

Bepaling van de gehalten aan voor het gewas beschikbare en uitspoelbare zware metalen in zuiverings-slib

1. Inleiding

Zuiverings-slib bezit vaak vrij hoge gehalten aan zware metalen [2, 5, 6]. Deze komen in het slib als moeilijk oplosbare verbindingen voor of sterk gebonden aan de organische stof, waarvan het slib op drogestofbasis ca. 50 % bevat. Het is onvoldoende bekend in hoeverre de zware metalen in zuiverings-slib door het gewas worden opgenomen of uitspoelen en dan elders in het milieu terecht komen.

De eerstgenoemde schrijver van dit artikel heeft in 17 slibsoorten, die door de tweede auteur op hun landbouwkundige waarde onderzocht zijn [3], naast de totaalgehalten, in navolging van Jenkins en Cooper [4] de gehalten aan in water oplosbare en in navolging van Berrow en Webber [2] die aan in 2½ % azijnzuur oplosbare zware metalen bepaald. Deze gehalten werden gerelateerd aan de gehalten in gewassen, verbouwd op door menging met deze slibsoorten verkregen slib/grondmengsels en voorts aan de gehalten in drainwater, verkregen door doorspoeling van deze slibsoorten of slib/grondmengsels met een hoeveelheid gedemineraliseerd water, overeenkomende met het neerslagoverschot ter plaatse in de natuur.

2. Uitvoering van het onderzoek

2.1. Bepaling van de gehalten aan zware metalen

2.1.1. Bepaling van de totaalgehalten

Deze bepalingen zijn verricht volgens aan ons instituut voor grond en rivierslib ontwikkelde voorschriften [o.a. 1, 8]. Bepaald zijn de elementen Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd en Pb. Voor de beide laatstgenoemde elementen vindt de destructie op een andere wijze plaats dan voor de overige elementen.

2.1.1.1. Destructie voor de elementen Fe, Mn, Zn, Cu, Cr en Ni

Ongeveer 0,5 g luchtdroog materiaal (i.e. zuiverings-slib, grond of plantaardig materiaal) wordt ingewogen in een platbodemkolf van 250 cm³. Hieraan wordt 15 cm³ destructiemengsel toegevoegd, bestaande uit 8 volumedelen geconcentreerd HNO₃, 2 volumedelen geconcentreerd H₂SO₄ en 0,25 volumedelen HClO₄ (70 %). Vervolgens wordt verhit tot het materiaal zich bruin gaat kleuren, even afgekoeld, enkele druppels geconcentreerd HNO₃ toegevoegd en opnieuw verhit. Deze bewerking wordt

herhaald tot de destructievloeistof helder blijft, waarna het destrueren nog ongeveer 20 minuten wordt voortgezet. Vervolgens wordt afgekoeld, 10 cm³ water toegevoegd en het destruaat even opgekookt om eventuele restanten van nitrosylverbindingen te verdrijven.

De inhoud wordt kwantitatief overgespoeld in een maatkolf van 100 cm³, afgekoeld en aangevuld. Vervolgens wordt de oplossing gefiltreerd in een erlenmeyer van 150 cm³ (oplossing A).

2.1.1.2. Destructie voor Cd en Pb

Hiervoor wordt ongeveer 2 g materiaal ingewogen in een porceleinen schaal. Er wordt 10 cm³ geconcentreerd HNO₃ aan toegevoegd en drooggedampt op een kokend waterbad. Vervolgens wordt 5 cm³ geconcentreerd HNO₃ toegevoegd en opnieuw drooggedampt. Deze laatste behandeling wordt drie maal herhaald. Daarna wordt 4 cm³ geconcentreerd HCl toegevoegd en 20 cm³ water. De oplossing wordt kwantitatief overgespoeld in een maatkolf van 200 cm³, tot driekwart aangevuld en gedurende een half uur op het waterbad geplaatst, afgekoeld, aangevuld en gefiltreerd in een erlenmeyer van 300 cm³ (oplossing B).

