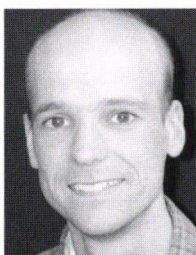


# Immobilisatie van zware metalen in verontreinigde grond: Fictie of Fixatie?

In het 4e nummer van *Bodem* 1996 schreven Theo Lexmond en Jaco Vangronsveld over immobilisatie van zware metalen en arseen in situ<sup>1</sup>. Deze saneringstechniek verbetert de bodemkwaliteit niet door metalen uit de verontreinigde bodem te verwijderen, maar door de metaalconcentratie in de bodemoplossing te verlagen. Deze verlaging wordt gerealiseerd door toevoeging van metaalbindende stoffen. Inmiddels zijn we zes jaar verder en is er veel energie gestopt in het zoeken naar geschikte additieven. Tevens zijn de inzichten in bindingsmechanismen en neveneffecten toegenomen. In deze bijdrage schetsen we een beeld van de mogelijkheden en beperkingen van immobilisatie van zware metalen in de praktijk.

Leonard Osté en Theo Lexmond



**Dr. ir. L. Osté**  
is werkzaam bij het cluster Waterbodems van AKWA/RIZA, Lelystad



**Ir. Th.M. Lexmond**  
is werkzaam bij de sectie Bodemkwaliteit van Wageningen Universiteit en opleidingscoördinator Milieukunde bij het onderwijsinstituut Omgevingswetenschappen.

In het algemeen wordt aangenomen dat de schadelijke effecten van zware metalen vooral bepaald worden door de metaalconcentratie in de bodemoplossing en veel minder door het gehalte in de bodem. Schadelijke effecten kunnen daarom niet alleen worden beperkt of weggenomen door de verontreiniging te verwijderen, maar ook door de metaalconcentratie in de bodemoplossing te verlagen. Dit laatste kan worden gerealiseerd door toevoeging van metaalbindende stoffen. Het toevoegen een relatief lage dosis (<10%) metaalbindende stof heeft een aantal voordelen ten opzichte van gangbare saneringstechnieken. Allereerst is de techniek goedkoper dan gangbare saneringen. Daarnaast kan de grond, na een eenmalige, kortdurende ingreep, weer gebruikt worden zoals daarvoor, want een goede immobilisator laat de bodemstructuur, de bodemvruchtbaarheid en het bodemleven intact.

Immobilisatie heeft echter ook een aantal beperkingen. Het inbrengen van additieven is lastig in gebied met bebouwing of begroeiing. Ook in het geval van diepe verontreinigingen treden er fysieke beperkingen op. Alleen effecten veroorzaakt door blootstelling via het bodemvocht worden gereduceerd. Tenslotte wordt de verontreiniging niet verwijderd en dat maakt monitoring noodzakelijk. Bovengenoemde voor- en nadelen maken duidelijk dat immobilisatie niet in alle opzichten een succesvolle oplossing kan

bieden. Daar staat tegenover dat we tot nu toe in het geval van gecompliceerde verontreinigingen vaak niet verder komen dan nietsdoen. Juist in het geval dat gangbare saneringstechnieken tekortschieten, zou immobilisatie op z'n minst een aantal schadelijke effecten van bodemverontreiniging kunnen reduceren. Wij zijn van mening dat immobilisatie vooral nuttig kan zijn als het gaat om grotere (diffuus) verontreinigde oppervlaktes. Tijdens de workshop 'Alternatieve saneringstechnieken in de Kempen' op mei 2000 in Budel werd geconcludeerd dat immobilisatie ingezet kan worden bij veranderend landgebruik, met name de omzetting van verontreinigde (landbouw)grond in natuurgebied<sup>2</sup>. Het Centrum voor Landbouw en Milieu noemt immobilisatie als potentiële techniek in agrarisch gebied waar problemen zijn met vee of voedingsgewassen<sup>3</sup>. Verder valt te denken aan het immobiliseren van metalen in grond die niet aan de uitloognorm van het Bouwstoffenbesluit voldoet. In situaties waarin zware metalen toxisch zijn voor micro-organismen die organische contaminanten afbreken, kan immobilisatie van zware metalen de afbraak van organische contaminanten stimuleren.

