



**EXPERIMENTELE EN MODELMATIGE
VERGELIJKING VAN METHODEN VOOR
UITLOGING: VLAREA VERSUS VLAREBO.**

1. *Titel publicatie*
Experimentele en modelmatige vergelijking van methoden voor uitloging: Vlarea versus Vlarebo.

2. *Verantwoordelijke uitgever*
Henny De Baets, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*
61

4. *Wettelijk depot nummer*

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Publicatierreeks*

7. *Datum publicatie*
januari 2005

8. *Trefwoorden*
Kolomproef, éénstapsschudproef, uitgegraven bodem, bouwkundig bodemgebruik, uitloogtest

9. *Samenvatting*
In deze studie werd op basis van een literatuurstudie een wetenschappelijk gefundeerd advies geformuleerd omtrent haalbare uitloogtesten voor bodem

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*
VITO, OVAM

11. *Contactperso(n)en(en)*
M. Quaghebeur, P. Seuntjens, Daneel Geysen

12. *Andere titels over dit onderwerp*
Experimentele en modelmatige vergelijking van methoden voor uitloging: Vlarea versus Vlarebo (deel II en III)

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kan u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

1	PROBLEEMSTELLING	5
2	DOELSTELLING	6
3	PROCES UITLOGING	7
3.1	3.1 UITLOGING: BASISPRINCIPE	7
3.2	AFVALSTOF VERSUS BODEM MATRIX	8
3.2.1	<i>Afvalstof</i>	8
3.2.2	<i>Bodem</i>	10
3.3	INTERACTIES VAN METALEN MET BODEM/AFVALSTOF	13
3.4	INTERACTIES VAN ORGANISCHE VERBINDINGEN MET BODEM/AFVALSTOF	16
4	PARAMETERS DIE UITLOOGBAARHEID BEÏNVLOEDEN	17
4.1	FYSISCHE FACTOREN	17
4.1.1	<i>Korrelgrootte en porositeit van het materiaal</i>	17
4.1.2	<i>Percolatiesnelheid en contactperiode</i>	17
4.1.3	<i>Schudintensiteit en manier van mengen</i>	18
4.1.4	<i>Verzadigingsgraad van het materiaal</i>	18
4.1.5	<i>Vloeistof/vaste stof ratio (L/S)</i>	18
4.1.6	<i>Temperatuur</i>	19
4.2	CHEMISCHE FACTOREN	19
4.2.1	<i>pH en buffercapaciteit</i>	19
4.2.2	<i>Oxidatie-reductie potentiaal</i>	21
4.2.3	<i>Aanwezigheid van complexerende liganden</i>	22
4.2.4	<i>Aanwezigheid van zouten (aard – ionische sterkte)</i>	23
5	HET BEPALEN VAN UITLOOGBAARHEID	26
5.1	CONCEPTMATIGE BESCHRIJVING VAN UITLOOGTESTEN	26
5.1.1	<i>Lysimeterstudies</i>	27
5.1.2	<i>Bemonsteren “in situ” poriewater</i>	27
5.1.3	<i>Dynamische uitloogtesten</i>	28
5.1.4	<i>Batchuitloogtesten</i>	29
5.2	BESCHIKBARE STANDAARD UITLOOGTESTEN	30
6	HET GEBRUIK VAN UITLOOGTESTEN VOOR AFVALSTOF EN BODEM OP EUROPEES NIVEAU	36
6.1	BINNEN HET DOMEIN AFVALSTOFFEN	36
6.2	BINNEN HET DOMEIN BODEM	36
7	GEBRUIK VAN “UITLOOGBAARHEID” ALS EVALUATIEPARAMETER BINNEN DE VLAAMSE MILIEUWETGEVING	38
8	SELECTIE GESCHIKTE UITLOOGTEST VOOR BODEM	39
8.1	EXTRACTIEVLOEISTOF	39
8.2	VLOEISTOF-VASTE STOF VERHOUDING (L/S)	40
8.3	DUUR VAN DE BATCHUITLOOGTEST (CONTACTTIJD)	43
8.4	GESCHIKTE BATCHUITLOOGTEST VOOR BODEM	44
8.4.1	<i>Wetenschappelijke argumentatie</i>	44
8.4.2	<i>Praktische overweging en aansluiting bij bestaande wetgeving</i>	45
9	VERGELIJKING BATCHUITLOOGTESTEN	47
10	GEBRUIK UITLOOGTESTEN IN BODEMDELLERING	50

10.1	“VLAREBO WERKWIJZE”	50
10.1.1	<i>Bepaling van de bodem-water verdelingscoëfficiënt</i>	50
10.1.2	<i>Bodemmodellering</i>	50
10.1.3	<i>Vergelijking van modelpredicties op basis van batch testen met bodemkolomtesten (literatuur)</i>	52
10.2	“VLAREA WERKWIJZE”	54
10.2.1	<i>Kolomproef</i>	54
10.2.2	<i>Modellering</i>	54
11	BESLUIT	56

MANAGEMENTSSAMENVATTING

In deze studie werd op basis van een literatuurstudie een wetenschappelijk gefundeerd advies geformuleerd omtrent haalbare uitloogtesten voor bodem. Hierbij werd specifieke aandacht besteed aan verschillen in uitlooggedrag van contaminanten in verschillende matrices (afvalstof versus bodem) om aldus een verkorte uitloogtest voor bodem voor te stellen ter ondersteuning van de kolomuitloogtest. Het gebruik van de kolomproef voor de evaluatie van partijen grond als NV-bouwstof levert immers praktische problemen op wegens de lange uitvoertijd (3 weken) en de noodzaak voor een snelle afvoer van de grond.

Afvalstoffen zijn zeer variabel in oorsprong en chemische samenstelling. Voor het beoordelen van de milieu-impact van afvalstoffen is het gebruik van gestandaardiseerde uitloogtesten dan ook noodzakelijk. De samenstelling en oorsprong van bodems daarentegen zijn minder divers dan bij de matrix afvalstoffen.

Op basis van een literatuurstudie werden de belangrijkste factoren die het uitlooggedrag kunnen beïnvloeden toegelicht. De meest relevante factoren voor een laboratoriumuitloogtest voor bodem (uitloogvloeistof, verhouding vloeistof - vaste stof (L/S), uitvoertijd) werden in detail besproken. Op basis van deze wetenschappelijke analyse werden een aantal aanvaardbare testcondities geselecteerd die resulteren in een praktisch haalbare uitloogtest voor bodem. Als uitloogvloeistof wordt best water of een verdunde CaCl₂ oplossing gebruikt. Er wordt geopteerd voor een lage L/S verhouding (max. 10), waarbij het materiaal minimum gedurende 24 u in contact staat met de uitloogvloeistof. Wanneer rekening wordt gehouden met voormelde randvoorwaarden blijven 4 kandidaat verkorte batchuitloogtesten over: met name EN12457-2, de OECD richtlijn nr. 106 en de ISO-DIS 21268-1 en -2.