2.1.2. Bereiding van het azijnzuurextract

Deze extractie is verricht volgens de door Berrow en Webber [2] aangegeven procedure. In een kolf van 500 cm³ wordt 10 g luchtdroog materiaal ingewogen, waaraan 400 cm³ 2½ % azijnzuuroplossing wordt toegevoegd. De afgesloten kolf wordt 15 uur lang geschud in een schudapparaat. Daarna wordt met 2½ % azijnzuuroplossing aangevuld tot 500 cm³ en de oplossing gefiltreerd in een erlenmeyer van 500 cm³ (oplossing C).

2.1.3. Bereiding van het waterextract volgens Jenkins en Cooper [4]

In een kolf van 500 cm³ wordt 10 g luchtdroog materiaal ingewogen waaraan 400 cm³ water wordt toegevoegd. Het geheel blijft 6 x 24 uur staan bij kamertemperatuur en wordt daarna 15 uur geschud. Na het schudden wordt met water aangevuld tot 500 cm³ en gefiltreerd in een erlenmeyer van 500 cm³ (oplossing D).

2.1.4. Bepaling van de elementen

Alle elementen zijn bepaald met de

atoomabsorptiespectrofotometer, Perkin Elmer, type 306 (verder genoemd AA). De uit de oplossingen A, B, C en D te pipetteren hoeveelheden zijn afhankelijk van het gehalte aan het te bepalen element. In de oplossingen A, C en D worden Fe, Mn, Cu en Cr bepaald door een aangepaste hoeveelheid in een maatkolf te pipetteren, aan te vullen met water, daarna te meten op de AA en vervolgens de gehalten op droge stof te berekenen.

In de oplossingen A, C en D wordt Ni en in de oplossingen B, C en D worden Cd en Pb als volgt bepaald. Aan 50 cm³ in een scheitrichter gepipetteerde oplossing wordt toegevoegd: voor Ni 2 cm³ NaOH 10n en voor Cd en Pb 1 cm³ NaOH 10n. Vervolgens wordt 10 cm³ citraatbuffer toegevoegd (de pH ligt dan tussen 2 en 3), daarna 10 cm³ acetylaceton (2,4-pentaandion) en goed gemengd. Verder 10-15 minuten laten staan, 10 cm³ chloroform toevoegen en 1 minuut schudden. De organische fase uit laten lopen en opnieuw schudden met 5 cm³ acetylaceton en 10 cm³ chloroform.

Na verwijdering van de organische fase tenslotte nog eens met 10 cm³ chloroform schudden. Dit uitschudden dient om eventueel aanwezig ijzer te verwijderen, omdat het Fe-DDC-complex neiging heeft uit de organische fase naar te slaan, waardoor de verstuiver van de AA verstopt raakt. Dit neerslaan vindt geleidelijk plaats waardoor afscheiding door filtratie niet goed mogelijk is*). Vervolgens worden 7 druppels kresolrood-indicator toegevoegd, waarna met geconcentreerd ammonia wordt geneutraliseerd tot kleuromslag van geel naar paars, met 10 % HCl de kleur weer wordt teruggebracht tot geel en tenslotte 5 cm³ 2 % DDC-oplossing (natriumdiethyldithiocarbamaat) wordt toegevoegd en gemengd. Uit een buret wordt 20 cm³ MIBK (methyl-iso-butylketon) toegevoegd en gedurende 1 minuut geschud. Na scheiding van de beide fasen laat men de onderstaande waterfase weglopen. De MIBK-fase wordt via een filter opgevangen in een erlenmeyer van 25 cm³, waarna deze oplossing wordt ge-

*) Een eenvoudiger methode, uitgewerkt door Vierveijzer, die zeer goed voldoet, bestaat in het toevoegen van ca. 1 g wijnsteenzuur, waardoor het ijzer in oplossing blijft en verder geen hinder veroorzaakt. Uitschudden met acetylaceton en chloroform is dan niet nodig.

TABEL I - Over 17 slijsoorten gemiddelde totaalgehalten aan zware metalen en gehalten aan de fracties oplosbaar in 2½ % azijnzuur en in water in ppm; laatstgenoemde gehalten ook relatief, indien totaalgehalte = 100.