Er is dus wel degelijk potentie voor sanering met immobiliserende stoffen, maar zijn er ook stoffen die deze potentie kunnen waarmaken? Deze vraag is in drieën gedeeld.



- Bestaan er stoffen die de metaalconcentratie in het bodemvocht fors reduceren?
- Welke effecten levert dat eigenlijk op?
- Wat kost 't?

#### BESTAAN ER GOEDE IMMOBILISATOREN?

Tabel 1 geeft een overzicht van stoffen waaraan (door diverse onderzoekers) onderzoek is verricht. De materialen zijn verdeeld in vier groepen. Alle in Tabel 1 vermelde stoffen zijn gericht op immobilisatie door middel van sorptieprocessen. Daarbinnen wordt onderscheid gemaakt tussen binding aan het oppervlak van de toegevoegde stof en binding aan sorptieplaatsen in de grond die vrijkomen door toevoeging van een stof. Bij het laatste moet men denken aan stoffen die de pH verhogen. Een pH-verhoging betekent een verlaagde protonconcentratie, hetgeen ulteert in het vrijkomen van negatief geladen bindingsplaatsen in de grond waaraan positief geladen metaalionen kunnen worden gebonden. Een pH-verhoging resulteert dus niet zozeer in nieuwe bindingsplaatsen, als wel in een ver-grote beschikbaarheid van reeds bestaande bindingsplaatsen. In Figuur 1 kan dit pH-effect onderscheiden worden van het effect van binding aan de immobilisator. De bijdrage van de pH-verhoging is vast-gesteld door grond G553 te behandelen met kalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Het verband tussen de Cd-concentratie in oplossing en de gerealiseerde pH wordt weergegeven door de lijn. Bekalking verlaagt de Cd-concentratie sterk: een stijging van 0,2 pH-eenheid kan al een reductie met ruim 20% veroorzaken. Vervolgens zijn 7 verschillende toeslagstoffen beproefd op hun werkzaamheid. Het is duidelijk dat de ditte van immobilisatoren een flinke afname van de  $\text{CaCl}_2$ -extraheerbare Cd-concentratie kan bewerkstelligen, maar eigenlijk is  $\text{MnO}_2$  de enige stof die een duidelijke extra verlaging vertoont. In het hoge pH-traject ligt ook drinkwaterzuiveringsslib onder de 'kalklijn'.

#### WAT ZIJN DE EFFECTEN VAN IMMOBILISATIE?

Voor een goede beoordeling van immobilisatie-effecten moeten daarom niet alleen de mobiliteit (lees: concentratie in het bodemvocht), maar ook de toxiciteit voor en opname door planten en dieren worden geëvalueerd.

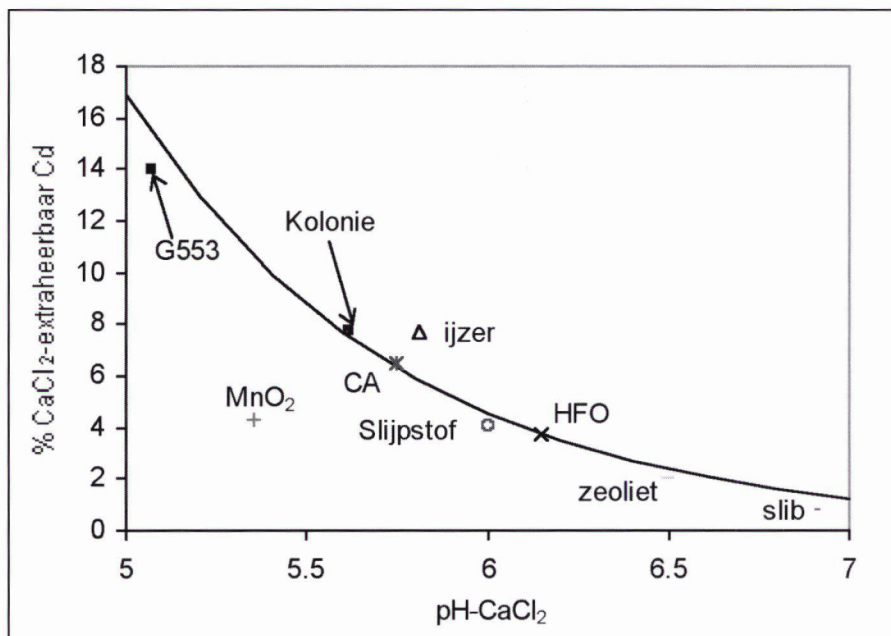
Figuur 2 toont de resultaten van een potproef met de bladgroente snijbiet. De grond werd behandeld met 2,5% mangaanoxide of 2,5% cycloonassen (beter bekend onder de naam: beringiet). In beide gevallen trad er 80-90% reductie op in de Zn-concentratie extraheerbaar met 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ . Vergelijkbare reducties

