

Immobilisatie van zware metalen en arseen in situ

De schade die zware metalen en arseen toebrengen aan het functioneren van de bodem, hangt sterker samen met de concentratie in de bodemoplossing dan met het totale gehalte in de grond. Dit geldt niet alleen voor verontreiniging van het grondwater door uitspoeling, maar ook voor toxische effecten op organismen die in de bodem leven en wortelen, en voor de belasting van mens en dier via hun voedsel. Wanneer zich schadelijke effecten voordoen, kunnen deze worden tegengegaan met maatregelen die de concentratie in oplossing verlagen. Het is hiervoor niet noodzakelijk dat de verontreinigende stoffen uit de bodem worden verwijderd.

De beperkingen van de gangbare bodemsaneringstechnieken komen nergens zo duidelijk aan het licht als in het landelijke gebied. Over grote oppervlakten is de bodem daar belast door afzetting van zware metalen uit de lucht of uit oppervlaktewater. Hoewel het gehalte aan zware metalen meestal laag is in vergelijking met plaatsen waar vaste afvalstoffen op of in de bodem zijn gebracht, en de interventiewaarde gewoonlijk niet wordt overschreden, is het op een aantal plaatsen hoog genoeg om belangrijke functies van de bodem nadelig te beïnvloeden. Bodemkwaliteitsnormen die, zoals de interventiewaarde, betrekking hebben op het totale gehalte aan zware metalen in grond, zijn namelijk ongeschikt om te beoordelen of zich schadelijke effecten voordoen op de groei en samenstelling van planten of in welke mate verspreiding door uitspoeling plaats-

Theo Lexmond en Jaco Vangronsveld

vindt. Bepaling van het totale gehalte geeft immers geen informatie over de bindingssterkte en de oplosbaarheid van de metalen, die voor het al dan niet optreden van deze effecten van doorslaggevend belang zijn¹.

In de agrarische productie doen zich bijvoorbeeld problemen voor doordat gewassen meer cadmium opnemen dan volgens de in de Benelux geldende grenswaarden voor voedings- en voedergrassen is toegestaan, bij een cadmiumgehalte in de grond dat ver beneden de interventiewaarde ligt². Vele gewassen worden, althans op zandgronden, al sterk in de groei geremd voordat het zinkgehalte in de grond de interventiewaarde heeft bereikt.

Sanering van dergelijke probleemsituaties, zoals in stedelijke gebieden en op bedrijfsterreinen gangbaar is, is om financiële, maar ook om andere redenen onmogelijk. Verwijdering van de verontreiniging uit de grond door extractie of flotatie resulteert in een product dat weliswaar het predikaat gereinigde grond krijgt, maar dat in veel opzichten van slechtere kwaliteit is dan de oorspronkelijke, verontreinigde grond³ en dat ongeschikt is als teelaarde. Verwijdering van de verontreiniging door de verontreinigde grond af te graven en te vervangen door schone, komt neer op verplaatsing van het probleem. De verontreinigde grond moet worden gestort en bovendien moet voor de benodigde schone grond elders een even grote oppervlakte van zijn teeltlaag worden ontdaan. Er is daarom behoefte aan een andere benadering, waarin niet de verwijdering van de verontreiniging, maar het her-

stel van de functionele eigenschappen van de bodem centraal staat.

Immobilisatie

Omdat de schadelijke effecten van zware metalen niet primair zijn gerelateerd aan het gehalte in de grond, maar aan de concentratie in oplossing⁴ bieden maatregelen die de concentratie in oplossing verlagen, uitzicht op herstel van de bodemkwaliteit. Verlaging van de concentratie in oplossing zonder de stof uit het systeem te verwijderen wordt internationaal aangeduid als immobilisatie. Immobilisatie heeft hier dus niet de absolute betekenis van onbeweeglijk maken, maar een relatieve: minder beweeglijk maken.

Er zijn verschillende wegen waarlangs metalen in de bodem kunnen worden geïmmobiliseerd. Zo kan grond door toevoer van een grote hoeveelheid warmte worden verglaasd, maar deze techniek draagt niet bij tot wat wij onder herstel van functionele eigenschappen verstaan. Wij beperken ons daarom tot maatregelen waarbij stoffen worden toegevoegd aan de bodem in situ en het poreuze karakter van de bodem onaangetaast blijft.