Element	Totaal		Oplosbaar in 2½ % azijnzuur		Oplosbaar in water	
	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.
Fe	26.305	100	909	3,46	40	0,15
Mn	833	100	470	56,38	14	1,74
Zn	2.410	100	1.377	57,20	8	0,34
Cu	1.301	100	199	15,31	37	2,82
Cr	727	100	14	1,93	1	0,15
Cd	96	100	47	49,48	0,20	0,21
Ni	99	100	34	34,18	5,38	5,43
Pb	441	100	2,47	0,56	0,07	0,02

TABEL II - Correlatiecoëfficiënten voor het verband tussen de volgens de verschillende extractiemethoden verkregen gehalten aan zware metalen.

Element	Totaal/azijnzuur	Totaal/water	Azijnzuur/water
Fe	0,32	0,34	0,58 ¹⁾
Mn	0,85 ²⁾	0,58 ¹⁾	0,27
Zn	0,80 ³⁾	0,31	0,15
Cu	0,75 ²⁾	0,70 ²⁾	0,99 ¹⁾
Cr	0,62 ²⁾	0,62 ¹⁾	0,95 ²⁾
Cd	0,99 ³⁾	0,53 ¹⁾	0,52 ¹⁾
Ni	0,96 ³⁾	0,87 ²⁾	0,84 ³⁾
Pb	0,21	— 0,37	0,14

¹⁾, ²⁾, ³⁾ betrouwbaarheid groter dan resp. 95, 99 en 99,9 %.

meten op de AA en de gehalten worden berekend op droge stof.

2.2. Uitvoering van de potproef met verschillende gewassen

De slijb/grondmengsels werden verkregen door een diluviale zandgrond voor resp. 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50 en 100 volume-percent te vervangen door zuiverings-slijb, dat tevoren was gedroogd en fijn gemaakt en daarna weer op een voor de plantengroei gunstig vochtgehalte was gebracht. Met deze mengsels werden potten van 1 liter gevuld. Er werden verschillende gewassen na elkaar verbouwd met groeitijden variërende van 4 tot 8 weken. Van de eerste twee gewassen werden de gehalten aan zware metalen bepaald. Hiervoor werden de objecten uitgekozen, die de hoogste opbrengst gaven. Dat was niet steeds bij dezelfde grond/slijbverhouding het geval. Na het derde gewas werden de potten doorgepoeld met 2 liter gedemineraliseerd water per pot. Het drainwater werd geanalyseerd van de potten met enkel slijb, behalve bij de meest stikstofrijke slijbsoorten, die in een slechte structuurtoestand verkeerden (harde brokken, waar het water zonder meer door heen liep). In deze gevallen werd een object met een lager slijbpercentage genomen.

3. Resultaten van het onderzoek

3.1. Vergelijking van de met de verschillende extractiemethoden verkregen gehalten

Tabel I geeft de absolute en relatieve gemiddelde waarden voor de totaalgehalten en de gehalten aan in 2½ % azijnzuur en in water oplosbare zware

metalen, waarbij de relatieve waarde voor de totaalgehalten = 100 gesteld is. Uit deze tabel blijkt dat de oplosbaarheid van de zware metalen in 2½ % azijnzuur afneemt in de volgorde Zn = Mn = Cd > Ni > Cu > Fe = Cr = Pb en in water in de volgorde Ni > Cu > Mn > Zn = Cd = Fe = Cr = Pb. Het oplosbaarheidspercentage zowel in 2½ % azijnzuur als in water is sterk afhankelijk van het metaal. Betrekkelijk goed oplosbaar in 2½ % azijnzuur zijn Zn, Mn, Cd, Ni en Cu en in water alleen Ni, Cu en Mn. De rest is slecht oplosbaar.

