

Inleiding, migratie van stoffen naar de ondergrond

Bij de bereiding van drinkwater wordt vaak aan het ruwe water een vlokmiddel toegevoegd om de zwevende stoffen te verwijderen. Als vlokmiddel wordt meestal een ijzerzout gebruikt, dat hydrolyseert onder de vorming van, vaak vrij complexe, ijzerhydroxylverbindingen die uitlokken en bezinken. In het water aanwezige verontreinigingen (met name arseenverbindingen) kunnen adsorberen of coprecipiteren en zo worden geconcentreerd in het slib.



R. P. BOULAN
RIZA, Lelystad
voorheen Vakgroep G & W
Technische Universiteit Delft



A. N. VAN BREEMEN
Vakgroep G & W
Technische Universiteit Delft

In sommige gevallen lopen hierdoor de concentraties in het slib zo hoog op dat de in de Wet Chemisch Afval (WCA) gestelde normen worden overschreden en het slib moet worden aangemerkt als chemisch afval.

In sedimentlagen of op slibvelden kan, wanneer de zuurstoftoevoer moeizaam verloopt, al na korte tijd zuurstofloosheid optreden. Er ontstaat behoefte aan andere elektronenacceptoren dan O_2 . Elementen als C, N, S, H, Fe en Mn kunnen de rol van zuurstof overnemen. Drijvende kracht achter de reductiereacties is de afbraak van organische stof door, vaak vrij specifieke, micro-organismen.

Ten gevolge van de optredende reducties kunnen de verontreinigingen in het slib mutaties ondergaan. Het is mogelijk dat hierdoor stoffen die in eerste instantie sterk aan het slib zijn geadsorbeerd vrijkomen en weer in oplossing gaan. Afhankelijk van de doorlatendheid van het slib en/of de bodem kunnen de verontreinigingen zich verspreiden en een gevaar gaan vormen voor de omgeving. Verontreinigingen die ten gevolge van het ontstaan van een reducerend milieu worden gemobiliseerd zullen zich altijd via het poriewater verplaatsen. Verontreiniging van de omgeving wordt altijd voorafgegaan door verontreiniging van het poriewater.

Voor het bepalen van het reductieniveau in een sediment is niet alleen het meten

Samenvatting

Bij de bereiding van drinkwater ontstaat slib waarin zich verontreinigingen concentreren die van oorsprong in het oppervlakte- of grondwater aanwezig waren. Bij opslag van dit slib op slibvelden of in bezinkbekkens ontstaat een reducerend milieu. Ten gevolge hiervan kunnen stoffen die in eerste instantie sterk aan het slib geadsorbeerd zijn weer in oplossing gaan. Afhankelijk van de doorlatendheid van het slib en de ondergrond bestaat er gevaar voor verspreiding van deze verontreinigingen. Poriewateranalyse kan een signaalfunctie vervullen bij het traceren van dit gevaar.

Bemonstering van poriewater geschiedt door een bodemmonster te steken en hier het poriewater uit vrij te maken. De in gebruik zijnde methoden zijn bewerkelijk en storingsgevoelig. Daarom is getracht een slibmonsternemer te ontwikkelen die op eenvoudige wijze ongeroerde monsters steekt waarvan het poriewater gemakkelijk van het slib te scheiden is. Het apparaat is speciaal ontwikkeld voor het bemonsteren van ijle sedimenten en slibvelden.

Het principe van de ontwikkelde monsternemer berust op het in situ invriezen van een cilinder bodemslib met behulp van vloeibare stikstof. Hierdoor worden gemakkelijk te transporteren en te bewerken monsters verkregen. Het invriezen veroorzaakt een structuurverandering van het slib, waardoor het poriewater na ontdooien eenvoudiger ter beschikking komt.