Deze technieken berusten op de binding van metaalionen aan het oppervlak van al dan niet toegevoegde, reeds bestaande vaste deeltjes (sorptionverschijnselen zoals ionenomseling en oppervlakcomplexering) of op de vorming van nieuwe vaste deeltjes waarin metaalionen worden ingebouwd (precipitatie en coprecipitatie). In dit artikel komen voorbeelden uit beide categorieën aan de orde.

Chemische processen

Sorptiereacties

Bekalking kan worden beschouwd als de oudste en meest toegepaste immobilisatietechniek voor zware metalen die als kation in de bodem voorkomen. De binding van H⁺-ionen door de toegevoegde kalkmeststof vermindert de concurrentie van H⁺-ionen bij de binding van zware metalen op bindingsplaatsen die al aanwezig waren aan het oppervlak van de vaste bo-

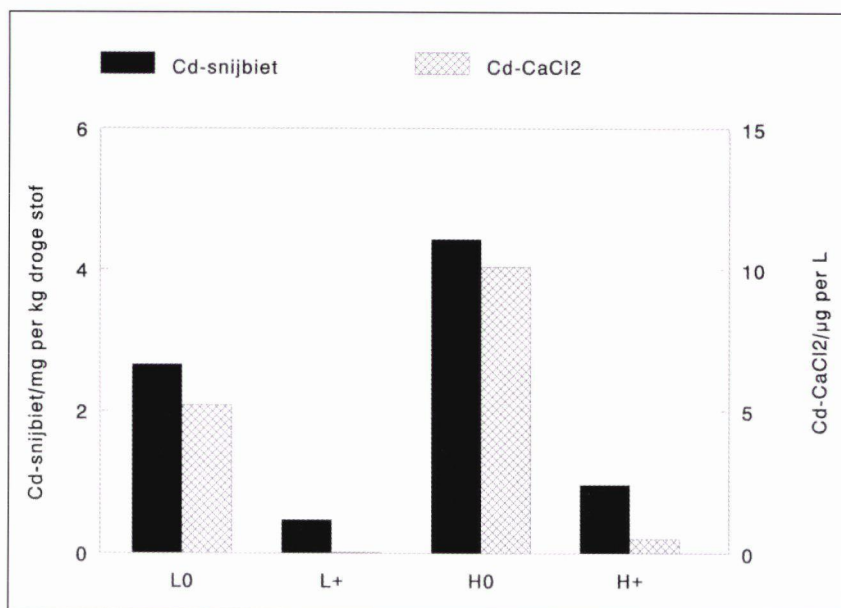
Over de auteurs



Ir. Th.M. Lexmond
docent bodemhygiëne en
-verontreiniging bij de vakgroep
Bodemkunde en plantenvoeding
van de Landbouwwuniversiteit
Wageningen



Dr. J. Vangronsveld
is coördinator van de groep
Toegepaste Biologie van het
Limburgs Universitair Centrum
te Diepenbeek (B).



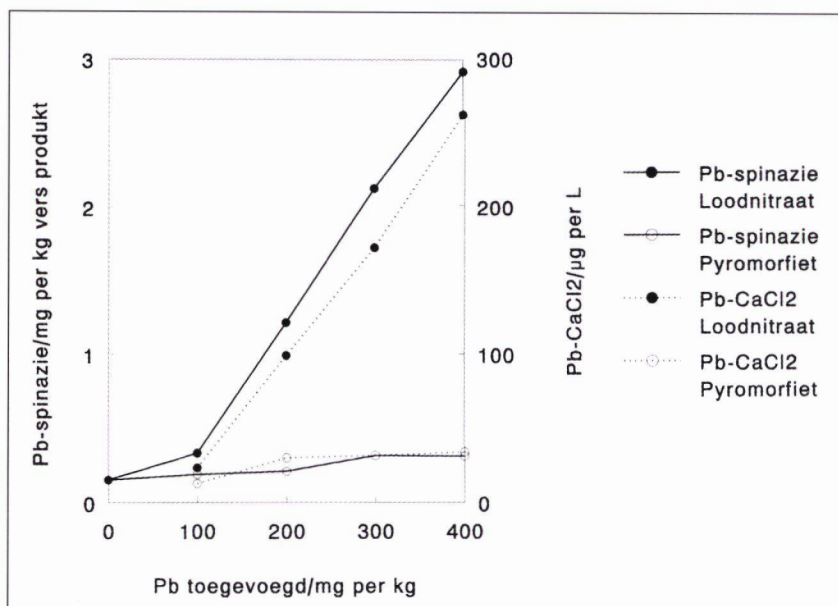
Figuur 1. Het effect van toevoeging van 12,5 g δ -MnO₂ per kg grond op het cadmiumgehalte in snijbiet en de cadmiumconcentratie in 0,01 M CaCl₂ bij twee Kempense zandgronden met een pH-CaCl₂ van ca. 6 (L: Luyksgestel; H: Haaienhoek, gemeente Neerpelt; 0: onbehandeld; + behandeld).

