeduid als de adsorptie-coëfficiënt of de distributie-coëfficiënt; de laatste benaming wordt ontleend aan het feit dat K_d een maat geeft voor de verdeling van de beschouwde component i per gewichtshoeveelheid vaste fase en per volume-eenheid vloeistoffase. Om te komen tot een werkelijke verdeling van i over de vaste en vloeibare fase bij het vigerende vochtgehalte van de grond moet K_d worden gecorrigeerd voor het vochtgehalte volgens:

$$K_{d/\varepsilon_w} = q_i/\varepsilon_w \cdot C_i = R_d \quad (4)$$

Hierin is ε_w het vochtgehalte uitgedrukt als watergevuuld poriëvolume ($m^3 \cdot m^{-3}$) $\cdot R_d$ geeft de werkelijk heersende verdeling van i over de beide fasen weer en wordt aangeduid als de distributie-factor.

Zoals eenvoudig kan worden ingezien is de waarde van R_d van veel belang voor de verplaatsbaarheid van component i . Indien alleen rekening wordt gehouden met massatransport in de waterfase en adsorptieve binding aan de vaste fase kan de volgende vergelijking worden toegepast voor de verplaatsing van het 'verontreinigingsfront' van component i in de bodem:

$$V_i = V_w \left(\frac{1}{R_d + 1} \right) \quad (5)$$

waarin V_i = de snelheid waarmee component i zich verplaatst, uitgedrukt in bijv. m/jaar.

waarin V_w = de snelheid van de waterverplaatsing, eveneens in m/jaar.

Zoals reeds beschreven, wordt V_w gevonden uit de dikte van de netto-opgebrachte waterlaag V , in meters, en het vochtgehalte van de grond ε_w , volgens $V_w = V/\varepsilon_w$. Voor de globale waarden van 250 mm voor het Nederlandse neerslagoverschot en van 0,20 voor een gemiddeld vochtgehalte bedraagt, zoals we zagen, de waarde van V_w 1,25 m/jaar.

De grootte $1/R_d + 1$ uit (5) is in feite een vertragsingsfactor die voor de componentverplaatsing moet worden aangebracht als gevolg van de vastlegging aan bodembestanddelen. De waarde van R_d kan zeer verschillend zijn voor onderscheiden 'verontreinigende' stoffen en bodemcomponenten. De anionen nitraat en chloride worden normaliter niet in de bodem gebonden; dit omdat de elektrische lading van de meeste bodembestanddelen overwegend negatief is en dus gelijkgericht aan die van anionen. Dit betekent dat de waarde van R_d voor deze ionen = 0 bedraagt, hetgeen inhoudt dat zij zich in de bodem verplaatsen met de snelheid van de vloeistoffase. DDT daarentegen wordt heel sterk vastgelegd in de bodem, i.h.b. aan organische stof. De R_d waarde voor DDT kan dan ook de 100.000 overschrijden, hetgeen volgens verg. (5) betekent dat DDT niet noemenswaard wordt getransporteerd in de bodem (althans niet met de waterfase). Beide genoemde voorbeelden zijn uitersten. Voor de meeste verbindingen die vanuit bodemhygiënisch oogpunt van belang zijn variëren de R_d waarden van enkele eenheden tot enkele honderdtallen. Voor iedere situatie van interesse kan K_d en daarmee R_d worden bepaald. Om dezelfde reden waarom anionen door de meeste bodembestanddelen niet worden vastgelegd worden kationen juist wel gebonden. Bij deze elektrostatische adsorptie hebben de grootte van het ion en de waardigheid invloed op de mate van binding. Afgezien van dergelijke voorkeur-bepalende factoren zijn de geadsorbeerde kationen vrij uitwisselbaar tegen andere kationen. De bezetting van het adsorptie-complex met verschillende ionen wordt verder in het bijzonder bepaald door het relatieve aanbod vanuit de vloeistoffase, m.a.w. door de concentraties in de bodemoplossing. De meest gebruikte ionen-omwisselingsvergelijkingen brengen het concentratie-effect en het waardigheids-effect in rekening. Specifieke effecten worden ondergebracht in zgn. om-

wisselingsconstantes. Een veel toegepaste vergelijking voor homovalente omwisseling is de zgn. Kerr-vergelijking, voor heterovalente omwisseling de Gapon-vergelijking. Laatst genoemde luidt voor omwisseling tussen 1- en 2-waardige kationen:

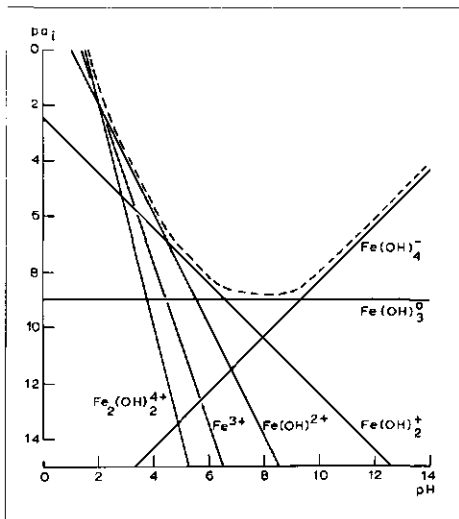
$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} = \frac{C_0^+}{\sqrt{C_0^{++}}} \quad (6)$$

met γ^+ en γ^{++} de bezetting met resp. 1-2-waardige ionen aan het complex en C_0^+ en C_0^{++} de molare concentraties in oplossing. De waarde voor de omwisselingsconstante, K_G ligt voor het merendeel der gevallen in de orde van grootte van $\frac{1}{2}$ —2. Er doen zich echter specifieke situaties voor waarin voor bepaalde ionen een zeer grote voorkeur bestaat. Dit is bijv. het geval bij de adsorptie van K^+ ionen aan illiet. Vanwege de geringe uitwisselbaarheid wordt dit type adsorptie ook wel aangeduid als 'fixatie'. Ook voor zware metalen zijn er, naar verondersteld, een aantal specifieke adsorptieplaatsen op verschillende bestanddelen van het adsorptie-complex. De omwisselingsconstante voor dergelijke preferentiële adsorpties kan oplopen tot enkele honderden of zelfs meer (200—1000). Indien deze beperkte aantallen plaatsen echter zijn opgevuld met de 'passende' ionen vindt voor de rest reguliere uitwisseling met normale kationen plaats ($K \frac{1}{2}$ —2). In verband met de veiligheid van vastlegging van potentieel gevaarlijke kationen is het dus van belang dat de opbergcapaciteit met preferentiële adsorptie niet wordt overschreden.

De waarde van de distributie-factor voor kationen hangt sterk af van systeemomstandigheden. Zolang de vastlegging verloopt via specifieke adsorptie is de R_d waarde waarschijnlijk belangrijk groter (10—100 x) dan voor gemakkelijk uitwisselbare adsorptie.

Neerslaan en oplossen

Een tweede belangrijke groep van processen die regulerend zijn voor de concentratie van componenten in de bodemoplossing en daarmee voor de mobiliteit omvat de chemische reacties van neerslaan en in oplossing gaan. Aangezien deze reacties gelijktijdig kunnen verlopen met adsorptieprocessen wordt een voorspelling omtrent te verwachten concentraties in oplossing extra gecompliceerd. Ten aanzien van de chemische reacties zijn dergelijke voorspellingen wel te realiseren op basis van evenwichtssituaties; dat wil zeggen onder aanname dat er evenwicht bestaat tussen oplossing en de geprecipiteerde zouten kan, uitgaande van gemeten waarden voor oplosbaarheidsproducten, voor variërende waarden van beïnvloedende parameters de concentratie (of beter de activiteit) in oplossing worden berekend van

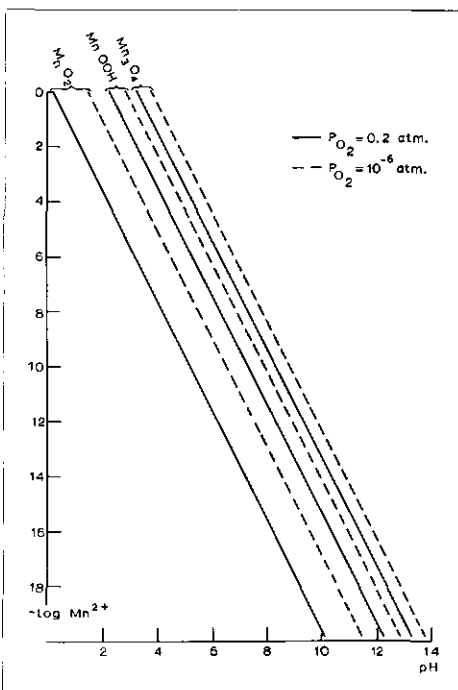


Afb. 2 - Activiteit van Fe³⁺ als functie van de pH.

de ionen die deelnemen aan de precipitatie en oplossingsreacties. De belangrijkste systeemparameters in deze zijn: pH, redox-potentiaal en CO₂-spanning; bij bepaalde reacties zijn zij afzonderlijk, bij andere in combinatie van belang.

De relaties tussen activiteit in oplossing en waarden van systeemparameters worden meestal grafisch weergegeven en aangeduid als oplosbaarheidsdiagrammen. Als, vrij willekeurige, voorbeelden worden hier de afbeeldingen 2 en 3 gegeven voor resp. Fe³⁺ en Mn²⁺. Voor gedetailleerde informatie omtrent de wijze waarop deze specifieke diagrammen werden berekend wordt verwezen naar De Haan, 1976, 1977, en, in meer algemene zin, naar Bolt en Bruggenwert, 1976.