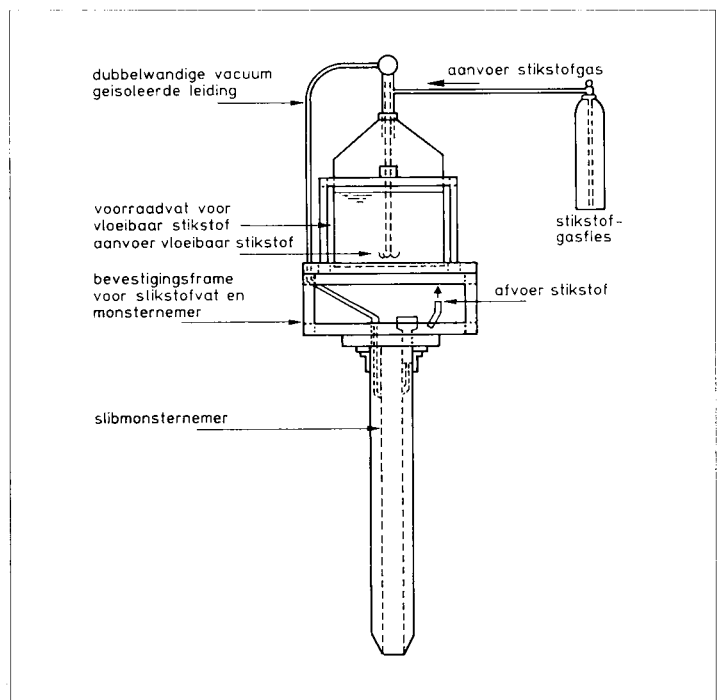
van de redoxpotentiaal van belang, maar ook de bepaling van de concentratie van gereduceerde verbindingen c.q. ionen in de waterfase. Op deze wijze kan een relatie worden gelegd tussen het reductieniveau van een slib of sediment en het verontreinigingsniveau van het poriewater. De samenstelling van het poriewater in relatie tot de diepte (de leeftijd) in het sediment kan een duidelijke signaalfunctie hebben met betrekking tot het bepalen van het gevaar voor verspreiding van verontreinigingen als gevolg van verouderingsprocessen in de bodem.

Bij onderzoek naar de kwaliteit van het

poriewater van verschillende waterleiding-bedrijven in Nederland is gebleken dat met name hoge concentraties arseen, DOC en ammonium in het poriewater kunnen worden aangetroffen [1].

Bodembemonstering

Voor het volgen van verouderingsprocessen in de bodem is het van essentieel belang dat ongeroerde monsters worden gestoken. Alleen dan kunnen veranderingen in de samenstelling van het poriewater met de diepte in het sediment (sterk gerelateerd aan de ouderdom van het slib) worden getraceerd. Het nemen van ongeroerde bodemmonsters is



Afb. 1 - De slibmonsternemer.

mogelijk door gebruik te maken van monsterstekers (dit in tegenstelling tot bodemgrijpers en bodem-schrapers, waarmee sterk geroerde monsters worden gestoken).

In principe bestaat een monstersteker uit een dunwandige buis die door een drijvende kracht of onder eigen gewicht in de bodem wordt gedrukt. Om er zeker van te zijn dat ongeroerde monsters worden gestoken moet de apparatuur aan een aantal voorwaarden voldoen [2].

- Tijdens het dalen moet de apparatuur voorzien in een vrije waterdoorstroming.
- Om spanningen tijdens het indringen in de bodem zoveel mogelijk te voorkomen dient gebruik te worden gemaakt voor buizen met een relatief geringe wanddikte. De buizen moeten zijn voorzien van een glad binnenoppervlak met aan de onderzijde een scherp snijvlak.

- Om gebruik in verschillende bodemtypen mogelijk te maken moet de monsternemer kunnen worden voorzien van gewichten of een drijfzand.

- Om te voorkomen dat materiaal verloren gaat bij het binnenhalen van de monsternemer moet deze zijn voorzien van een (onder)afsluiter. De ideale afsluiter sluit in situ af zonder verstoringen in bodemopbouw te veroorzaken.

- De apparatuur dient eenvoudig te bedienen te zijn.