dembestanddelen. In beginsel zouden de zware metalen ook kunnen precipiteren in de vorm van hydroxiden, carbonaten of basische carbonaten, maar in de praktijk zijn deze precipitatiereacties van ondergeschikt belang. Het effect van bekalking moet daarom vooral worden gezien als het vrijkomen van bestaande bindingsplaatsen voor de zware metalen.

Het effect van bekalking is niet altijd voldoende. Hiervoor kunnen verschillende factoren verantwoordelijk zijn. Het aantal bindingsplaatsen in de grond kan gewoonweg ontoereikend zijn om de aanwezige metaalionen in voldoende sterke mate te binden. Een andere factor, die vaak over het hoofd wordt gezien, is dat vermindering van de H⁺-concurrentie niet alleen bindingsplaatsen vrijmaakt aan het oppervlak van de vaste bodembestanddelen, maar ook bindingsplaatsen in de bodemoplossing (aan opgeloste organische stof) en aan het oppervlak van organismen die in direct contact staan met de bodemoplossing. Hierdoor wordt het gunstige effect van bekalking op de mobiliteit en de toxiciteit van de metalen tegengewerkt. Het effect op organismen kan per saldo zelfs negatief worden⁵. Bekalking biedt uiteraard geen perspectief als de verontreiniging als anion voorkomt, zoals onder meer het geval is bij arseen.

Door aan de grond vaste stoffen toe te voegen die bestaan uit deeltjes met een reactief oppervlak, kan het aantal bindingsplaatsen in de vaste fase worden vergroot. Hiervoor komen allerlei organische en anorganische ma-

terialen in aanmerking, zowel van natuurlijke als synthetische oorsprong. Voorbeelden van materialen die op hun werkzaamheid zijn onderzocht, zijn synthetische (kat-)ionenwisselaars, aluminosilicaten zoals kleimineralen en zeolieten, ijzer- en mangaanoxiden en verschillende soorten veen. In figuur 1 zijn ter illustratie resultaten weergegeven van een potproef met verschillende gronden uit de Kempen. Door aan deze gronden per kg 12,5 g mangaanoxide (δ -MnO₂) toe te voegen nam het cadmiumgehalte in snijbiet af met 80% en de cadmiumconcentratie in 0,01 M CaCl₂ met 95% of meer.

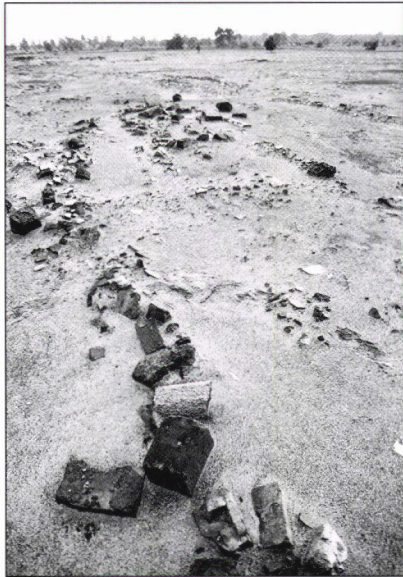


Figuur 2. Het effect van lood, in de vorm van loodnitraat of pyromorfiet toegevoegd aan een matig humeuze zandgrond, op het loodgehalte in spinazie en de loodconcentratie in 0,01 M CaCl₂.

Naast vrijmaking en uitbreiding van het aantal bindingsplaatsen is nog een derde mogelijkheid te onderscheiden, namelijk omzetting van de metaalionen in een vorm die sterker wordt gebonden aan de vaste bodembestanddelen. Smeulders onderzocht de immobilisatie van koper, zink, nikkel en cadmium met behulp van tetraethyleenpentamine (tetren). Tetren vormt metaalchelaten die veel sterker door kleimineralen worden geadsorbeerd dan de 'vrije' metaalionen. In kleigrond werd met tetren een sterke immobilisatie verkregen, maar in zandgrond nam de mobiliteit van de metalen toe, doordat de gevormde metaaltetrencomplexen niet werden geadsorbeerd. Door aan de zandgrond naast tetren ook klei toe te voegen konden de metalen wel worden geïmmobiliseerd⁶.