Groep	Materialen
1) Kalk	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{CaCO}_3$
2) Aluminiumsilicaten	Klei, klei-aluminiumhydroxide-complexen zoals Calplus, natuurlijke en synthetische zeolieten, verbrandingsassen (vlieg-as, cycloonassen (voorheen: beringiet)), gravelslib
3) Al-/Fe-/Mn-oxides	Fe-houdende afvalmaterialen (slijpstof, straalgrit), mangaanoxide, $\text{Al}_3$ -polymeer, drinkwaterzuiveringsslib
4) Organische materialen	Compost, veen, afvalwaterzuiveringsslib

TABEL 1. STOFFEN DIE GEBRUIKT KUNNEN WORDEN ALS IMMOBILISATOR.

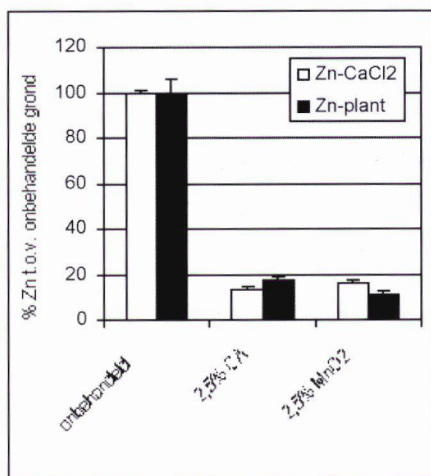
werden gemeten in het Zn-gehalte in de bovengrondse delen van de plant. De resultaten voor Cd waren vergelijkbaar. Naast het effect van immobilisatie op planten hebben we de accumulatie door regenwormen bestudeerd. Grond werd behandeld met kalk en/of  $\text{MnO}_2$ , met een zodanige dosis dat de  $\text{Cd}^{2+}$ -concentratie in het poriewater van de behandelingen met alleen kalk en alleen  $\text{MnO}_2$  in beide gevallen een factor 35 lager was<sup>4</sup>. Na 4 weken incubatie werden regenwormen (*Lumbricus rubellus*) toegevoegd die 7 weken in de grond verbleven. Figuur 3 toont dat het effect van immobiliserende stoffen op de Cd-opname bij regenwormen veel kleiner is dan bij planten. Figuur 3 laat ook zien dat het effect van alleen  $\text{MnO}_2$  op de Cd-opname in *L. rubellus* groter is dan het effect van alleen kalk, terwijl de afname in de bodemoplossing ongeveer gelijk is. Op basis van de proef met snijbiet lijkt het onderscheid tussen het effect van pH-verhoging (cycloonassen) en toevoeging

van extra bindingsplaatsen ( $\text{MnO}_2$ ) slechts van theoretisch belang. In de praktijk gaat het er immers om of schadelijke effecten worden gereduceerd en niet zozeer hoe dat gebeurt. De proef met de regenwormen maakt duidelijk, dat het onderscheid tussen pH-verhoging en toevoeging van extra bindingsplaatsen ook in de praktijk van belang is. Er zijn trouwens situaties te bedenken waarin verhoging van de pH ongewenst is. Indien de bodem niet alleen met positief geladen metaal-ionen is verontreinigd, maar ook met negatief geladen ionen, zoals arsenaat of chromaat, leidt pH-verhoging juist tot mobilisatie van deze stoffen<sup>5</sup>. Verder kunnen ecologische redenen een rol spelen. Mineralogisch zeer arme zandgronden hebben vaak een lage pH en een specifiek daarbij behorend ecosysteem, hetgeen verstoord wordt bij verhoging van de pH. Tenslotte kan pH-verhoging in een aantal gevallen leiden tot mobilisatie van organische stof. Dit is vooral het geval als calciumarme additieven worden gebruikt.<sup>6</sup>