De bovengenoemd gemiddelden vertonen een vrij sterke spreiding. Het correlatief verband tussen de gehalten verkregen volgens de verschillende extractiemethoden is weergegeven in tabel II. Uit deze tabel blijkt, dat er tussen het totaal-

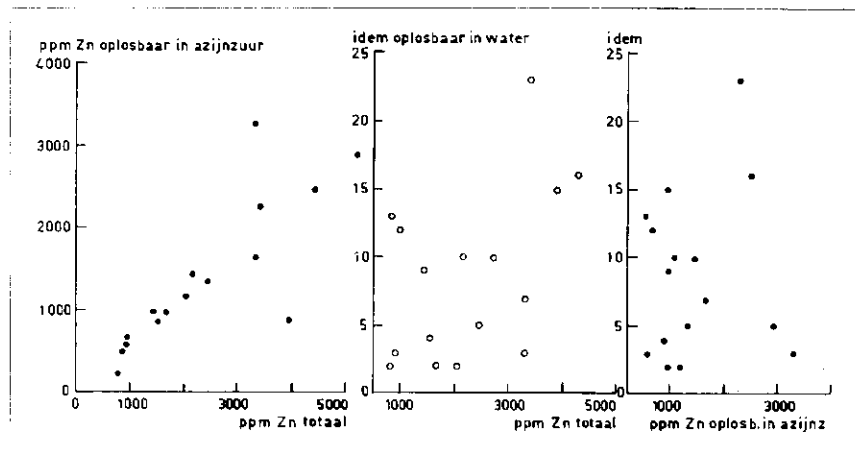
in azijnzuur oplosbaar gehalte aan zware metalen, voorzover deze redelijk goed in azijnzuur oplosbaar zijn, een vrij goed verband bestaat. Het verband tussen het totaal- en in water oplosbare gehalte is in het algemeen slechter en dat tussen het in azijnzuur en in water oplosbare gehalte nog slechter. Hierbij dient wel te worden bedacht dat de correlatiecoëfficiënten alleen geen volledig beeld van het verband tussen de betreffende grootheden geven. Dat kan beter grafisch worden weergegeven. In de afb. 1, 2 en 3 is dit ter illustratie gebeurd voor Zn, Cu en Ni.

Uit deze figuren blijkt dat de correlatiecoëfficiënten voor Zn wel een vrij goed beeld geven van de verschillende verbanden. Bij Cu vertonen drie slijbsoorten een afwijkend gedrag. Ze zijn veel sterker in azijnzuur en water oplosbaar dan de rest. Laat men deze drie monsters buiten beschouwing, dan is de rest voor slechts 4,69 % oplosbaar in azijnzuur en voor 0,31 % in water. Voor de drie afwijkende slijbsoorten zijn deze percentages gemiddeld resp. 30,3 en 6,37 %. Hieruit blijkt, dat de verschillende slijbsoorten zich t.a.v. de oplosbaarheid van hun zware metalen niet steeds als een univarium gedragen. Blijkbaar komen sommige zware metalen in verschillende vormen en de verschillende vormen in verschillende verhoudingen in het slijb voor. Eenzelfde beeld als Cu vertoont ook Ni en verder ook Cr, Cd en Pb. Fe en Mn vertonen hetzelfde beeld als Zn.

3.2. Vergelijking van de totaalgehalten aan zware metalen verkregen op verschillende laboratoria

In een eerder stadium waren de totaalgehalten aan zware metalen ook reeds bepaald door het laboratorium van het Waterschap De Dommel te Bostel. Alleen het element Mn werd daar niet bepaald. De correlatiecoëfficiënten voor het verband tussen de door De Dommel en het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) gevonden waarden waren als

Afb. 1.



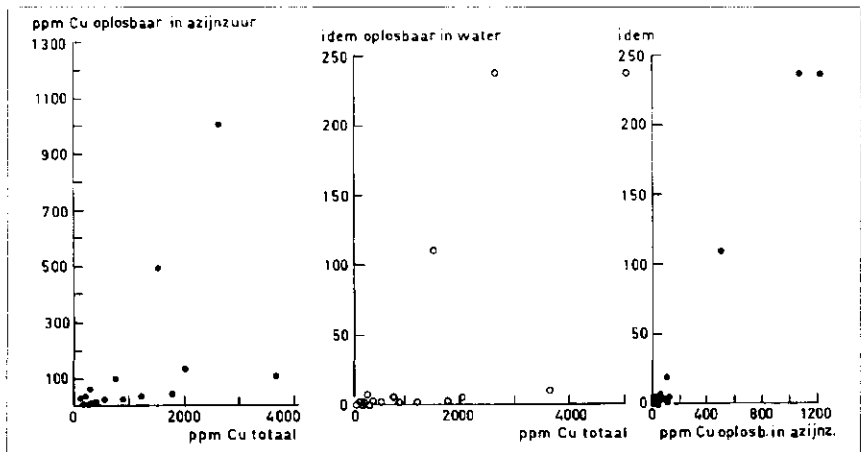
volgt: Fe 0,966; Zn 0,940; Cu 0,998; Cr 0,965; Cd 0,970; Ni 0,934 en Pb 0,500. Alleen voor Pb was het verband slecht. Door het IB werden voor Pb belangrijk lagere waarden gevonden dan door De Dommel. Stelt men de gemiddelde door het IB gevonden waarden op 100 dan zijn deze voor De Dommel als volgt: Fe 80, Zn 100, Cu 90, Cr 97, Cd 68, Ni 135 en Pb 360. Er zal nog nagegaan moeten worden waaruit dit verschil in het resultaat van de Pb-bepaling voortspuit.