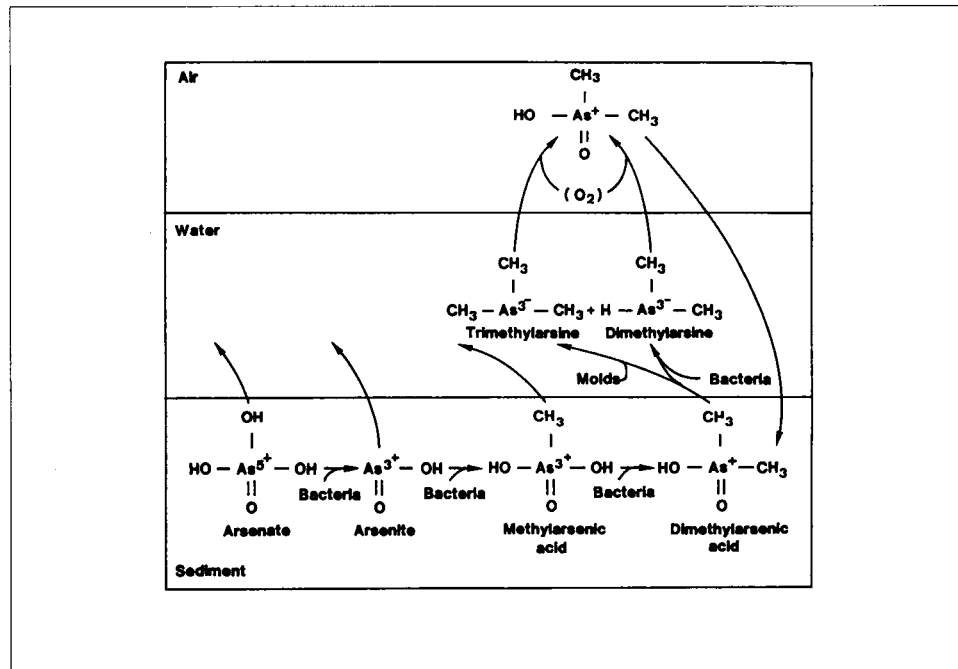
- Voor het tegengaan van sterke compactie is het wenselijk de monsternemer uit te rusten met een zuiger.

Bij de monsterbehandeling is grote voorzichtigheid geboden om te voorkomen dat alsnog verstoring van de bodemopbouw optreedt. Na de monsternamen moeten de monsters naar een laboratorium worden getransporteerd, gesegmenteerd en moeten het poriewater en de slibfractie worden gescheiden.

Poriewateranalyse

Voor het vrijmaken van het poriewater uit de monsters zijn drie technieken in gebruik:

- *Centrifugeren* is de eenvoudigste van de drie methoden. Ze heeft echter ook de meeste bezwaren. De drijvende kracht is voor het vrijmaken van poriewater bij centrifugeren gering, waardoor niet altijd voldoende water kan worden verkregen. De reproduceerbaarheid en de nauwkeurigheid van de methode zijn gering. Centrifugeren is een bruikbare methode wanneer een snelle monsterbehandeling is gewenst en er geen hoge eisen worden gesteld aan de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid. Bij centrifugeren



Afb. 2 - Transformaties van arseen in natuurlijk milieu.

blijft het onttrokken water vaak troebel door de aanwezigheid van fijn materiaal. Door oxidatie en het verschuiven van evenwichten (van opgeloste gassen) kunnen chemische veranderingen in het monster ontstaan.

- *Filtratie* is waarschijnlijk de meest gebruikte techniek om poriewater van een bodemmonster af te scheiden. Bij filtratie wordt het poriewater onder hoge druk uit het monster geperst. De kwaliteit van het poriewater dat wordt onttrokken is ten aanzien van het zwevend stofgehalte goed gedefinieerd door de poriegrootte van het filter. Door de filtratie uit te voeren in stikstofmilieu kan het optreden van oxidatie worden voorkomen.