Afb. 3 - Activiteit van Mn²⁺ als functie van de pH voor twee verschillende zuurstofspanningen.



Afb. 2 heeft betrekking op de activiteit van Fe³⁺ als functie van de pH onder aanname dat ferrihydroxide, Fe(OH)_{3(s)}, de controlerende vaste fase is. Naast de reactie tussen Fe³⁺ en OH⁻ moet ook rekening worden gehouden met de complexe verbinding Fe(H₂O)₆³⁺ welke in afhankelijkheid van de pH een of meerdere protonen kan afsplitsen en polymerisatiereacties ondergaan; een vijftal van dergelijke verbindingen, waarvan de vormingsconstante bekend is, zijn in afb. 2 in rekening gebracht. De totale Fe(III) activiteit wordt gevonden door sommatie van de onderscheiden species, zoals in afb. 2 wordt aangegeven met de stippellijn. Het hangt dus helemaal af van de pH welk van de onderscheiden species het sterkste de Fe(III) activiteit bepaalt.

Afbeelding 3 geeft de activiteit van Mn²⁺ in oplossing als functie van pH en zuurstofspanning. Hierbij werden drie bekende vaste Mn-fasen in beschouwing genomen, nl. MnO₂, MnOOH en Mn₃O₄. De getrokken en gestippelde lijnen hebben betrekking op partiële zuurstofspanningen van resp. 0,2 en 10⁻⁶ atmosfeer, de laatste overeenkomend met gereduceerde omstandigheden. Voor alle drie fasen geldt dat een verlaging van de pH met 1 eenheid overeenkomt met een ongeveer honderdvoudige toename van de activiteit in oplossing. De activiteit van Mn²⁺ in oplossing blijkt bij eenzelfde pH onder gereduceerde omstandigheden ongeveer een factor 7,5 maal groter te zijn t.o.v. de normale oxidatie-toestand ingeval van Mn₃O₄; deze factor bedraagt ruwweg 350 ingeval van MnO₂.

Dergelijke oplosbaarheidsdiagrammen hebben hun nut bij de vaststelling van te verwachten activiteitswaarden. Zij hebben echter betrekking op evenwichtssituaties en geven geen enkele informatie omtrent de kinetiek van de betreffende processen. Het is echter juist deze kinetiek die bepalend is voor de vraag met welke snelheid een concentratie-beïnvloeding teweeg wordt gebracht. Met andere woorden de interesse richt zich niet zozeer op de vraag: 'welke concentratie zal op den duur in de oplossing worden bereikt?' als op de vraag: 'verlopen de precipitatie- en oplossingsreacties met voldoende snelheid om essentieel bij te dragen in de concentratie-regulatie bij gemiddelde contacttijden van de bodemoplossing zoals deze voor de praktijk van belang zijn?' Korter geformuleerd: hoe verloopt (∂C_i)

— c, de verandering van de concentratie ∂t

door chemische reacties als functie van de tijd. In principe doet ditzelfde kinetiek-probleem zich ook voor bij adsorptie-processen. Voor kationen-adsorptie wordt meestal aangenomen dat de omwisseling momentaan verloopt. Vergelijking van gemeten met

berekende waarden, zoals uitgevoerd door Reiniger (1970), laat zien dat deze aanname niet onredelijk is. Bij allerlei andere adsorptie-processen speelt de tijdsfactor echter wel degelijk een rol. Het is met name dit onderzoeksterrein waaraan in de bodemchemie in de naaste toekomst in toenemende mate aandacht moet worden besteed. Voor een aantal processen waarbij fosfaat betrokken is is dit type onderzoek recent op gang gekomen (Van Riemsdijk, e.a. 1975, 1977).

Afbraak en omzetting

Vele stoffen die op of in de bodem terecht komen worden daar onderworpen aan omzettings- en afbraakprocessen; deze processen hebben veelal een biologisch, en meer in het bijzonder een microbiologisch karakter. Dit geldt voor vers organisch materiaal dat als plantenresten of als bemesting op de bodem komt; echter ook voor allerlei organische verbindingen die een potentieel verontreinigende werking hebben zoals aardoliecomponenten, aardgas en organische bestrijdingsmiddelen. In feite is dit dan de enige weg waarlangs deze stoffen definitief worden verwijderd uit het milieu. Dat deze afbraak niet altijd tot onschadelijke eindproducten hoeft te leiden en soms aanleiding kan geven tot vorming van metaboliën welke gevaarlijker zijn dan het uitgangspunt vormt een aspect waaraan hier wordt voorbijgegaan.