Bij de keuze van een test voor opname in de wetgeving is het ook belangrijk dat de test in de praktijk eenvoudig uit te voeren is (voldoende eluaat voor analyses, duidelijke testcondities) en aansluit bij reeds bestaande testen voorgeschreven in de wetgeving. Op basis van deze argumenten lijkt de EN12457-2 de meest geschikte éénstapsuitloogtest als verkorte uitloogtest voor bodem (ter ondersteuning van de kolomuitloogtest) bij evaluatie van het gebruik van bodem als secundaire bouwstof.

1 PROBLEEMSTELLING

Vanuit diverse invalshoeken is er nood aan de invulling van haalbare en gevalideerde uitloogtesten voor bodem.

-in Vlarebo:

de studie in het kader van hergebruik van uitgegraven bodem als bodem (code van goede praktijk voor het werken met uitgegraven bodem);

risicobepaling van uitloging uit verontreinigde bodem naar grondwater (methodiek in ontwikkeling, nog niet opgenomen in Vlarebo);

-in Vlarea:

de toepassing van uitgegraven bodem als niet-vormgegeven (NV)-bouwstof.

Er bestaan verschillende methoden om experimenteel te bepalen hoeveel van een contaminant oplost in het bodemwater en vervolgens met infiltrerend water zal meegevoerd worden. Deze methoden kunnen opgedeeld worden in twee groepen:

1. bepaling van de contaminantconcentratie in bodemwater dat in evenwicht is met de vaste fase via een batch schudtest of via rechtstreekse bemonstering van bodemwater; de contaminantflux wordt berekend door de gemeten of geschatte concentratie in het bodemwater te vermenigvuldigen met de neerwaartse waterflux (modellering aan de hand van het bodem-water verdelingsconcept) ("Vlarebo-werkwijze");

2. directe bepaling van de contaminantflux via het uitvoeren van korte-termijn kolomuitloogtesten; uitloging onder versnelde omstandigheden en gebruik van extrapolatiefactoren voor extrapolatie naar de lange termijn ("Vlarea werkwijze").

In de methodieken (procedures, codes van goede praktijk) voorgesteld in het Vlarebo is er geopteerd voor het gebruik van een niet-gestandaardiseerde schudtest (OECD richtlijn 106) in combinatie met een transportmodellering. De keuze van de methode is gebaseerd op de studie van Kd-factoren van verontreinigde bodems in Vlaanderen (Smolders et al., 2000). In Vlarea wordt de kolomproef voorgeschreven voor het gebruik van bodem als secundaire grondstof voor de aanwending als bouwstof. Het gebruik van de kolomproef voor de evaluatie van partijen grond als NV-bouwstof levert praktische problemen op wegens de lange uitloogtijd (3-tal weken) en de noodzaak voor een snelle afvoer van de grond. Deze discrepantie leidt mogelijks tot ontwijkingsmechanismen.

2 DOELSTELLING

De studie heeft tot doel een wetenschappelijk gefundeerd advies te formuleren over geschikte en haalbare uitloogtesten voor bodem op basis van een literatuurstudie. Aandacht wordt besteed aan de volgende aspecten:

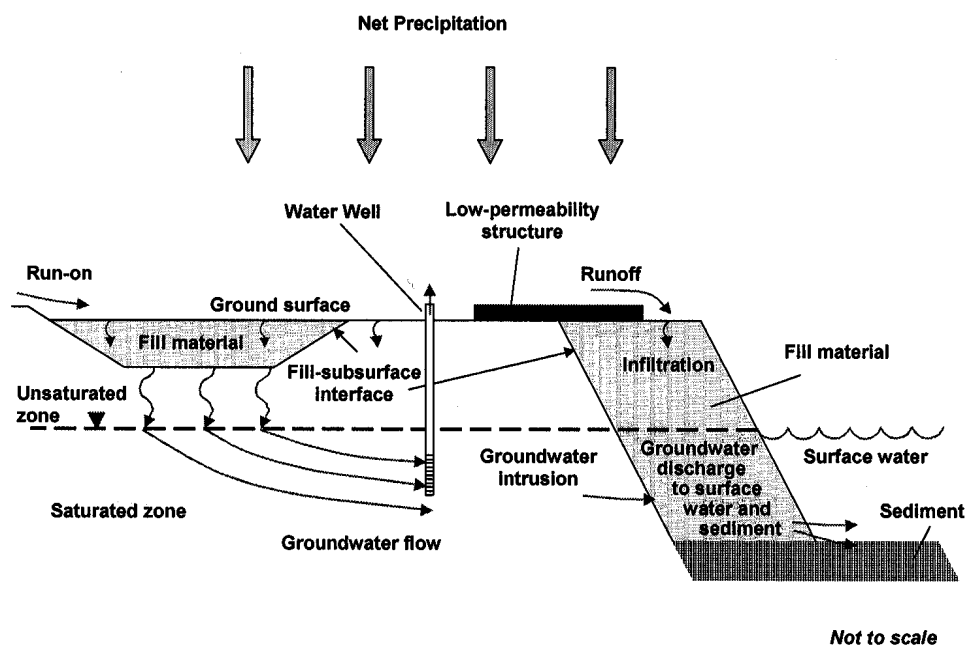
- theoretische achtergrond van verschillen in gedrag (beschikbaarheid) van contaminanten in twee uiteenlopende matrices, i.c. afvalstof en bodem;
- beschikbare uitloogtesten voor bodem;
- vergelijking tussen batch uitloogtesten voor afvalstof en bodem, verschilpunten;
- vergelijking tussen batch en kolom uitloogtesten voor bodem;
- batch proef als mogelijk alternatief voor kolomproef: bodem versus afvalstofmatrix.

Er wordt in hoofdzaak aandacht besteed aan uitloogtesten voor anorganische parameters en dat waar relevant ook verwezen naar uitloging van organische parameters. Uitloging van niet-mengbare fasen wordt niet beschreven.