3.3. Vergelijking van de hoeveelheden zware metalen in het slib met de door het gewas opgenomen hoeveelheden

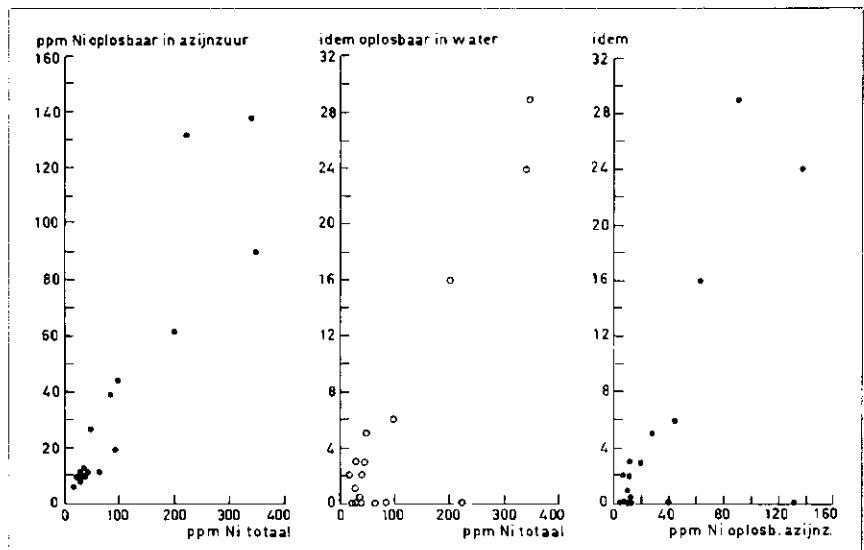
In tabel III zijn de correlatiecoëfficiënten weergegeven voor het verband tussen de met het slib gegeven hoeveelheden zware metalen (totaal en oplosbaar in 2½ % azijnzuur resp. water) en de door de beide eerste op de slib/grondmengsels verbouwde gewassen (snijmoes en haver) onttrokken hoeveelheden. Daarbij is ook rekening gehouden met de gehalten aan zware metalen in de grond, die als volgt waren: Fe 2684 (44 en 7); Mn 90 (54 en 1), Zn 60 (12 en 1), Cu 80 (0 en 0), Cr 0 (0 en 0), Cd 0 (0 en 0), Ni 0 (0 en 0) en Pb 63 (0 en 0) ppm. De getallen tussen haakjes hebben betrekking op de in 2½ % azijnzuur resp. water oplosbare gehalten. In het algemeen zijn de gehalten aan zware metalen in grond veel lager dan in slib. In het gewas zijn de gehalten aan Ni en Co (nog) niet bepaald. Het blijkt, dat er slechts in enkele gevallen (Zn, Cu, Pb; bij sommige gehalten) een duidelijk verband is tussen de gegeven en opgenomen hoeveelheid zware metalen. In het algemeen geeft het totaalgehalte in slib + grond nog het beste verband. Op grond van deze gegevens is een extractie met azijnzuur of water dus weinig zinvol voor het verkrijgen van een indicatie voor de opname van zware metalen door het gewas. Van de totale hoeveelheid zware metalen in slib + grond is door de hier verbouwde gewassen slechts enkele tiende tot honderdste procenten opgenomen. Per gewas is de opgenomen hoeveelheid slechts in enkele gevallen gelijk aan of iets groter dan het in water oplosbare deel. Betrokken op het in azijnzuur oplosbare deel bedraagt de opname in de meeste gevallen enkele procenten. Eén en ander blijkt uit tabel IV.