Grote nadelen van filtratie zijn de veranderingen in temperatuur en druk die optreden tijdens transport naar het laboratorium en de grote zorgvuldigheid die tijdens dit transport geboden is.

Dit kan worden ondervangen door de filtratie in situ uit te voeren.

- Bij *dialyse* is er geen sprake van bodembemonstering, maar wordt er alleen informatie verkregen over de samenstelling van het poriewater in de bodem. Informatie over de samenstelling van het bodemmateriaal moet door aparte bemonstering worden verkregen. De dialyseapparatuur bestaat uit een houder met kamers gevuld met gedistilleerd water. De dialysehouder wordt in de bodem gebracht en daar zo lang achtergelaten als nodig is om zich een evenwicht in te laten stellen tussen het poriewater in de bodem en het water in de dialysehouder. De in het poriewater

opgeloste stoffen diffunderen door de wand van de houder. Wanneer de vrij lange tijd die nodig is om een evenwichtssituatie te bereiken geen bezwaar is, is dialyse een uitstekende techniek voor het bemonsteren van poriewater.

Bemonstering van poriewater geschiedt door een bodemmonster te steken c.q. dialyse-apparatuur te plaatsen en er met behulp van de bovenstaande technieken het poriewater uit vrij te maken. De bemonstering op deze wijze is bewerkelijk. In het laboratorium voor Gezondheidstechniek is daarom gezocht naar een methode om monsters op zodanige wijze te steken dat de monsterbehandeling sterk wordt vereenvoudigd en het poriewater relatief gemakkelijk ter beschikking komt.

De slibmonstersteker

De ontwikkelde slibmonsternemer is een modificatie van de bestaande monsterstekers. Het principe van het apparaat berust op het in situ invriezen van een cilinder bodemmateriaal gestoken met een monstersteker [3]. Zo worden gemakkelijk te transporteren en te bewerken monsters verkregen die ten gevolge van de vriesconditionering eenvoudig te ontwateren zijn. Het apparaat is speciaal ontwikkeld voor het bemonsteren van ijle sedimenten en slibvelden ten behoeve van poriewateranalyse.

De monsternemer bestaat uit twee concentrisch geplaatste buizen. Voor een goede isolatie is in de tussenruimte vacuüm gecreëerd. Op de binnenbuis (de monsterbuis) is een koperen koelleiding

aangebracht waardoor vloeibare stikstof geleid kan worden. Op de binnenbuis is tevens een koperlaag aangebracht waarin verwarmingsdraden liggen. De gehele monsterbuis is voorzien van een silatie-laag, zie afb. 1.

Boven op de monsternemer is een raamwerk aangebracht waarin eventueel een vat met vloeibare stikstof kan worden geplaatst (het vat kan ook achterblijven op het bemonsteringsvaartuig). Het vat wordt met een dubbelwandige vacuüm geïsoleerde flexibele slang gekoppeld aan de koelleiding op de monsterbuis. De vloeibare stikstof wordt door de koelleiding gepompt door het voorraadvat met stikstofgas onder druk te zetten. Bij de monsternemer laat men het apparaat met (eventueel) daarop bevestigd het stikstofvat aan een lier in het water zakken. De monsternemer zakt onder eigen gewicht in de bodem. Indien nodig kan de monsternemer met gewichten worden verzwaard. Wanneer de monsternemer voldoende ver in de bodem is gezakt kan worden begonnen met invriezen.