3 PROCES UITLOGING

3.1 3.1 Uitloging: basisprincipe

Uitloging is het proces waarbij bepaalde componenten uit een vast materiaal (sediment, bodem, afvalstof) in een vloeistof opgelost worden door percolatie of diffusie. Bijgevolg zullen bepaalde materialen wanneer zij in contact komen met vloeistof (infiltrerend regenwater, oppervlaktewater, grondwater,...) aanleiding geven tot verhoging van de concentratie van de componenten in deze vloeistof; zijnde het eluaat. De mate waarin bepaalde componenten uit de vaste matrix oplossen bij contact met een vloeistof is afhankelijk van site- en materiaal-specifieke condities (chemisch, fysisch en biologisch) en de tijdsduur van het contact. De samenstelling van het eluaat gevormd uit een specifiek materiaal en de potentiële impact van dit eluaat op de waterkwaliteit zijn belangrijke factoren bij het evalueren van de toepasbaarheid van een bepaald materiaal in het milieu.



Figuur 1: Conceptueel model van de waterbalans op een site waar bodem/afvalstof als opvulmateriaal werd gebruikt (Washington State Department of Ecology, 2003).

3.2 Afvalstof versus bodem matrix

De uitloogbaarheid van een contaminant wordt in sterke mate bepaald door de wijze waarop een contaminant interageert met de vaste matrix. Bijgevolg beïnvloedt de samenstelling en mineralogie van de vaste matrix in belangrijke mate de uitloogbaarheid van een contaminant.

3.2.1 Afvalstof

De oorsprong van afvalstoffen is zeer divers (assen van huisvuilverbranding, slakken van metallurgische processen, bouw- en sloopafval, restproducten van industriële processen, enz...). Bijgevolg is de samenstelling van afvalstoffen zeer variabel. Hierbij varieert de samenstelling niet alleen van afvalstof tot afvalstof (vb. staalslakken versus bouw- en sloopafval), maar ook binnen één bepaald type afvalstofsoort. Zo kan men verschillen in samenstelling verwachten tussen bodemassen van verschillende huisvuilverbrandingsinstallaties door verschillen in procesvoering. De samenstelling van een materiaal dient op verschillende niveaus bekeken te worden. De chemische samenstelling van een materiaal (Tabel 1) geeft een eerste indicatie van de heterogeniteit tussen afvalstoffen. De mineralogische en amorfe samenstelling van een materiaal daarentegen (Tabel 3), biedt bijkomend informatie omtrent de specifieke karakteristieken van een materiaal die een impact kunnen hebben op de "uitloogbaarheid" van aanwezige contaminanten. Onder mineralen worden alle kristallijne fasen gerekend, deze bestaan zowel uit goed oplosbare zouten als uit moeilijk verweerbare mineralen. Voor kristallijne fasen zijn vaak thermodynamische gegevens gekend, waardoor geochemische modellen gebruikt kunnen worden voor het modelleren van het uitloggedrag. Amorfe fasen daarentegen vertonen een niet-kristallijne structuur die vaak omschreven wordt als glazig. Voor amorfe fasen zijn geen thermodynamische gegevens gekend waardoor voorspellen van het uitloggedrag veel moeilijker wordt. Sommige amorfe fasen zijn vrij inert (vb. vensterglas), waardoor er weinig interacties met contaminanten zullen optreden. Andere amorfe fasen daarentegen zijn zeer reactief en interageren in sterke mate met aanwezige contaminanten.

g/kg	RV-Staalslakken	Vliegassen van elektriciteitsproductie	Vliegassen van AVI (Eighmy et al., 1995)
Ca	310	17	46
Si	110	230	38
Al	8.5	43	21
Fe	27	18	< 1.6
Ti	4.8	6.0	6.1
Mg	52	12	< 1.1
Mn	4.6	0.7	0.5
Cr	26	3.4	0.5
K	-	12	109
Cl	-	sporen	232

Tabel 1: Chemische samenstelling van enkele restproducten (Eighmy et al., 1995; persoonlijke communicatie)

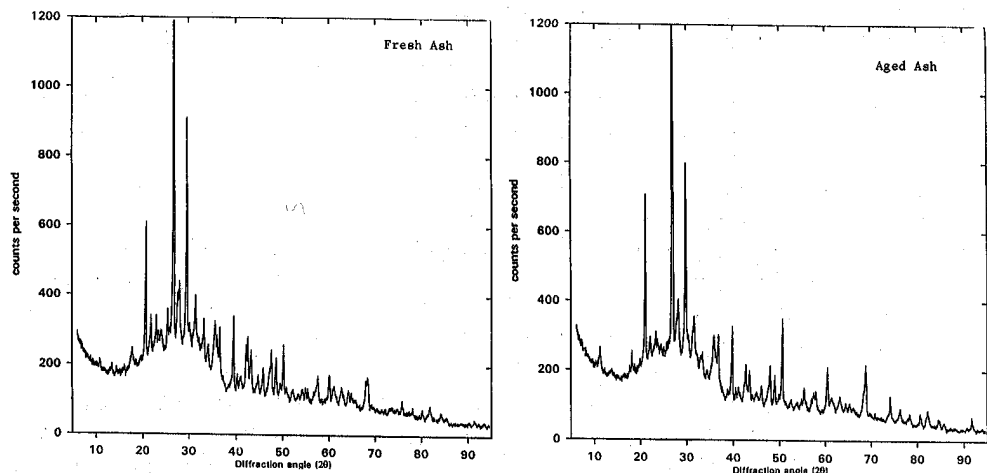
	RV-staalslakken		Mengsel bodemas en vliegas AVI	
Mineralen	100%		18%	
	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (27 %)	akermaniet	Fe_2O_3 (3.7%)	hematiet
	$\beta\text{-CaSiO}_4$ (21%)	Beta-calciumsilicaat	Fe_3O_4 (3.5%)	magnetiet
	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (15%)	merwiniet	CaCO_3 (3.5%)	calciet
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (12%)	dicalciumferriet	SiO_2 (2.3%)	kwarts
	$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (8%)	dicalciumsilicaat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.8%)	gips
	MgCr_2O_4 (8%)	magnesiumchromiet	TiO_2 (1.1%)	rutiel
	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (6%)	mayeniet	NaCl (0.5%)	haliet
	MgO (3.5%)	magnesiumoxide	$3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ (< 0.1%)	mulliet
	TiO_2 (0.1%)	rutiel	KCl (< 0.1%)	syviet
	CaMgSiO_4 (< 0.1%)	monticelliet	CaSO_4 (< 0.1%)	anhydriet
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (< 0.1%)	portlandiet	FeO (< 0.1%)	wüstiet
	$\alpha\text{-SiO}_2$ (< 0.1%)	Alfa-kwarts		
	CaCO_3 (< 0.1%)	calciet		
Amorf	< 0.1%		$\pm 70\%$ (Si, Ca, Fe, Na, S, Cl, O)	