FIGUUR 1. CD GEËXTRAHEERD MET 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  ALS PERCENTAGE VAN HET GEHALTE IN DE GROND UITGEZET TEGEN DE  $\text{pH-CaCl}_2$  VAN DE GROND. DE LIJN GEEFT HET VERBAND VOOR GROND G553 EEN ZANDGROND UIT DE KEMPEN. KOLONIE IS EEN ANDERE ZANDGROND UIT DIT GEBIED. IJZER IS METALLISCH IJZER (MERCK, ANALYTICAL GRADE); HFO IS AMORF IJZERHYDROXIDE; SLIJPFSTOF IS EEN AFVALPRODUCT VAN DE IJZERGIEETERIJ LOVINCK; ZEOLIET IS ZEOLIET TYPE A GEMAAKT DOOR PQ ZEOLITES; SLIB IS DRINKWATERZUIVERINGSSLIB AFKOMSTIG VAN HYDRON ZUID-HOLLAND, CA STAAT VOOR CYCLOONASSEN AFKOMSTIG UIT BELGIË (VOORHEEN: BERINGIET).





FIGUUR 2. HET ZN-GEHALTE IN DE BOVENGRONDSE DELEN VAN SNIJBIET EN HET MET 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-EXTRAHEERBARE ZN GEHALTE IN GROND NA BEHANDLING MET CYCLOONASSEN EN MANGAANOXIDE.

Tot nu toe hebben we het vooral gehad over effecten van diverse stoffen op de metaalbindingscapaciteit en de gevolgen daarvan. Er zijn echter nog andere aspecten van belang. Additieven moeten langdurig stabiel en werkzaam zijn. MnO<sub>2</sub> is bijvoorbeeld niet stabiel bij een lage redoxpotentiaal hetgeen zou kunnen leiden tot Mn-toxiciteit bij planten. De gevoeligheid voor microbiële afbraak is de reden geweest dat wij organischestofrijke producten (groep 4 in Tabel 1) buiten beschouwing hebben gelaten. Daarnaast kan een immobilisator, vooral als afvalproducten worden gebruikt, zelf schadelijke componenten bevatten. Verder kunnen additieven de structuur van de grond veranderen. Doorgaans zullen klei-achtige stoffen, zeker als ze veel Ca bevatten, een gunstig effect hebben op de structuur. Dit is ook geconstateerd bij de potproeven met cycloonassen. Het waterbindend vermogen van de grond nam toe. Aan de andere kant kunnen stoffen met veel natriumzouten de structuur juist verslechteren.

#### KOSTEN

Indien een hectare grond met 1% van een additief (hetgeen een relatief lage dosis is) wordt behandeld tot een diepte van 35 cm, is er 50 ton materiaal per hectare nodig. Het zal duidelijk zijn dat de prijs van de immobilisator laag moet zijn. Hoe laag? Dat hangt af van de alternatieven en de saneringsnoodzaak. Duidelijk is wel dat industriële producten die speciaal voor immobilisatie geproduceerd worden, al snel te duur zijn. MnO<sub>2</sub> wordt tot nu toe alleen nog op lab-schaal gemaakt, terwijl de kosten van synthetische zeolieten en Calplus tussen € 0,75 en € 1,00 per kg liggen. Afvalproducten zijn uiteraard vanuit kostenopzicht aantrekkelijk, maar ook deze producten moeten voldoen aan

de eerder gestelde eisen. Vooral de eis dat een product schoon moet zijn, is vaak een probleem. Een voorbeeld van een schoon afvalproduct is drinkwaterzuiveringsslib, indien schoon grondwater wordt gebruikt dat alleen Fe<sup>2+</sup> en Mn<sup>2+</sup> bevat, die als (hydr)oxides in het slib achterblijven. Ook slijpstof kan zonder verontreinigingen worden geleverd. Het bestaat uit bijna zuiver metallisch ijzer, dat vrijkomt bij de oppervlaktebewerking van gietijzer, maar is te fijn om opnieuw in de ovens te gebruiken. Een derde niet-verontreinigd afvalmateriaal is gravelslib, een sterk alkalisch afvalproduct van de gravelindustrie<sup>7</sup>. Voor alle afvalproducten geldt dat de prijs sterk afhankelijk is van de vraag. Slijpstof en drinkwaterzuiveringsslib, beide in Nederland verkrijgbaar, worden vooralsnog gestort. Verder zijn transportkosten van belang en de kosten voor het inbrengen van de immobilisator.