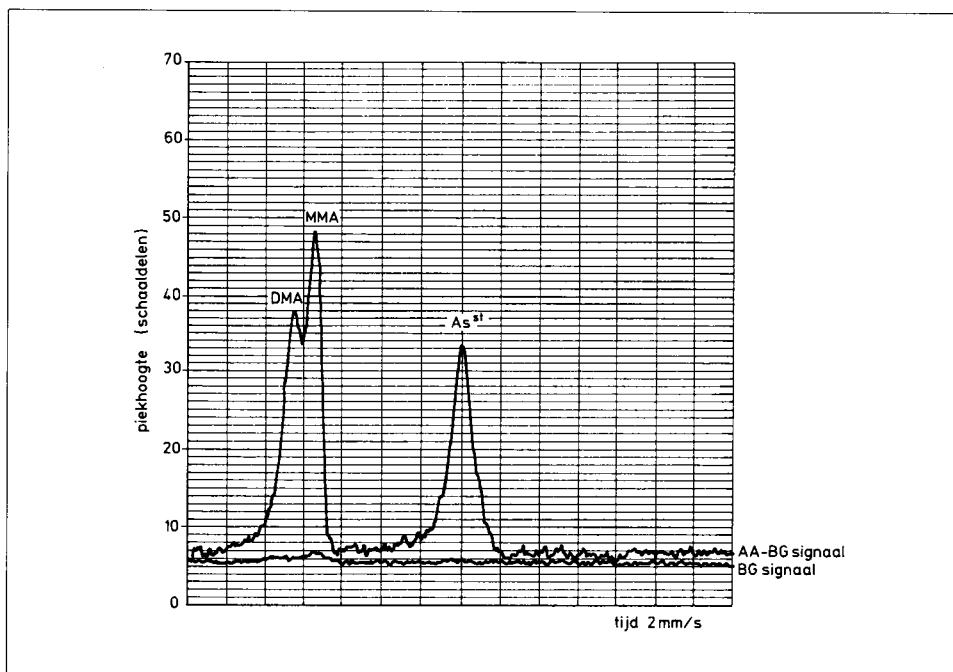
Het voorraadvat wordt onder druk gezet en de vloeibare stikstof wordt door de koelleiding gepompt. Het invriezen van een monster vraagt ongeveer 12 liter vloeibare stikstof en neemt circa 15 minuten in beslag. Na het invriezen van de monsters wordt de monsternemer weer opgetakeld. Het invriezen van de monsters leidt tot een ideale afsluiting: de monsters worden in de buis geklemd zonder dat verstoring van de bodemopbouw plaatsvindt.

Wanneer de monsternemer is binnengehaald wordt door middel van verwarmingsdraden de buitenkant van het monster ontdooid, zodat dit uit de buis glijdt. De monsters worden in een houder geplaatst en, gekoeld met vloeibare stikstof of koolzuur, naar het laboratorium vervoerd.

Het in situ invriezen van de monsters brengt een aantal voordelen met zich mee. Door het invriezen zijn gemakkelijk te transporteren en in segmenten te verdelen monsters ontstaan voor de analyse.

Er bestaat door het invriezen geen gevaar meer dat er tijdens het transport en voorbehandeling van de monsters alsnog verstoring van de opbouw plaatsvindt. Tenslotte verkeert het monster door het invriezen in een zodanige toestand dat er geen oxidatie zal optreden tijdens transport en behandeling van de monsters.

Het invriezen van de monsters veroor-



Afb. 3 - Analyseresultaat AAS, 25 ng As^V + 25 ng monomethylarseenzuur + 25 ng dimethylarseenzuur.

zaakt bovendien een structuurverandering in het slib waardoor de ontwatering na ontdooien sterk wordt verbeterd [4]. Door decantatie of vacuümfiltratie is doorgaans al het poriewater uit het monster vrij te maken.

Aan de monsternemer kleven naast onderdelen ook enkele nadelen. Door de dubbelwandige uitvoering van het apparaat is de 'wanddikte' vrij groot. Er moet secuur te werk gegaan worden om sterke compactie van het monster te voorkomen. Enige compactie zal niet te voorkomen zijn.

Bij de verwerking van de monsters moet de invloed van het uitzetten van het ijs bij het invriezen in aanmerking te worden genomen. Hierdoor zal aan de boven- en onderzijde van het monster materiaal uit de buis worden gedrukt. Er ontstaat een verticale schaalverandering waarvan de grootte nog niet bekend is.

Het vriesdooi-effect veroorzaakt een fysische structuurverandering van het materiaal die gezien zijn karakter van geringe invloed is op de analyseresultaten van het poriewater.