Precipitatie- en coprecipitatiereacties

Een aantal zware metalen vormt zeer slecht oplosbare verbindingen. De bekendste voorbeelden zijn sulfiden. Deze zijn echter alleen stabiel bij een lage redoxpotentiaal, d.w.z. onder anaërobe omstandigheden. Onder de aërobe omstandigheden die gewoonlijk in de bovengrond heersen, worden de sulfiden geoxideerd tot de veel beter oplosbare sulfaten. Lood vormt in tegenstelling tot cadmium, zink en koper ook zeer slecht oplosbare fosfaten, in het bijzonder het chloridehoudende pyromorfiet (Pb₃(PO₄)₂Cl). Uit figuur 2 blijkt dat lood dat in de vorm van pyromorfiet aan grond wordt toegevoegd, nauwelijks wordt opgenomen door planten en ook vrijwel niet oplost in 0,01 M CaCl₂. Dit in te-



Afbeelding 1: Vlak bij de inplantingsplaats van de voormalige zinkfabriek te Lommel zijn ca. 135 ha totaal onbegroeid.

genstelling tot lood dat in de vorm van het goed oplosbare loodnitraat aan de grond wordt toegevoegd. Uit recente dierproeven is gebleken dat de absorptie van lood uit pyromorfiet veel kleiner is dan uit beter oplosbare vormen⁷. Ook is gebleken dat door toevoeging van fosfaat lood in de bodem in pyromorfiet kan worden omgezet⁸.

Immobilisatie via coprecipitatie houdt in dat als gevolg van de toevoeging van stoffen aan de bodem een neerslag wordt gevormd waarvan de zware metalen geen hoofdbestanddeel zijn, maar een nevenbestanddeel. Metallisch ijzer (staalgrit) oxideert in de bodem onder vorming van ijzerhydroxiden en -oxiden. In deze nieuw gevormde deeltjes kunnen andere ionen worden ingebouwd en vastgelegd. De vastlegging verloopt voor sommige verontreinigende stoffen (arsenaat) veel effectiever dan wanneer de geoxideerde ijzerverbindingen rechtstreeks aan de grond worden toegevoegd. Ook door oplosbaar ferrosulfaat aan de grond toe te voegen kan de vorming van ijzeroxiden worden geïnduceerd.

Omdat dit proces gepaard gaat met de productie van zuur, moet dan wel worden bekalkt om verzuring van de bodem te voorkomen.

Praktijkonderzoek

Immobilisatie van cadmium en zink door beringiet

Uit onderzoek naar de immobilisatie van cadmium en zink in Kempense zandgronden, waarin de effectiviteit van een groot aantal stoffen werd vergeleken, bleek beringiet een veelbelovende stof te zijn. Beringiet is een gemodificeerd aluminosilicaat, dat ontstaat als nevenproduct bij de wervelbedverbranding van mijnsteen uit de steenkolenmijn in Beringen. De mijnsteen bevat nog 20 tot 25 % steenkool; de rest is voornamelijk illiethoudende schiefer. Bij de relatief lage temperatuur in de wervelbed-oven (ca. 800 °C) blijkt de klei zodanig te veranderen, dat zijn vermogen zware metalen te binden sterk toeneemt. Dit betreft overigens uitsluitend de klei die met een cycloon wordt afgevangen (ca. 25 % van de totale asproductie). Beringiet heeft een sterke pH-verhogende werking als het aan grond wordt toegevoegd en het draagt daarnaast zelf bij aan de bindingscapaciteit voor zware metalen, vermoedelijk via een combinatie van sorptie- en (co-)precipitatie-reacties.

In laboratoriumexperimenten werden de effecten van beringiet onderzocht op fysisch-chemische bodemkenmerken en op de opneembaarheid en fytoxiciteit van cadmium en zink. Hierbij werd kunstmatig verontreinigde grond gebruikt, maar ook grond afkomstig uit tuinen in de Kempen en van de zwaar verontreinigde terreinen van de voormalige zinkfabriek bij Lommel. De opname van cadmium en zink door de plant bleek onder invloed van beringiet drastisch te verminderen.