Tabel 2: Mineralogische en amorfe samenstelling van enkele restproducten (Kirby en Rimstidt, 1993)

Bovendien worden in afvalstoffen vaak mineralen aangetroffen die slechts in beperkte mate in natuurlijke bodems en sedimenten voorkomen. Hierdoor zijn deze afvalstoffen vaak thermodynamisch onstabiel bij depositie, waardoor hun mineralogisch en physico-chemische eigenschappen veranderen tot ze in "quasi evenwicht" zijn met hun omgeving. Dit proces wordt ook wel "veroudering" genoemd en treedt vooral op bij afvalstoffen die gevormd worden bij hoge temperatuurprocessen. De belangrijkste reacties die plaatsvinden gedurende deze veroudering zijn (The International Ash working Group, 1997):

- (i) oxidatie van elementaire metalen tot oxiden
- (ii) de hydrolyse van oxide gepaard gaande met exotherme warmte
- (iii) de opname van CO_2 en de vorming van carbonaat houdende mineralen
- (iv) de redox gedreven oxidatie van elementaire metalen (vb. Al) en de reductie van water tot waterstof gas
- (v) de vorming van bepaalde minerale fasen met puzzolane eigenschappen, waardoor aggregatie en cementatie kan optreden
- (vi) de vorming van kleimineralen

In Figuur 2 wordt het x-stralen diffractie patroon weergegeven van verse en verouderde (4 maand) bodemassen (Stämpfli, 1992). Uit analyse van dit patroon blijkt dat bepaalde mineralen gevormd worden tijdens het verouderen van bodemassen met name: $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips); $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ettringiet); $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$]. In bijkomend onderzoek werd eveneens een kleiachtige fase gedetecteerd bij het verouderen van de amorfe fase in bodemassen. Het is evident dat de vorming van nieuwe mineralen, gepaard gaande met veranderingen van de physico-chemische eigenschappen van het materiaal (pH, ZNV...) het uitlooggedrag kan beïnvloeden.



Figuur 2: X-stralen diffractie patroon van verse en verouderde bodemassen (Stämpfli et al., 1992).

Gezien de grote variatie in matrix kenmerken tussen verschillende materialen alsook door de onstabiele aard van sommige restproducten is voor afvalstoffen de uitloogbaarheid van contaminanten niet te voorspellen op basis van totaalconcentraties. Bijgevolg wordt binnen het onderzoeksdomein afvalstoffen reeds veelvuldig gebruik gemaakt van uitloogtesten om mogelijke milieu-impact te evalueren.

3.2.2 Bodem

In tegenstelling tot afvalstoffen, is de oorsprong van bodems minder divers. De meeste bodems ontstaan uit het verwerken van de aardkorst, een proces dat 100den tot 1000den jaren kan duren. Bodems worden omschreven als open, multicomponent biochemische systemen die bestaan uit zowel een vaste fase, een vloeistof fase en een gas fase. De vaste fase van de bodem (50 tot 75% van het bodemvolume) bestaat in vele bodems voor meer dan 90% uit anorganische componenten. Een uitzondering hierop vormen de organische bodems, waarin de vaste fase voor meer dan 50% uit organisch materiaal bestaat.

De meest voorkomende bodemmineralen zijn silicaten (kwarts, veldspaten, mica's, amfibolen, pyroxenen en olivijn) die gekend zijn als primaire mineralen omdat ze reeds aanwezig zijn in het moedergesteente waaruit bodems gevormd worden en zeer resistent zijn tegen vertering. Deze primaire mineralen zijn vooral aanwezig in zandige bodems.

Daarnaast komen in bodems ook secundaire mineralen voor. Deze mineralen worden niet teruggevonden in het oorspronkelijke moedergesteente, maar worden gevormd tijdens het verteringsproces. Deze secundaire mineralen komen in de bodem vaak voor als colloïdale anorganische partikels. Secundaire silicaatmineralen zijn vooral kleien (kaolinit, smectiet, vermiculiet en chloriet). Andere secundaire mineralen zijn ijzer-, aluminium-, en mangaanoxiden (gibsiet, goethiet, hematiet, ferrihydriet, birnesiet) en calciumcarbonaat en calciumsulfaat (calciet en gips). De intensiteit van vertering en de aard van de primaire mineralen

aanwezig in het moedergesteente bepalen het bodemtype en de karakteristieken van de bodem die gevormd wordt.

Organische stof aanwezig in de bodem heeft een zeer complexe chemische structuur. Het is vooral aanwezig in de bovenste bodemhorizont en bestaat voornamelijk uit plantenresten en organismen. Organisch materiaal is van cruciaal belang voor de bodemstructuur (porositeit, waterhoudende capaciteit, aggregaatvorming,..). Het komt vaak voor als coatings op mineralen en hoewel het vaak slechts een kleine fractie van de vaste fase uitmaakt, heeft organisch materiaal een belangrijke invloed op de interactie tussen de bodemmatrix en de contaminaten.

Een representatieve chemische samenstelling van de bodem wordt gegeven in Tabel 3.

Element	Concentratie in lithosfeer (mg kg ⁻¹)	Gemiddelde concentratie in bodem (mg/kg ⁻¹)
Ag	0.007	0.005
Al	81000	71000
As	5	5
Au	-	-
B	10	10
Ba	430	430
Be	2.8	6
Br	2.5	5
C	950	20000
Ca	36000	13700
Cd	0.2	0.06
Cl	500	100
Co	40	8
Cr	200	100
Cs	3.2	6
Cu	70	30
F	625	200
Fe	51000	38000
Ga	15	14
Ge	7	1
Hg	0.1	0.03
I	0.3	5
K	26000	8300
La	18	30
Li	65	20
Mg	21000	5000
Mn	900	600
Mo	2.3	2.0
N	-	1400
Na	28000	6300
Ni	100	40
O	465000	490000
P	1200	600
Pb	16	10
Rb	280	10
S	600	700
Sc	5	7

Sb	-	-
Se	0.09	0.3
Si	276000	320000
Sn	40	10
Sr	150	200
Ti	6000	4000
V	150	100
Y	-	50
Zn	80	50
Zr	220	300

Tabel 3: Chemische samenstelling lithosfeer en bodem (Lindsay, 1979)

In niet-verontreinigde bodems komen spoorelementen vaak voor als relatief immobiele elementen in silicaat en primaire mineralen. Tijdens het verweringsproces worden deze elementen geleidelijk gemobiliseerd en beschikbaar gemaakt voor plantopname en transport naar grondwater. In verontreinigde bodems worden metalen vooral in niet-silicaat vormen gebonden en dragen zo bij tot de potentieel beschikbare "pool" van metalen. De meest relevante spoorelementen zijn: boor, vanadium, titanium, cadmium, chroom, kobalt, nikkel, koper, zink, molybdeen, arseen, seleen en lood.