Voor de mathematische beschrijving van het afbraakproces staan in principe een tweetal verschillende benaderingen ter beschikking welke worden aangeduid als het hyperbolische en het exponentiële model. Eenvoudigheidshalve wordt echter vaak aangenomen dat het proces bij benadering beschreven kan worden als een eerste-orde reactie volgens:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -k_b \cdot C_1 \quad (7)$$

waarin k_b staat voor de biologische afbraaksnelheidscoëfficiënt, met de dimensie t^{-1} . De bij metingen gevonden waarden voor de afbraaksnelheid worden uiteraard sterk bepaald door proefomstandigheden als temperatuur, vochtgehalte, organische stofgehalte en andere factoren die de microbiële activiteit beïnvloeden. Dit maakt het niet mogelijk om te spreken van algemeen geldige waarden voor de afbraakcoëfficiënt, omdat immers van geval tot geval extra informatie omtrent de meetomstandigheden gegeven zou moeten worden. Toch worden om enig idee te geven omtrent orden van grootte, in tabel I afbraakcoëfficiënten vermeld voor enkele organische verbindingen. In deze tabel zijn tevens waarden voor de zgn. DT-50 aangegeven (disappearance time 50%, de tijd nodig om de helft van de verbinding

te laten afbreken, een soort halfwaarde-tijd). Het verband tussen deze halfwaarde-tijd en k_b volgt direct door oplossing van vergelijking (7) als:

$$\ln 2 = k_b \cdot t_{1/2} \quad (8)$$

met $t_{1/2}$ = halfwaarde-tijd. De DT-50 levert een praktisch hanteerbare maat voor de persistentie van de beschouwde verbinding. Een voor de praktijk belangrijk gevolg van de afbraak is dat er op den duur een stationaire situatie ontstaat t.a.v. het verontreinigingsfront (Hoeks, 1977); door de afbraak kan het front nooit verder komen dan een zekere afstand X vanaf de verontreinigingsbron. De plaats en de tijd waarop het verontreinigingsfront tot stilstand komt hangt helemaal af van de afbraaksnelheid en de stroomsnelheid van het water dat de verontreinigende component meevoert. Indien door de beide andere concentratie-regulerende processen van adsorptie en precipitatie nog een extra verwijdering van component i uit de oplossing plaats vindt betekent dit dat het moment waarop deze stationaire toestand wordt bereikt naar een later tijdstip wordt verschoven.

TABEL I - Afbraakcoëfficiënten, k_b , en DT-50 waarden voor enkele organische verbindingen.

verbinding	k_b (dag ⁻¹)	DT-50 (dagen)
malathion	1,155	0,6
monolinuron	0,0866	8
parathion	0,0231	30
simazin	0,00693	100
bromacil	0,00347	200
dieldrin	0,00193	360
DDT	0,000182	3800

Enkele gevolgen voor de toediening van zuiveringsslib aan de bodem

Voorafgaande aan een beoordeling van enkele aspecten van de beschreven processen in verband met toediening van afvalwaterzuiveringsslib aan de grond moeten enige algemene kanttekeningen worden gemaakt over deze slibsoorten. Zuiveringsslib kan componenten bevatten welke zich wel en welke zich niet laten behandelen in het gegeven overzicht van bodemprocessen. Tot de laatste categorie behoren bijv. pathogene organismen. Het voorkomen daarvan maakt het noodzakelijk om bij de slibtoediening rekening te houden met mogelijke uitwendige contaminatie van gewassen (Kampelmacher en Van Noorle Jansen, 1974). Daarom beveelt Henkens (1975) aan om op grasland het slib voor de winter toe te dienen. Tot de eerste categorie behoren componenten welke als onschadelijk en zelfs bruikbaar kunnen worden beschouwd; hiertoe vallen te rekenen: water, organische stof, stikstof en fosfaat. Daarnaast kunnen allerlei verbindingen aanwezig

zijn die een verontreinigende werking kunnen hebben; de meest sprekende voorbeelden daarvan zijn zware metalen en toxische organische verbindingen. Het is ondertussen genoegzaam bekend dat de wijde variatie in samenstelling van slib, in het bijzonder indien in de zuiveringsinstallatie ook industrieel afvalwater wordt behandeld, het onmogelijk maakt om te spreken van een gemiddelde slibsamenstelling. Dit wijst al meteen op de noodzaak voor een voortdurende bemonstering en analyse van het slib teneinde de toelaatbaarheid voor toediening aan de bodem te kunnen beoordelen. Bij gebruik van het slib in land- en tuinbouw is gedegen informatie omtrent slibsamenstelling tevens van belang voor een optimale afstemming van de bemesting op de behoefte van de gewassen.

Een algemene behandeling van gevolgen van slibtoediening aan de bodem is in kort bestek niet mogelijk. De bespreking blijft hier dan ook beperkt tot enkele vertegenwoordigers uit de onderscheiden groepen van slibbestanddelen.