Ondertussen werden ook experimenten in situ opgezet in het gebied bij de voormalige zinkfabriek, waar

ca. 135 ha totaal onbegroeid is (foto 1). In 1990 werden 3 ha van de zwaarst vervuilde grond (2000-16000 mg Zn, 700-3500 mg Pb, 10-150 mg Cd en 400-1600 mg Cu per kg grond) behandeld met 120 ton beringiet per ha. Hierbij werden gangbare landbouwtechnieken zoals frezen en ploegen gebruikt om het beringiet in te werken tot een diepte van 35 cm. Daarnaast werd compost (100 ton per ha) toegevoegd om het waterbindend vermogen van de grond en de nutriëntenvoorraad te vergroten. Een maand na de behandeling was er geen fytoxiciteit meer meetbaar en werd de gehele oppervlakte ingezaaid met een mengsel van metaal- en droogtetolerante grassen. Hoewel de zomer van 1990 droog was, was de opkomst bevredigend en werd een dichte zode gevormd (foto 2). Het metalengehalte in de bovengrondse delen van de grassen was laag⁹.

In 1995 werd de proef opnieuw geëvalueerd. Het met water extracteerbare metalengehalte bleek tot 70 maal lager dan in de niet-behandelde grond. De vegetatie was nog altijd gezond en de diversiteit van zowel hogere planten (inmiddels 26 soorten) als zwammen bleek sterk te zijn toegenomen. De wortels van de op het behandelde terrein groeiende planten vertoonden een hoge bezetting met mycorrhiza's. Dit wijst erop dat op het eens onbegroeide terrein een goed functionerende levensgemeenschap tot ontwikkeling komt.

Ook in groentetuinen werden bevredigende resultaten geboekt. De meeste groenten (spinazie uitgezonderd) voldeden aan de grenswaarde voor het cadmiumgehalte nadat tuinen met een cadmiumgehalte tussen 3 en 12 mg per kg grond met beringiet waren behandeld.

Arsenaatbinding door staalgrit

De voormalige arseenfabriek in Reppel (gemeente Bocholt), die gesloten werd in 1971, had als hoofdactiviteit de winning van arseenverbindingen uit metaalertsen. Zowel op het fabrieksterrein als in de omgeving is het arseengehalte in de bodem sterk verhoogd. Tuingronden met een arseengehalte tussen 160 en 240 mg per kg werden behandeld met een bepaald type staalgrit (ca. 10 g per kg grond). Zowel in kasproeven (tabel 1) als in veldexperimenten bleek de opname van arseen door planten, afhankelijk van de soort, met een factor 2 tot 10 af te nemen.

Tabel 1. Arseengehalte (mg per kg vers produkt) in sla en radijs geteeld op met arseen verontreinigde gronden al dan niet behandeld met 10 g staalgrit per kg grond (potproef in kas).

Gewas	Sla		Radijs	
	Onbehandeld	Behandeld	Onbehandeld	Behandeld
As1	0,780	0,094	0,343	0,181
As2	0,443	0,061	0,193	0,094
As3	0,224	0,077	1,007	0,583
As4	0,225	0,051	1,851	0,801
As5	0,313	0,054	1,652	0,560
controle	0,020	-	0,150	-



Afbeelding 2: In relatief korte tijd werd een zeer dichte zode gevormd.

Perspectief

Hoewel de bodemsanering in eerste instantie is gericht op het weer schoonmaken van verontreinigde grond, doen zich in de praktijk situaties voor waarin dit doel met de gangbare technieken en tegen maatschappelijk aanvaardbare kosten onhaalbaar is. In dit artikel hebben we laten zien dat ook zonder de verontreinigende stoffen (i.c. zware metalen en arseen) uit de bodem te verwijderen, de bodemkwaliteit verbeterd kan worden.

In dit verband is het opmerkelijk dat in het *Nederlandse Handboek bodemsaneringstechnieken* immobilisatie door in situ toeslagstoffen door de grond te mengen niet wordt gerekend tot de maatregelen die gericht zijn op herstel van de bodemkwaliteit¹⁰. Wij menen dat dit getuigt van een beperkte opvatting van het begrip bodemkwaliteit, waarin aan de aanwezigheid van verontreinigende stoffen meer betekenis wordt toegekend dan aan de functionele eigenschappen van de bodem voor mens, plant en dier.