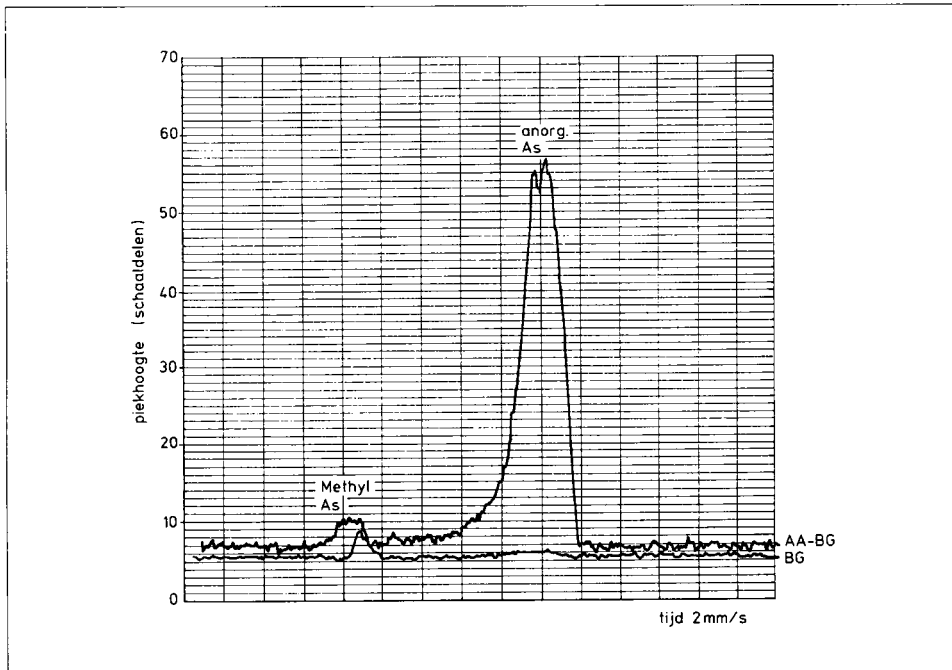
Toepassing van de monsternemer in de praktijk

De locatie waar de monsternemer is getest betreft het bezinkbekken van een oppervlaktewaterzuiveringsbedrijf. In het proces wordt coagulatie met een ijzerzout toegepast om zwevende stof effectiever uit het water te verwijderen. De belangstelling gaat hier uit naar het gedrag van arseen in het bodemslib van het bezinkbekken. Het in het water aanwezige arsenaat adsorbeert of coprecipiteert met het ijzerzout en wordt aldus geconcentreerd in het slib. Tijdens een langdurige opslag van arseenhoudend slib in een bezinkbekken is het

TABEL I - Analyseresultaten.

Monster diepte (cm)	[O ₂] mg/l	pH (5 min)	Redox mV (15 min)	Tot.Fe mg/l	Tot.As µg/l	As ^{III} µg/l	Org.As µg/l
nr. 1							
5-0	2,4	7,5	905	0,5	1,8	0,8	-
0-10	1,5	7,4	956	1,0	3,3	1,1	< 0,1
10-20	0,4	7,4	1045	8	11	5,8	< 0,1
20-30	0,2	7,4	-87	12,1	16	17,0	< 0,1
30-40 *	-	-	-	3,3	20	19,0	< 0,1
40-50 *	-	-	-	12,8	27	34,0	< 0,1
nr. 2							
5-0	0,9	7,4	926	2,4	3,3	1,0	< 0,1
0-10	0,2	7,5	844	11,2	7,3	4,1	< 0,1
10-20	0,2	7,4	-90	17,7	14,0	11,0	< 0,1
20-30 *	-	-	-	34,5	21,0	15,0	< 0,1
30-50 *	-	-	-	19,7	9,4	3,0	< 0,1

* Bovenstaande waterlaag te gering om te kunnen meten. $As^{(V)} = tot.As - As^{(III)}$.