Reeds eerder werd gezegd dat bij normale slibdoseringen de extra vochttoediening nauwelijks van belang is in vergelijking tot het natuurlijke neerslagoverschot. Bij grote doseringen zoals op slibdroogbedden kan het vocht wel degelijk een transportfunctie vervullen voor de verplaatsing van slibcomponenten naar de ondergrond. Dit lijkt op het eerste gezicht beperkingen op te leggen voor de verwerking van (nat) zuiveringsslib op vuilstortplaatsen. Alhoewel nader onderzoek de thans bestaande informatie hieromtrent moet completeren zijn er aanwijzingen dat in een vuilstort ook belangrijk gebruik van vocht plaats vindt. Hierdoor zou de voordroging van slib bij verwerking op vuilstorten mogelijk toch enigszins beperkt kunnen blijven. Het organisch materiaal in slib heeft als grondverbeteringsmiddel zekere mogelijkheden (De Haan, 1972). De bruikbaarheid in dit opzicht is het grootst op de 'arme' gronden, bijv. humusarme zandgronden. Dit zijn vrijwel steeds gronden die van nature een gering adsorptiecomplex bezitten aangezien met name kwarts daarbij een hoofbestanddeel in de bodemmatrix vormt. Dit betekent dan automatisch dat extra voorzichtigheid in acht moet worden genomen t.a.v. de adsorptieve vastlegging van bijv. zware metalen; m.a.w. gronden die de grootste behoefte hebben aan verhoging van het organische stof gehalte zijn tevens het meest gevoelig voor 'doorslag' van het bodemfilter. Een extra complicatie die zich voordoet is dat in het organische materiaal verbindingen voorkomen welke een mobiliteitsverhogend effect hebben op zware metalen. De stikstof uit zuiveringsslib is bruikbaar voor bemesting. Het N-effect na slibtoe-

diening is echter niet altijd positief. Als gevolg van een ongunstig C/N quotiënt in het slib kan namelijk een tijdelijke vastlegging van stikstof uit de N-voorraad in de bodem optreden. Vanuit bodemhygiënisch oogpunt van meer belang is het feit dat na slibtoediening vaak een pH-verlaging van de grond optreedt, o.a. als gevolg van nitrificatie. Een pH-verlaging heeft vaak een bijzonder effect op de concentratie in oplossing van allerlei zware metalen, zoals in afb. 3 bij wijze van voorbeeld wordt gedemonstreerd voor Mn²⁺. Dit houdt in dat bij slibtoediening aan de bodem niet alleen gerekend moet worden met de toevoeging van in het slib aanwezige metalen maar ook met dergelijke neveneffecten die een extra concentratie-verhoging veroorzaken, tenzij de zuurproductie in voldoende mate wordt geneutraliseerd door eventueel in het slib aanwezige kalk.

Fosfaat kan voor de meeste gronden, met uitzondering van de sterk venige, als vrij immobiel worden beschouwd. Dit geldt echter in het bijzonder de anorganische fosfaten (Beek e.a., 1977). Organische fosfaatverbindingen blijken veel gemakkelijker te kunnen uitspoelen (Gerritse, 1977). Voor de organische fractie van het fosfaat in zuiveringsslib moet met deze verhoogde mobiliteit eveneens worden rekening gehouden. Dit geldt overigens in gelijke mate voor organische fosfaatverbindingen uit dierlijke mest.

Omtrent het voorkomen in zuiveringsslib van toxische organische verbindingen zoals pesticiden en PCB's is slechts sporadische informatie beschikbaar (Strijbis, 1975). In dit verband lijkt het essentieel dat zuiveringsautoriteiten over een nauwkeurige inventarisatie van afvalwaterlozingen beschikken, waarbij voor industriële lozingen ook informatie over de gevoerde procestechnieken in de betreffende industrieën beschikbaar moet zijn. Bedoelde toxische stoffen worden, indien aanwezig in het afvalwater, vrijwel steeds in sterke mate geconcentreerd in het slib, zoals door Dube (1974) werd beschreven voor PCB's. In Nederland zijn plaatselijk als gevolg van toediening van zuiveringsslib aan de bodem dielringehaltes in melk geconstateerd, die het maximaal toelaatbare niveau met een factor 10 overschreden (De Haan en Voerman, 1976). Het gaat niet aan om dergelijke alarmerende constatering af te doen met te wijzen op het incidentele karakter ervan. Het optreden van dergelijke gevaarlijke situaties vormt een aanwijzing voor de noodzaak van een gescheiden inzameling van industriële en huishoudelijke afvalwaterstromen. Verbodsbepalingen voor het gebruik van bepaalde organische verbindingen lijken onvoldoende garantie te bieden voor hun afwezigheid in zuiveringsslib. Aangezien de gevaren van

deze verbindingen mede voortvloeien uit hun persistentie kan weinig hoop worden gesteld op afbraakprocessen als bijdrage in hun eliminatie, voordat zij via (drink)water of planten deel gaan uitmaken van voedselketens.