3.4. Vergelijking van de hoeveelheden in water oplosbare zware metalen in slib + grond met die in het percolatiewater verkregen door uitspoeling van slib + grond na het derde gewas

De correlatiecoëfficiënten voor dit verband waren als volgt: Fe 0,59; Mn 0,51; Zn 0,30; Cu 0,74; Cr 0,11; Cd —0,01; Ni 0,73 en Pb 0,46. Het verband was alleen voor Fe, Cu en Ni redelijk be-



Afb. 2.



Afb. 3.

TABEL III - Correlatiecoëfficiënten voor het verband tussen de hoeveelheden zware metalen in slib + grond en de door het gewas opgenomen hoeveelheden.

Element	Snijmoes			Haver		
	totaal	oplosbaar in azijnzuur	oplosbaar in water	totaal	oplosbaar in azijnzuur	oplosbaar in water
Fe	0,45	0,43	0,43	0,26	0,24	0,50
Mn	0,33	0,22	0,27	0,30	0,49	0,24
Zn	0,62 1)	0,55 1)	0,14	0,32	0,48	0,34
Cu	0,78 3)	0,45	0,52 1)	0,62 1)	0,19	0,11
Cr	0,19	0,41	— 0,11	— 0,02	0,02	— 0,03
Pb	0,20	— 0,04	— 0,01	0,67 2)	0,42	0,42

1), 2), 3) betrouwbaarheid groter dan resp. 95, 99 en 99,9 %.

TABEL IV - Door het gewas opgenomen hoeveelheden zware metalen in procent van de gegeven hoeveelheden.

Element	Snijmoes			Haver		
	totaal	oplosbaar in azijnzuur	oplosbaar in water	totaal	oplosbaar in azijnzuur	oplosbaar in water
Fe	0,03	1,36	14,08	0,02	0,89	12,44
Mn	0,42	0,70	34,29	1,30	2,31	91,45
Zn	0,78	1,67	90,18	0,73	1,49	109,64
Cu	0,07	1,52	11,96	0,08	0,66	3,61
Cr	0,05	4,58	69,87	0,00	0,06	1,40
Pb	0,00	1,79	68,13	0,00	1,98	122,00

trouwbaar. Stelt men de hoeveelheden in water oplosbare zware metalen op 100 dan zijn de hoeveelheden in het percolatiewater als volgt: Fe 27, Mn 507, Zn 534, Cu 11, Cr 37, Cd 185, Ni 34 en Pb 200. Op grond van deze cijfers zou er dus in sommige gevallen (Mn, Zn) een mobilisering van de zware metalen tijdens de rijping van het slib plaats gehad kunnen hebben en in andere gevallen (Cu, Fe, Cr, Ni) een inactivering of fixatie. Nader onderzoek op dit punt is zeker gewenst.

4. Vergelijking van de resultaten van dit onderzoek met literatuurgegevens

Berrow en Webber [2] vonden gemiddeld voor 42 slibsoorten de volgende oplosbaarheidspercentages voor zware metalen in 2½ % azijnzuur (tussen haakjes de IB-waarden): Fe 2,8 (3,1), Mn 56 (56), Zn 44 (57), Cu 6,9 (15,3) en Ni 46 (34). De waarde voor Cd werd niet bepaald. De overeenstemming is vrij goed, gezien de grote spreiding tussen de afzonderlijke slibsoorten, die ook door Berrow en Webber werd gevonden.

Jenkins en Cooper [4] vonden na 16 extracties de volgende percentages voor in water oplosbare metalen (tussen haakjes de IB-waarden): Fe 0 (0,15), Zn 2,5 (0,34), Cu 0,3 (2,8) en Ni 14 (5,4). De overeenstemming is hier niet zo goed. Jenkins en Cooper werkten met slechts één slibsoort. Zij beschouwen het in water oplosbare deel van de zware metalen als het door het gewas opneembare deel resp. uitspoelbare deel als het slib gestort wordt en onbeplant blijft. Schäfer [7] vond onder praktijkomstandigheden in het jaar van toediening van het slib een opname van zware metalen door het gewas van dezelfde orde van grootte als het in water oplosbare deel.