Belangrijk is echter dat metalen zich in verschillende fasen van de bodemmatrix zullen bevinden afhankelijk van of de metalen reeds als spoorelement in het moedermateriaal aanwezig waren (natuurlijke aanrijking van de bodem) of als contaminant in de bodem terecht komen (verontreinigde bodems). Dit kan resulteren in een verschil in uitloogbaarheid tussen verontreinigde bodems en bodems die van nature aangereikt zijn met spoorelementen.

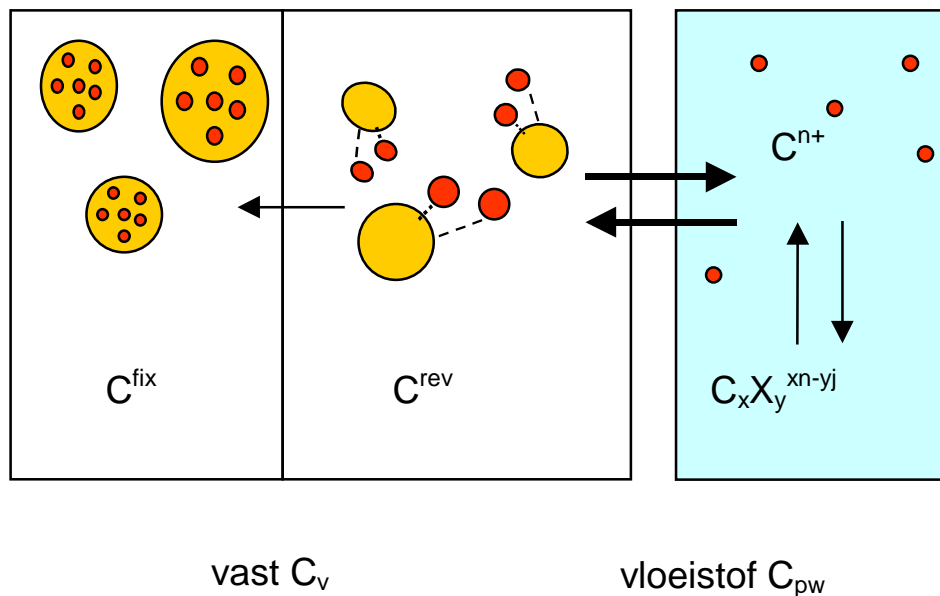
Hoewel de oorsprong en samenstelling van verschillende bodemtypes minder varieert dan deze van verschillende afvalstoffen kunnen er toch belangrijke verschillen voorkomen naargelang bodemklasse of bodemtype. Zo zal de mineralogie van een zandbodem sterk verschillen van deze van een leembodem of kleibodem. Het voordeel binnen het onderzoeksdomein bodem is dat op basis van enkele eenvoudig meetbare eigenschappen (vb. textuur, kleur, pH,...) reeds een voorspelling kan worden gedaan van hoe een contaminant met de bodem zal interageren, waarbij deze voorspelling bruikbaar is voor verschillende bodemtypes. Een goede illustratie hiervan is dat voor verontreinigde bodems de verdelingsfactoren (K_d) van zware metalen relatief goed ($R^2 > 75$) beschreven kunnen worden op basis van bodemkenmerken (Smolders et al., 2000) (Tabel 4). Deze correlatie lijkt laag in vergelijking met de correlatie gehanteerd voor analytische testen (goede correlatie $R^2 > 95$). Daar bodem echter een levende matrix is, kan men grotere variatie (lagere correlatiecoëfficiënten) verwachten.

Metaal	K_d	Correlatie	Observaties	Bron	Opmerking
As	$\text{Log } K_d = 1.68 + 1.26 \log(\% \text{klei})$	$R^2 = 0.49$	13	Smolders et al. (2000)	Rechtsreekse correlatie tussen totaalconcentratie en poriewaterconcentratie is lager dan correlatie tussen klei en K_d ($R^2 = 0.15$)
Cd	$\text{Log } K_d = -0.19 + 0.46 \text{pH}$ $\text{Log } K_d = -0.13 + 0.43 \text{pH} + 0.26 \log(\text{CEC})$	$R^2 = 0.73$ $R^2 = 0.79$	23	Smolders et al. (2000)	Optioneel
Cr	$\text{Log } K_d = 2.25 + 0.28 \text{pH}$	$R^2 = 0.79$	5	Smolders et al. (2000); de Groot et al. (1998)	Cr(III) Gelijkaardige resultaten
Cu	$\text{Log } K_d = 1.34 + 0.85 \log(\% \text{C}) + 0.24 \text{pH}$	$R^2 = 0.81$	19	Smolders et al. (2000)	
Hg	5706 (mediaan)		4	Smolders et al. (2000)	Geen 'Vlaamse' relatie door beperkte dataset Weinig gegevens in literatuur
Pb	$\text{Log } K_d = 1.76 + 0.4 \text{pH}$ $\text{Log } K_d = -1.64 + 0.48 \text{pH} + \log(\text{Pb}_{\text{tot}})$	$R^2 = 0.92$ theoretisch	5	Smolders et al. (2000)	$\text{pH} < 5.5$ $\text{pH} > 5.5$ en $\log(\text{Pb})_{\text{tot}} > 3.4 - 0.08 \text{pH}$
Ni	$\text{Log } K_d = 1.31 + 0.25 \text{pH}$	$R^2 = 0.71$	44	De Groot et al. (1998) Janssen et al. (1996)	Geen 'Vlaamse' relatie door beperkte dataset
Zn	$\text{Log } K_d = -1.09 + 0.61 \text{pH}$	$R^2 = 0.75$	37	Smolders et al. (2000)	

Tabel 4: Relatie tussen de verdelingsfactoren voor metalen/metalloïden en de voornaamste bodemkenmerken voor Vlaamse bodems (Smolders et al., 2000).