Zware metalen krijgen vaak de hoofdmoot van de aandacht bij de geschiktheidsbeoordeling van zuiveringsslib voor toediening aan de bodem. Ten aanzien van de mobiliteit van deze metalen moet worden bedacht dat de chelaterende werking van organische verbindingen uit het slib het ionkarakter van de metalen geheel kan veranderen. Zo kan een element dat normaliter als kation voorkomt worden omgevormd tot een complexe verbinding met een anion-karakter. In feite betekent dit dat de R_a waarde terugloopt van bijv. 100 of meer tot 0, waardoor zowel de kans op uitspoeling als op opname door de plant aanzienlijk wordt vergroot. Overigens zijn dergelijke effecten niet beperkt tot zuiveringsslib maar kunnen zij ook resulteren uit allerlei andere organische stof toedieningen. Een voorbeeld daarvan vormt de mobiliteitsvergroting van Cu uit varkensdrijfmest t.o.v. Cu uit koperzouten (Lexmond en De Haan, 1977).

Ook voor zware metalen geldt dat de slib-samenstelling de aard van de afvalwaterlozingen weerspiegelt. Zelfs in wat wordt aangeduid als 'huishoudelijk slib' blijken aanzienlijke gehalten aan zware metalen voor te komen (orde van grootte: 500 ppm Cu, 2000 ppm Zn, 50 ppm Ni, 500 ppm Pb, berekend op droge stof). Uitgaande van maximaal toegestane Cu-gehalten in de grond in verband met opbrengstreducties van gewassen berekende Henkens (1975) dat voor bouwland een gemiddelde totale stijging van 45 mg Cu/kg grond toelaatbaar is en voor grasland 75 mg Cu/kg grond. Op basis van andere overwegingen komt hij tot jaardoseringen die 2 en 1 ton droge stof voor resp. bouwland en grasland niet overschrijden. Deze uitgangspunten laten de volgende eenvoudige berekening toe: onder aanname dat de productie aan uitgegist slib 14,6 kg per inwoner per jaar bedraagt kunnen bij een bevolkingsaantal van 13 miljoen de 1.311.000 ha grasland en de 675.000 ha bouwland in ons land de verwerking van alle huishoudelijke slib gedurende ruim 1100 jaren mogelijk maken. Deze berekening lijkt aanleiding te geven tot enig optimisme omtrent de problematiek rond de slibafzetting. Er zijn echter een aantal stringente beperkingen die dit optimisme behoren te temperen.

Op de eerste plaats blijkt de eindigheid van de opslagcapaciteit van het systeem bodem ook bij gebruik van het 'schoonst' denkbare, het zuiver huishoudelijke slib. Zolang gescheiden behandeling van industrieel afvalwater of afvangen van toxische elementen

aan de bron niet algemeen ingang heeft gevonden moet voor vele slibsoorten met belangrijk hogere waarden worden gerekend. In dit verband is het van belang op te merken dat het effect van een verhoogd gehalte in het slib niet eenvoudig kan worden genivelleerd door een evenredige verlaging van de dosering. Dit zou hoogstens gelden ingeval van een volledige doormenging met de grond. Van een dergelijke menging is, zeker bij toediening op grasland, geen sprake. Een nog aanzienlijk sterkere beperking wordt echter opgelegd door het feit dat zuiveringsslib slechts een van de vele potentiële bronnen voor bodemverontreiniging is. Om enkele andere voorbeelden te noemen: industriële uitwerpen via de lucht (diversen), verkeer (Pb en Cd), bemesting met fosfaat-kunstmest (Cd), mestoverschotten uit de bio-industrie (Cu), etc. Ten aanzien van laatstgenoemde bron blijken over grote gedeelten van Nederland Cu-overdoseringen tot stand te komen; in bepaalde landbouwgebieden bedraagt deze 2 kg Cu/ha/jaar (Lexmond en De Haan, 1977); op afzonderlijke bedrijven kan de waarde veel hoger zijn.

Bij de ontwikkeling van beleidslijnen en normen voor de toediening van verontreinigende stoffen aan de bodem dienen toxiciteit en gedrag in de bodem centraal te staan. Vanuit bodembeschermingsstandpunt bezien is er geen reden om hierbij voor 'landbouwvreemde' stoffen als zuiveringsslib een andere beoordeling toe te passen dan voor 'landbouw-eigen' stoffen met vergelijkbare potentiële gevaren zoals bijv. bepaalde kunstmeststoffen en Cu-houdende organische mest. Toediening aan de bodem op grote schaal vereist opschoning van vele slibsoorten. Gezien de beperktheid van de bodemopslagcapaciteit zal op lange termijn naar andere verwerkingsmethoden moeten worden gezocht. In de tussenliggende periode kan de bodem, mits op verstandige wijze ingeschakeld, een tijdelijke oplossing bieden voor het geconcentreerde milieuprobleem, dat zuiveringsslib in een aantal gevallen is.