Naar ons oordeel kan immobilisatie een waardevolle aanvulling vormen op de gangbare saneringstechnieken. Dit geldt in het bijzonder de 'diffuus' verontreinigde delen van het landelijke gebied. De techniek kent evenwel haar beperkingen. Zo zijn sterk heterogene verontreinigingen problematisch, omdat de benodigde dosis van de immobiliserende stof dan op korte afstand zeer sterk wisselt.

Immobilisatie is een betrekkelijk nieuwe techniek, waarmee in de praktijk nog weinig ervaring is opgedaan. Om de techniek verantwoord te kunnen toepassen, is on-

derzoek nodig dat op het probleem is toegesneden. De aard van de verontreiniging, de eigenschappen van de grond en het beoogde bodemgebruik zijn alle van belang bij de selectie van perspectiefrijke maatregelen (maatwerk).

Belangrijke kwesties zijn de kosten van de behandeling en de duurzaamheid van het effect. Van bekaliking is bekend dat het effect niet duurzaam is, zodat de behandeling regelmatig dient te worden herhaald. Uit het oogpunt van kosten hoeft dit echter geen bezwaar te zijn. De toevoeging van metaalbindende stoffen brengt aanmerkelijk hogere kosten met zich mee. De prijs van beringiet bedraagt 4-6.000 frank per ton, zodat een dosis van 50 g per kg grond (ca. 200 ton per ha) neerkomt op 45-65.000 gulden per ha. De veronderstelde werkingsduur is veel langer. Er is evenwel behoefte aan onderzoek naar de bindingsmechanismen van immobiliserende stoffen om via modelberekeningen gefundeerde schattingen te maken van de duurzaamheid van hun effect. Zulk onderzoek is gaande bij de instellingen waaraan wij verbonden zijn en, gefinancierd door de EU, bij het Institut National de la Recherche Agronomique te Bordeaux.

Dankbetuiging

Wij zijn dank verschuldigd aan Mark Doorneveld en Guus Keursten, die in het kader van hun afstudeeronderzoek aan de LUW de gegevens verzamelden waarop de figuren 1 en 2 zijn gebaseerd, en aan Carine Put, Ann Wijgaerts en Jan Daenen voor hun bijdragen aan het onderzoek aan het LUC.

Literatuur

1. Houba, V.J.G., Th.M. Lexmond, I. Novozamsky en J.J. van der Lee, 1994. Toekomst van grondonderzoek in Nederland. *Bodem* 4(2), 63-65.
2. Van Luit, B., 1984. Cadmiumopname door gewassen. *Landbouwkundig tijdschrift* 96(12), 19-20.
3. Van Gestel, C.A.M., D.M.M. Adema, J.L.M. de Boer en P. de Jong, 1988. The influence of soil clean-up on the bioavailability of metals. In: K. Wolf, W.J. van den Brink en F.J. Colon (eds.), *Contaminated soil '88*. Kluwer, Dordrecht, 63-65.
4. McGrath, S.P., 1993. Soil quality in relation to agricultural uses. In: H.J.P. Eijsackers en T. Hamers (eds.), *Integrated soil and sediment research: A basis for proper protection*. Kluwer, Dordrecht, 187-200.
5. Nederlof, M.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1993. Effect of pH on the bioavailability of metals in soils. In: H.J.P. Eijsackers en T. Hamers (eds.), *Integrated soil and sediment research: A basis for proper protection*. Kluwer, Dordrecht, 215-219.
6. Smeulders, F., A. Maes, J. Sinnaeve en A. Cremers, 1983. In situ immobilization of heavy metals with tetraethylenepentamine (tetren) in natural soils and its effect on toxicity and plant growth: I. Ion exchange equilibria of metal-tetren complexes in natural soils. *Plant and Soil* 70, 37-47.
7. Logan, T.J., S.J. Traina, J. Heneghan en J.A. Ryan, 1995. Effects of phosphate addition on bioavailability of lead in contaminated soil fed to rats and pigs. Third international conference on the biogeochemistry of trace elements, Parijs, 15-19 mei 1995 (nog niet verschenen).
8. Ruby, M.V., A. Davis en A. Nicholson, 1994. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* 28, 646-654.
9. Vangronsveld, J., F. Van Assche en H. Clijsters, 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution* 87, 51-59.
10. Corver, J.W. en C.W. Versluijs, 1995. Inleiding. In: *Handboek Bodemsaneringstechnieken*. Sdu Uitgeverij Koninginnegracht, Den Haag, A-1 - A-26.