3.3 Interacties van metalen met bodem/afvalstof

De mate waarin contaminanten aanwezig in een vast materiaal effectief worden vrijgegeven wordt bepaald door het externe milieu waarin dit materiaal zich bevindt (pH, redox condities, neerslag,...) alsook in grote mate door de wijze waarop een contaminant met de vaste matrix interageert. Om de interacties die kunnen optreden in een bodem schematisch weer te geven worden de bodemreacties vaak ingedeeld in operationeel gedefinieerde groepen (Figuur 3) (Smolders et al., 2000).



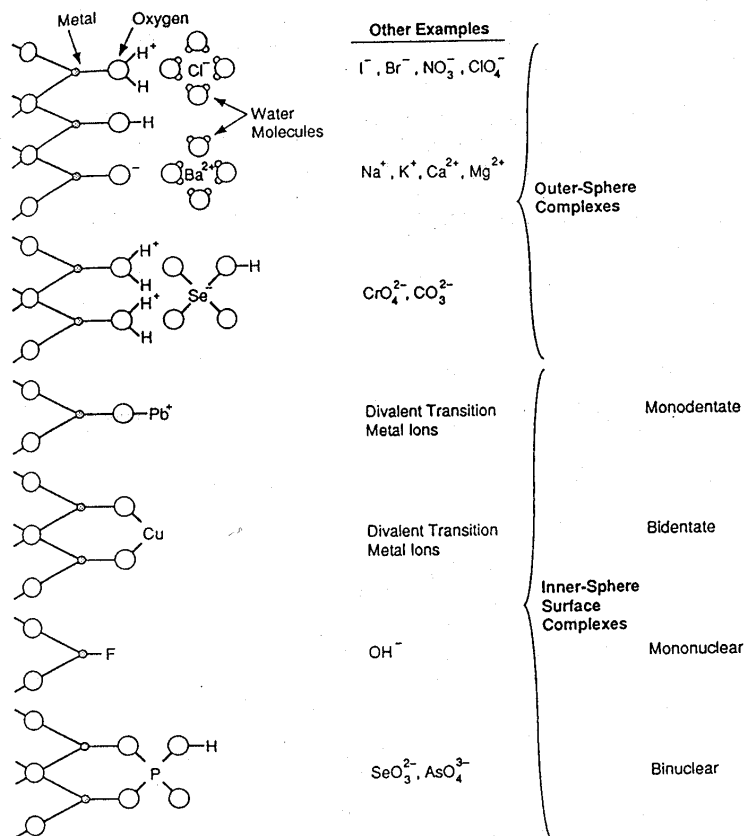
Figuur 3: Schematische weergave van de verdeling vast/vloeistof in de bodem. *M* is het metaal dat in de vaste fase ofwel reversiebel gebonden is ofwel gefixeerd is en in de oplossing als vrij metaal of als complex met ligand *X* aanwezig is (Smolders et al., 2000).

In deze voorstelling wordt verondersteld dat het ongecomplexeerde metaal C^{n+} gaat binden op de vaste fase. Een deel van het metaal zal reversiebel gebonden worden op de vaste fase (C^{rev}); een deel van het metaal zal geïmmobiliseerd worden op de vaste fase (C^{fix}). De reversiebel gebonden hoeveelheid buffert de chemische activiteit van het ongecomplexeerde metaal C^{n+} in de bodemoplossing. Wanneer deze activiteit daalt door uitloging zullen metalen van de vaste fase desorberen om deze daling tegen te werken (Smolders et al., 2000).

Om de mogelijke interacties tussen een contaminant en een materiaal te begrijpen is een minimaal inzicht noodzakelijk omtrent de mogelijke reacties. Voor uitloging van anorganische contaminanten zijn er 3 belangrijke processen: adsorptie/desorptie reacties (fysische en chemisch), complexatiereacties en oplossings/precipitatie reacties.

Sorptiereacties: men kan onderscheid maken tussen fysische en chemische reacties. Fysische sorptie reacties zijn in eerste instantie gebaseerd op elektrostatische interacties tussen de vaste matrix (mineralen, oxiden,...) en ionen in oplossing, waardoor zowel de lading van de vaste fase als de lading (speciatie) van de adsorberende ionen in oplossing een grote invloed hebben. De bindingen tussen de ionen en de vaste fase zijn louter elektrostatisch (outer-sfeer complex), waardoor deze ionen zeer gevoelig zullen zijn voor uitloging door het optreden van ionenuitwisselingsreacties. Bij chemische sorptie daarentegen worden sterke

covalente bindingen gevormd door het optreden van liganduitwisselingsreacties. Hierbij worden ionen zeer stevig gebonden met de vaste fase en zijn bijgevolg slechts in geringe mate beschikbaar voor uitlozing. Zowel de pH als de redoxcondities bepalen de ladingsdichtheid van mineralen (kleien, oxiden,...) en de speciatie van ionen in oplossing (vb. HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3 , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$,...). Bijgevolg is het evident dat zowel pH als redox een sterke invloed zullen hebben op fysische en chemische adsorptiereacties.



Figuur 4: Overzicht fysische en chemische sorptie processen (Hayes, 1987)

Complexatiereacties omvatten de associatie tussen metaalkationen en organische of anorganische liganden. Veel voorkomende anorganische liganden zijn (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , CN^- , etc...). Organische liganden zijn ondermeer opgeloste organische stof (eg. Afbraak organisch materiaal), organische zuren, etc... Door de vorming van specifieke complexen kan de concentratie aan contaminanten in de uitloegvloeistof veel hoger zijn dan de evenwichtsconcentratie bepaald door de minerale fasen van het systeem. De stabiliteit van het gevormde complex garandeert dat de gecomplexeerde contaminant niet beschikbaar is om deel te nemen in het vaste fase/vloeistof fase evenwicht. Bijgevolg zal de uitloegbaarheid hoger zijn dan deze voorspeld op basis van de minerale samenstelling van het materiaal. Ook complexatiereacties worden sterk beïnvloed door pH en redox.

Daarnaast zijn voor uitloging ook oplossings- en precipitatiereacties van belang. Deze reacties kunnen zowel plaatsvinden op korte termijn (oplossen en neerslaan van zouten) als op lange termijn (verwerking en herkristallisatie van mineralen). Deze reacties kunnen zich zowel voordoen op het oppervlak van vaste fasen als in de vloeibare fase. Het optreden van oplossings- en precipitatiereacties wordt in sterke mate bepaald door het oplosbaarheidproduct van voorkomende zouten en mineralen. Ook op deze reacties hebben externe milieucondities een sterke invloed.