Literatuur

- Beek, J., Haan, F. A. M. de and Riemsdijk, W. H. van, 1977a: *Phosphates in soils treated with sewage water. I. General information on sewage farm, soil and treatment results*; J. Envir. Qual. 6, 4-7.
 Beek, J., Haan, F. A. M. de and Riemsdijk W. H. van, 1977b: *Phosphates in soils treated with sewage water. II. Fractionation of accumulated phosphates*; J. Envir. Qual. 6, 7-12.
 Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M., 1976. *Soil Chemistry. A. Basic elements*, Elsevier Amsterdam, 281 pp.
 Dube, D. J., 1974: *Polychlorinated biphenyls in treatment plant effluents*; J.W.P.C.F. 46/5, 966-972.
 Gerritse, R. G., 1977: *Phosphorous compounds in pig slurry and their retention in the soil; Utilization of Manure by Land Spreading*. 257-266.
 Haan, S. de, 1972: *De waarde van zuiveringsslib als meststof of grondverbeteringsmiddel*; Bedrijfs-

Zuiveringsslib in de bosbouw

Voordracht gehouden op de NVA-Slibdag te Eindhoven op 24 november 1977

ontwikkeling, 3, 1037-1041.

Haan, F. A. M. de, 1976: *Interaction-mechanisms in soil as related to soil pollution and groundwater quality*; Meded. Cic. Hydr. Onderz. TNO, 34-51.

Haan, F. A. M. de, 1977: *The effects of long term accumulation of heavy metals and selected compounds in municipal wastewater on soil*; Chapter 9 in: *Wastewater Renovation and Reuse*, Marcel Dekker, New York, 283-320.

Haan, F. A. M. de and Voerman, S., 1976: *Accumulation of dieldrin in soil and herbage following repeated sewage sludge disposal*; Proc. Agrochemicals in Soil, Jeruzalem, Israël.

Henkens, Ch. H., 1975: *Zuiveringsslib in de landbouw*; Bedrijfsontwikkeling, 6, 98-103.

Hoeks, J., 1977: *Berekening van grondwaterverontreiniging bij puntbelastingen*, Nota 968 ICW, 25 pp.

Kampelmacher, E. H. en Noorle Jansen, L. M. van, 1974: *Onderzoekingen over de bacteriële contaminatie van weilanden door bemesting met uitgestig slib*; H₂O, 7, 418-422.

Lexmond, Th. M. and Haan, F. A. M. de, 1977: *Implications of the use of Cu as a feed additive for pollution of soil*; Proc. SEFMIA, Tokyo, Japan, 383-393.

Reiniger, P., 1970: *Movement and exchange of sodium and calcium in calcareous and gypsaceous soils*; Ph. D. Thesis, The Hebrew University, Jeruzalem, Israël, 172 pp.

Riemsdijk, W. H. van, Weststrate F. A. and Bolt, G. H., 1975: *The reaction rate of phosphate with aluminium-hydroxide with evidence for the formation of a new phase*; Nature 257, 473-474.

Riemsdijk, W. H. van, Weststrate F. A. and Beek, J., 1977: *Phosphates in soils treated with sewage water. III. Kinetic studies on the reaction of phosphate with aluminium compounds*; J. Envir. Qual. 6, 26-29.

Stribis, K., 1975: *Voorkomen van organische bestrijdingsmiddelen in afvalwater*; Doct. Scriptie, Landbouwhogeschool Wageningen, 22 pp.



Technische bijeenkomsten VOM

Op 18 oktober organiseert de Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Metalen (VOM) een excursie naar de Nederlandse Schroefboutenfabriek NV te Helmond. Gezien de te verwachten belangstelling zal een herhaling plaatsvinden op 24 oktober 1978.

Op 1 november 1978 vindt er een excursie plaats naar Brabantia te Valkenswaard en Aalst-Waalre.

Op 22 november wordt in het Jaarbeurs Congrescentrum, Utrecht, het Symposium Galvanotechniek gehouden.

De heer J. Spaans spreekt over 'Problemen bij vernikkelen en verchromen en hun remedie'.

De heer B. J. Kuilenberg houdt een verhandeling over 'het driewaardig chroombad in de moderne galvanotechniek'.

Na de pauze spreekt de heer T. van der Klis over 'Cadmium kan in de galvanotechniek nog niet worden gemist' en dr. ir. F. C. Eversteyn over 'Zink en tin als vervangers van cadmium'.

Inlichtingen over bovenstaande evenementen via (030) 787111 of VOM, postbus 120, Biltoven.