5. Conclusies

1. Het in 2½ % azijnzuur of in water oplosbare deel van de zware metalen

in zuiveringsslib wisselt van metaal tot metaal terwijl er per metaal nog aanzienlijke verschillen tussen de slibsoorten voorkomen.

2. De vergelijkbaarheid van de analyse-resultaten van verschillende laboratoria verdient nadere aandacht.

3. Het gedeelte van de zware metalen in zuiveringsslib dat op korte termijn door het gewas kan worden opgenomen, is van dezelfde orde van grootte als het in water oplosbare gedeelte, zonder dat er evenwel een duidelijk verband is tussen de in water oplosbare hoeveelheden zware metalen en de door het gewas opgenomen hoeveelheden. Alleen van mangaan en zink werden in het jaar van toediening van het slib vrij belangrijke hoeveelheden opgenomen. In het algemeen kan worden gesteld, dat de voor het gewas opneembare hoeveelheden zware metalen ook uitspoelbaar zijn. Er dient rekening te worden gehouden met de mogelijkheid van een mobilisering van sommige metalen (Mn, Zn) tijdens het rijpingsproces van het slib en met een fixatie van andere.

6. Samenvatting

Er werd een onderzoek verricht naar de in 2½ % azijnzuur en water oplosbare hoeveelheden zware metalen (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb) in zuiveringsslib van 17 verschillende installaties in vergelijking met de totaalgehalten. Het in 2½ % azijnzuur en water oplosbare deel wisselde sterk van metaal tot metaal en per metaal ook nog per slibsoort. Het in water oplosbare gedeelte was van eenzelfde orde van grootte als het door twee op elkaar volgende gewassen aan slib/grondmengsels onttrokken gedeelte, zonder dat er evenwel een duidelijk verband was tussen het in water oplosbaar en het door de gewassen opgenomen gedeelte van de zware metalen. Het totaalgehalte aan zware metalen in het slib

gaf nog het beste verband met het door de gewassen opgenomen gedeelte. Dit gedeelte bedroeg per gewas voor ijzer, koper, chroom en lood minder dan een tiende procent. Alleen van zink en mangaan werden vrij belangrijke hoeveelheden (tot meer dan één procent per gewas) opgenomen. Het voor het gewas opneembare deel van de zware metalen is ook uitspoelbaar. Er dient met een mobilisering van sommige metalen (Mn, Zn) in de loop van de tijd rekening te worden gehouden en met een vastlegging van andere. Nader onderzoek daarover is in uitvoering.

Literatuur

1. Balraadjsing, B. D. *Bepaling van totaallood in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie*. Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 2-1973 (1973).
2. Berrow, M. L. and Webber, J. *Trace elements in sewage sludges*. J. Sci. Food Agric. 23 (1972) 93-100.
3. Haan, S. de. *Landbouwkundige en milieuhygiënische consequenties van het gebruik van zuiveringsslib als meststof, grondverbeteringsmiddel of stormmateriaal*. H₂O 5 (1972) 325-328.
4. Jenkins, S. H. and Cooper, J. S. *The solubility of heavy metal hydroxides in water, sewage and sewage sludge. III*. Int. J. Air Water Pollut. 8 (1964) 695-703.
5. Lunt, H. A. *Digested sewage sludge for soil improvement*. Conn. Agric. Exp. Stn., Bull. (New Haven) 622 (1959) 30 pp.
6. Odén, S., Berggren, B. och Engvall, A-G. *Tungmetaller och klorerade kolväten i rötslam*. Grundförbättring 23 (1970) 55-68.
7. Schäfer, K. *Feld- und Gefässversuche zur landwirtschaftlichen Verwertung von schwermetallhaltigen flüssigen Faulschlammern*. Diss. Univ. Bonn, 1967.
8. Vierveijzer, H. C. *Bepaling van totaal mangaan in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie*. Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 6-1973 (1973).