#### FICTIE OF FIXATIE?

In de praktijk zal voornamelijk geïmmobiliseerd worden met alkalische materialen. Een pH-verhoging maakt echter gebruik van een algemeen fixatieproces (verhoging bindingscapaciteit gronddeeltjes). Daarvoor kan elk alkalisch additief gebruikt worden. Voorwaarde is wel dat het voldoende Ca bevat om mobilisering van opgeloste organische stof te onderdrukken en dat het een langdurige pH-verhoging bewerkstelligt. In dat opzicht hebben de cycloonassen waarmee in 1990 een perceel op de Maatheide in België is behandeld, bewezen dat ze de pH van de grond langdurig kunnen verhogen<sup>8</sup>. Dit kan aantrekkelijk zijn bij de omzetting van landbouwgrond in natuurgebied, omdat in de laatste functie reguliere bekalking onmogelijk is. Als pH-verhoging om welke reden dan ook niet gewenst is, wordt het lastig. IJzerhoudende stoffen lijken de beste optie in dat geval, maar het is echt fictie grote

effecten te verwachten van immobilisatie onder deze omstandigheden. In kalkhoudende gronden valt er wel iets te verwachten van stoffen uit groep 3 (Tabel 1), maar omdat zich daar over het algemeen minder problemen voordoen is er zeer weinig onderzoek naar gedaan.

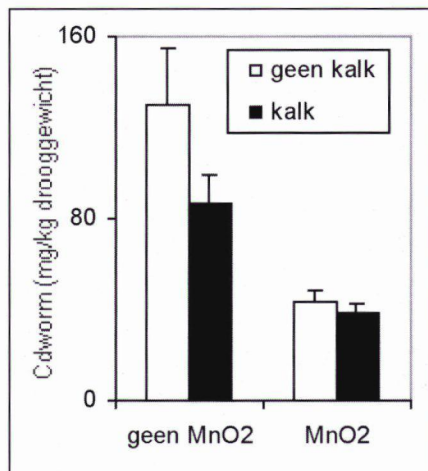
#### DANKWOORD

Een aantal mensen willen we bedanken. Steven Bakker, Michal Oppenheimer en Katrien Verkampen hebben in het kader van hun afstudeervak Bodemhygiëne en verontreiniging bijgedragen aan de resultaten. De regenwormexperimenten hebben we uitgevoerd samen met Wim Ma, Jos Bodt en Jan Dolfing, werkzaam bij Alterra, Wageningen. De cycloonassen hebben we gekregen van Jaco Vangronsveld (LUC, Diepenbeek, België).

Dit onderzoek is uitgevoerd bij de sectie Bodemkwaliteit van Wageningen Unive siteit.

#### LITERATUUR

1. Lexmond, T. en J. Vangronsveld. 1996. Immobilisatie van zware metalen en arseen in situ. *Bodem* 6(4), 142-145.
2. Verslag van de workshop: Alternatieve saneringstechnieken in de Kempen. Actief Bodembeheer de Kempen/SKB, 2000.
3. Wecksel, H.J., M.C. Hanegraaf en G.A. Pak. 1995. Groene bodemsanering. Centrum Landbouw en Milieu, Utrecht.
4. Oste, L.A., J. Dolfing, W.C. Ma, and T.M. Lexmond. 2001. Cd uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 1785-1791.
5. Jones, C., W.P. Inskeep en D.R. Neuman. 1997. Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *Journal of Environmental Quality* 26, 433-439.
6. Oste, L.A. 2001. In situ immobilization of cadmium and zinc in contaminated soils: Fiction of Fixation? Proefschrift. Sectie Bodemkwaliteit, Wageningen Universiteit.
7. Krebs, R., S.K. Gupta, G. Furrer, and R. Schulz. 1999. Gravel sludge as an immobilizing agent in soils contaminated by heavy metals: A field study. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 465-479.
8. Vangronsveld, J., J. Colpaert en K. Van Tichelen. 1996. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: Physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. *Environmental Pollution* 94, 131-140.



FIGUUR 3. CD-GEHALTE IN REGENWORMEN NA 7 WEKEN BLOOTSTELLING AAN VERONTREINIGDE GROND BEHANDELD MET MANGAANOXIDE EN/OF KALK.