1. Inleiding

Zuiveringsslib is een van de volumineuze bijprodukten die in de huidige samenleving ontstaan en die naast afvalwater van diverse oorsprong en vloeibare en vaste organische mest de laatste jaren in toenemende mate aan diverse grondgebruikers worden aangeboden. Min of meer traditionele afzetmogelijkheden blijken nl. af te nemen omdat deze produkten een aantal eigenschappen hebben die bepaalde toepassingen problematisch of zelfs onmogelijk maken. Zo wordt thans in de landbouw geadviseerd, niet meer



IR. J. VAN DEN BURG

Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp', Wageningen

dan 1 à 2 ton droge stof/ha/jaar toe te passen (Mulder 1977) hetgeen in feite een aanzienlijke vermindering van de afzetmogelijkheden in de landbouw betekent, die tot nu toe als belangrijke afnemer was gezien (Brouwer 1977; Eggink 1976). Het is duidelijk dat van de zijde van de producenten van zuiveringsslib wordt uitgezien naar andere afzetmogelijkheden. In dit verband is het niet meer dan logisch dat de mogelijkheid van afzet in de bosbouw wordt overwogen omdat bosbouw evenals landbouw beschikt over relatief grote oppervlakten land en het afzetten van bovengenoemde bijprodukten in wezen een vraag is van beschikbare oppervlakte en bestemming van grond.

Het toepassen van zuiveringsslib in bossen ligt niet zonder meer voor de hand, omdat deze afvalstof niet door het bos wordt geproduceerd.

Vanuit een bredere maatschappelijke kijk op de problematiek is het echter onjuist dat de bosbouw geen medewerking zou verlenen bij het bestuderen van het vraagstuk van de verwerking van afvalstoffen. Het geven van antwoorden op de gestelde vragen is echter niet gemakkelijk omdat het onderzoek op dit terrein nog maar kort geleden is begonnen en een van de belangrijkste vragen voor de bosbouw, namelijk de lange-termijn werking van in het bos gebrachte stoffen, uit dit onderzoek niet direct valt af te leiden. Daarbij moet men niet denken in een periode van enige jaren, maar in tientallen jaren. Voor het schatten van dergelijke effecten zal het vaak nodig zijn dat resultaten van andere proefnemingen worden geëxtrapoleerd. Een verdere beperking is gelegen in het feit dat van bosbouwkundige zijde niet alleen belang wordt gesteld in groeiverbetering (een effect dat op korte

termijn waarneembaar is) maar ook in een blijvend goede gezondheidstoestand (welk gevolg van toediening van afvalstoffen vaak pas na enkele tientallen jaren tot uiting kan komen). Bij het vinden van oplossingen voor de afvalstoffenproblematiek spelen bovengenoemde randvoorwaarden steeds een wezenlijke rol.

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van die eigenschappen van loof- en naaldhoutsoorten die van direct belang zijn voor de vaststelling van de mogelijkheden die het bos biedt. Daarna volgt een bespreking van tot nu toe op dit en aanverwante gebieden uitgevoerd onderzoek in binnen- en buitenland, waaruit mogelijkheden en beperkingen van toepassing van zuiveringsslib volgen. Tenslotte wordt een overzicht gegeven van de bosbouwkundige mogelijkheden, op grond van de thans bestaande kennis en de bosbouwkundige randvoorwaarden. Het vaak tijdelijke karakter van dergelijke oplossingen moet steeds in het oog worden gehouden.

2. Belangrijke eigenschappen van loof- en naaldhoutbossen

Belangrijke verschillen tussen loof- en naaldhoutbossen zijn dat de laatste over het algemeen een lagere zuurgraad prefereren dan de eerste en dat voor naaldhoutsoorten een verhoging van het niveau van biologische bodemactiviteit van gronden met een lage pH bevorderend kan werken op het optreden van ziekteverwekkers. Bij de meeste loofhoutsoorten speelt dit een minder belangrijke rol. Voor naaldhoutsoorten kan worden gesteld dat ze zich goed thuisvoelen op gronden met een pH-KCl van ca 3-4 en dat verhoging van de biologische activiteit (door o.a. bemesting en bekalking) niet zonder gevaar is. Uit de literatuur (Evers 1973, Van Goor 1954, Gremmen 1960, Laatsch 1963) is bekend dat de door bekalking en landbouwvoorbouw teweeggebrachte pH-stijging, verbeterde kwaliteit van de organische stof en daarmee gepaard gaande toenemende biologische bodemactiviteit, de activiteit van de zwam *Fomes annosus* toeneemt door het afnemen van de activiteit van zijn antagonisten. Verder kan als gevolg van verzwakking van de bomen, secundaire aantasting door de honingzwam optreden (Gremmen 1976). Het aangeven van een exacte pH-grens is niet mogelijk, maar wel staat vast dat bij een pH-KCl groter dan ca 4 de risico's voor naaldhout sterk toenemen. Bestrijding van *Fomes annosus* is zeer moeilijk of onmogelijk en indien een standplaats ermee is besmet is ze ongeschikt voor de meeste naaldhoutsoorten. Een verder gevolg van dit optreden van wortelrot is de toenemende kans op stormschade, een stijgende pH kan verder 'lime-induced chlorosis' veroorzaken.