Afb. 4 - Analyseresultaat AAS, 10 ml monster nr. 2, 0-10 cm.

mogelijk dat het arseen dat in eerste instantie voornamelijk aanwezig is in de vorm van arsenaat onder zuurstofloze (reducerende) omstandigheden wordt omgezet in arseniet en/of organische arseenverbindingen (zie afb. 2), met name in methylarseenverbindingen.

Door analyse van de gestoken monsters is getracht te achterhalen of in de diepere bodemlagen, waar reducerende omstandigheden kunnen worden verwacht, organische arseenverbindingen voorkomen. Er is een aantal monsters gestoken in het bezinkbekken. De monsters zijn, gekoeld in vloeibare stikstof, vervoerd naar het laboratorium voor Gezondheidstechniek en daar gesegmenteerd. De segmenten zijn in stikstofmilieu ontdooid en geanalyseerd op O_2 - gehalte, pH, redoxpotentiaal en de verschillende arseenverbindingen. De resultaten staan weergegeven in de tabel I.

Bij visuele analyse van de monsters is duidelijk een roodbruine toplaag waar te nemen boven een grijs/zwarte onderlaag. Dit duidt er op dat er tijdens de monstername in ieder geval geen sterke verstoring van de bodemopbouw heeft plaatsgevonden.

De waarden van de redoxpotentiaal verlopen sterk en zijn daarom telkens na een arbitrair gekozen tijd afgelezen. De in tabel I weergegeven resultaten van het onderzoek kunnen derhalve niet als absoluut worden gezien, doch hebben slechts een indicatieve waarde. Uit de

gegevens blijkt duidelijk dat er een overgang optreedt van een zuurstofrijke bovenlaag naar een zuurstofloze onderlaag: bij het ene monster op circa 20 cm diepte en bij het andere monster op circa 10 cm diepte. Op deze diepte heerst een lage zuurstofconcentratie, de redoxpotentiaal slaat om naar negatieve waarden en de verhouding tussen de $As^{(III)}$ en de $As^{(V)}$ concentratie neemt sterk toe.

Hoewel uit de analyseresultaten blijkt dat de concentratie organisch arseen overall beneden de detectielimiet ligt, is toch de vorming van organische arseenverbindingen aan te tonen. Dit blijkt uit de afb. 3 en 4. Er is in afb. 4 een duidelijke verhoging van het signaal waar te nemen ter plaatse van de methylarseenpiek. De verhoging is echter niet zodanig dat er kwantitatieve conclusies aan verbonden kunnen worden.

Conclusies

Tijdens de proefnemingen in het bezinkbekken is duidelijk gebleken dat de ontwikkelde monsternemer perspectief biedt voor een vereenvoudiging van de bodembemonstering ten behoeve van poriewateranalyse met name, waar het ijle sedimenten betreft.

Voor toepassing in de praktijk zal met name de hanteerbaarheid van het apparaat moeten worden verbeterd. Daarbij zal aandacht moeten worden besteed aan het minimaliseren van de wanddikte.

Er moet nader worden bekeken wat de exacte invloed van het vriesdooiproces op

de analyseresultaten is. Bovendien dient de invloed van de verticale schaalverandering op de resultaten te worden vastgesteld.

Literatuur

1. Wortel, N. C. en Koppers, H. M. M. (1989). *Uitlooggedrag van slib van drinkwaterbedrijven*. KIWA, Nieuwegein.
2. Håkanson, L. en Jansson, M. (1983). *Principles of lake sedimentology*. Springer Verlag, Berlin.
3. Pachur, H. J. e.a. (1984). *A freezing device for sampling the sediment-water interface of lakes*. *Catena* 11, 65-70.
4. Koreman, E. A. en Breemen, A. N. (1988). *Toepassing van het vriesdooiproces bij de ontwatering van coagulatieslib*. Technische Universiteit Delft, Delft.
5. Challenger, F. e.a. (1945). *Biological Methylation*. *Chemical reviews* 36, 315-361.
6. Salomons, E. en Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer Verlag, Berlin.