De meest voorkomende interacties tussen contaminant en matrix verschillen enigszins naaregelang de aard van de matix (bodem versus afvalstof). In bodem domineren vooral sorptie- en complexatiereacties, waarbij oplossings- en precipitatiereacties slechts een rol spelen in sterk verontreinigde bodems. In afvalstoffen zij de voorkomende interacties veel diverser.

3.4 Interacties van organische verbindingen met bodem/afvalstof

Organische contaminanten reageren met de vaste bodemmatrix onder invloed van diverse krachten die afhangen van de samenstelling van de bodemmatrix (in hoofdzaak organische stof) en de eigenschappen van de contaminant. Krachten die spelen bij binding van organische verbindingen en bijgevolg uitloging in bodem zijn (Hasset en Banwart, 1989):

- coulombkrachten en electrostatische krachten: tussen polaire organische verbindingen en geladen oppervlakken (mineralen, organische stof); is pH afhankelijk
- ladingstransfer tussen organische verbindingen en organische stof: van belang bij binding van alkanen, alkenen, alkynen en aromaten aan organische stof in de bodem;
- waterstofbinding: waarbij een H-atoom gebonden is aan twee of meer andere atomen (geïnduceerde dipoolkrachten);
- ligand uitwisseling: waarbij de organische verbinding uitwisselt met een andere ligand die op de bodemmatrix gebonden is; meer van belang voor polaire organische verbindingen;
- chemisorptie: waarbij een covalente binding wordt gevormd tussen de organische molecule en de atomen die het bodemoppervak vormen;
- hydrofobe sorptie: partitionering van niet-polaire organische verbindingen op hydrofobe oppervlakken in de bodem, hydrofobe oppervlakken zijn hoofdzakelijk organische stof, maar ook silicaatbruggen in minerale structuren; dit type sorptie wordt vaak gebruikt om partitie van apolaire organische verbindingen te verklaren en de relatie te leggen naar de octanol-water partitie (relatie tussen $\log K_{ow}$ en $\log K_{oc}$).

Belangrijk om hier te vermelden is dat de sorptie/desorptiereactie van organische verbindingen in de regel niet instantaan verloopt, maar dat verschillende fracties naast elkaar voorkomen, van reversiebel gebonden tot sterk immobiel. Dit heeft een belangrijke weerslag op de resultaten van een uitloogtest.

4 PARAMETERS DIE UITLOOGBAARHEID BEÏNVLOEDEN

Gezien de verscheidenheid van de matrices van vaste materialen alsook de diversiteit van mogelijke interacties tussen de verschillende componenten en de vaste matrix is uitloging een complex proces dat buiten specifieke matrixeigenschappen ook beïnvloed kan worden door een aantal externe factoren. In veldcondities zullen het klimaat en externe omgevingsfactoren (neerslag, temperatuur, pH,...) een belangrijke invloed hebben op de uitloogbaarheid. Bij simulatie van uitloging in het laboratorium zullen specifieke testcondities een belangrijke invloed hebben op de mate en de snelheid waarmee een component uitloopt. De factoren die het uitlooggedrag beïnvloeden zijn zowel fysisch, chemisch als biologisch van aard. (van der Sloot et al., 1997).

4.1 Fysische factoren

De fysische factoren die het uitlooggedrag beïnvloeden hebben vooral te maken met het contact tussen de uitloogvloeistof en de vaste fase.

4.1.1 Korrelgrootte en porositeit van het materiaal

Zowel het specifiek oppervlak van de partikels, als de gemiddelde korrelgrootte en de porositeit van het materiaal beïnvloeden het contactoppervlak van het materiaal waar uitloging tussen de vloeistof en het materiaal kan plaatsvinden. Hoe groter het contactoppervlak per massa of volume eenheid materiaal, hoe sneller het uitloogproces verloopt. Bijgevolg zal men in vele uitloogtesten het materiaal verkleinen om de contactperiode, noodzakelijk voor het bereiken van een "steady-state" uitloogevenwicht, te verminderen.

4.1.2 Percolatiesnelheid en contactperiode

In veldcondities wordt de stroming van een vloeistof doorheen de bodem of restproduct grotendeels bepaald door de zwaartekracht. Materialen met een lage permeabiliteit en porositeit zorgen voor een lage infiltratiesnelheid. Gesolidificeerde materialen zijn vaak impermeabel, waardoor vloeistof langsheen het materiaal wordt gestuurd en uitloging gecontroleerd wordt door andere processen dan bij percolatie (diffusie i.p.v. oplossing/desorptie/complexatie). De mate waarin vloeistof doorheen een materiaal percoleert wordt ook bepaald door het verschil in permeabiliteit tussen een vaste matrix en zijn omgeving. Zo kan een fijn korrelig materiaal (vb. klei) dat ingesloten wordt door een grofkorrelig materiaal zich gedragen als een monoliet, hoewel het in een andere omgeving gewoon zou percoleren.

In labcondities wordt de uitloogbaarheid bepaald aan de hand van gestandaardiseerde uitloogtesten, waarbij meestal gestreefd wordt om evenwichtscondities te benaderen. Dit impliceert dat de contacttijd tussen materiaal en uitloogvloeistof in de test lang genoeg is om een "evenwichtssituatie" te bereiken. Daar de reacties tussen metalen en afvalstof/bodem vaak gekenmerkt worden door een snelle kinetiek; worden veelal evenwichtscondities bereikt in enkele dagen.

De uitloging van organische contaminanten wordt sterk bepaald door de massatransfer tussen de transportkanalen waar het water stroomt en de sorptieplaatsen waarop de contaminant bindt. De massatransfer (sorptie en/of diffusiereactie) verloopt volgens een bepaalde kinetiek. Dit zorgt ervoor dat, indien de contacttijd tussen de uitloogvloeistof en de matrix kort is in vergelijking met de

tijd waarover sorptie/diffusie plaatsgrijpt (bv. wanneer water snel stroomt door de matrix), geen evenwicht bereikt wordt en een lage concentratie in het percolaat wordt gemeten. Kennis van de kinetiek van het sorptie/diffusieproces is dus belangrijk voor de interpretatie en design van een uitloogtest voor organische contaminanten.

4.1.3 Schudintensiteit en manier van mengen

In uitloogtesten wordt voornamelijk de transfer van contaminanten van een vaste fase naar een vloeistof bestudeerd. Bijgevolg is het belangrijk dat men alle condities in rekening brengt die massaoverdracht tussen twee fasen kunnen beïnvloeden. Wanneer uitloogbaarheid bepaald wordt aan de hand van “batchuitloogtesten” is de mengintensiteit en manier waarop men mengt (over kop menger, magnetische roerstaaf,...) van belang. Batch systemen waarbij partikels in suspensie blijven tijdens het uitvoeren van de test resulteren in een zeer hoge graad van menging en massatransfer.

4.1.4 Verzadigingsgraad van het materiaal

Bij het uitvoeren van uitloogtesten wordt het materiaal vaak verzadigd (steeds bij batchtesten en soms ook bij kolomuitloogtesten). Dit om voldoende eluaat te bekomen voor chemische analyses. Een belangrijk aspect is echter dat de L/S ratio (vloeistof/vaste stof ratio of de volume vloeistof die doorheen een bepaalde hoeveelheid materiaal stroomt) in het veld vaak veel lager ligt dan in de meeste laboratorium gebaseerde uitloogtesten. Deze verschillen in verzadigingsgraad van het materiaal kunnen leiden tot veranderingen in pH- en redox-condities. In onverzadigde omstandigheden kan men een lagere pH en redoxpotentiaal verwachten door neutralisatie door CO₂ en oxidatie door O₂. Hierdoor kunnen verschillen ontstaan tussen de concentratie in het poriewater in veldcondities en de concentratie die wordt waargenomen in batch- of kolomuitloogtesten.

4.1.5 Vloeistof/vaste stof ratio (L/S)

De gebruikte vloeistof/vaste stof ratio (L/S) in een uitloogtest kan eveneens een invloed hebben op de uitloogbaarheid (bepaald als de concentratie van een contaminant in de uitloogvloeistof). Bepaalde matrices hebben het vermogen om de metaalconcentratie in oplossing te bufferen, waardoor deze relatief constant blijft bij variërende L/S ratio's. Dit is vooral voor metalen waar de uitloogbaarheid gelimiteerd wordt door de oplosbaarheid. Voor contaminaten die in de vaste matrix aanwezig zijn als goed oplosbare zouten, is de concentratie in oplossing veelal omgekeerd evenredig met de L/S verhouding. Bijgevolg is de relatie tussen de L/S ratio en de uitloogconcentratie vrij complex en verschillend naargelang de contaminant en de matrix die men beschouwt. Hierdoor kan men uitloogconcentraties bij een hoge L/S ratio niet zomaar extrapoleren naar uitloogconcentraties bij lagere L/S ratio's. In veldomstandigheden zal uitloging meestal plaatsvinden bij lage L/S verhoudingen (< 1), hoewel in uitloogtesten veelal hogere L/S verhoudingen worden gebruikt (2 tot 10). Bij het extrapoleren en interpreteren van resultaten bekomen met verschillende uitloogtesten wordt de impact van de gebruikte L/S verhouding vaak over het hoofd gezien.

4.1.6 Temperatuur

De temperatuur beïnvloedt eveneens de resultaten van uitloogtesten. Zowel de van 't Hoff relatie (van toepassing voor thermodynamische evenwichtsconstanten en oplosbaarheidsproducten) en de Arrhenius vergelijking (van toepassing voor kinetische processen zoals adsorptie en diffusie), duiden aan dat eigenschappen en mechanismen relevant voor het uitloogproces exponentieel variëren met de temperatuur. Op basis van praktische haalbaarheid worden de meeste uitloogtesten uitgevoerd bij kamertemperatuur.

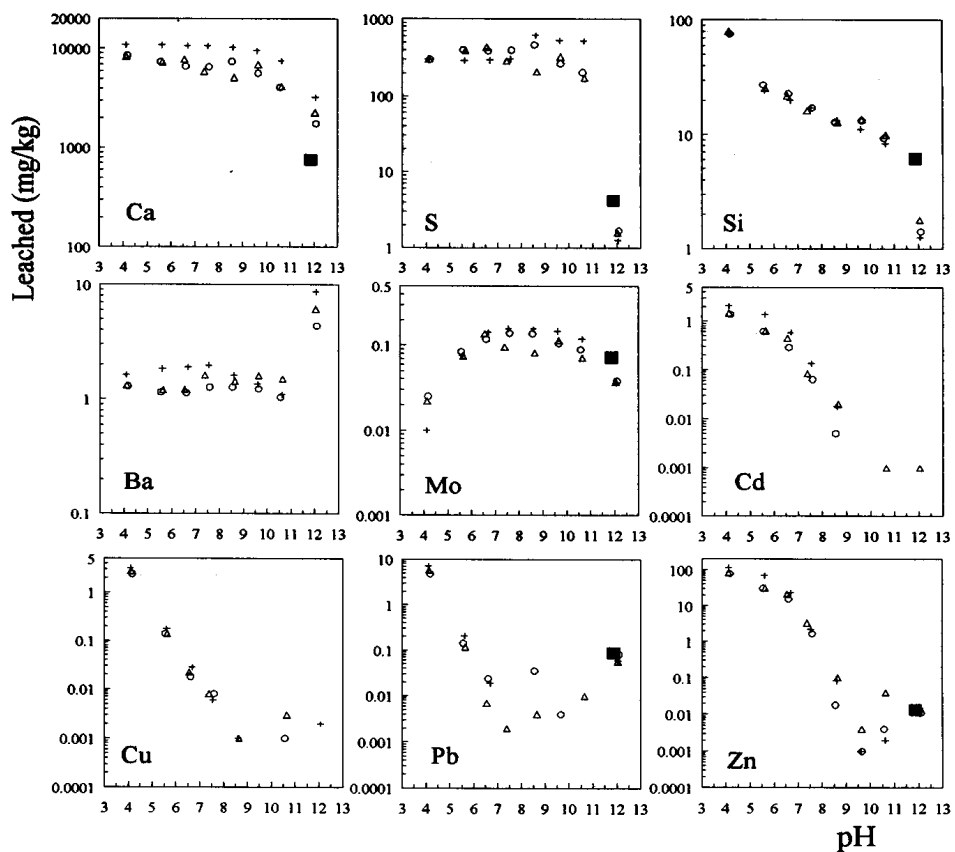
4.2 Chemische factoren

Chemische factoren die het uitlooggedrag beïnvloeden zijn vaak gerelateerd met fundamentele interacties tussen contaminanten en de matrix. Veelal hebben ze een rechtstreekse invloed op sorptie, precipitatie of complexatieprocessen.

4.2.1 pH en buffercapaciteit

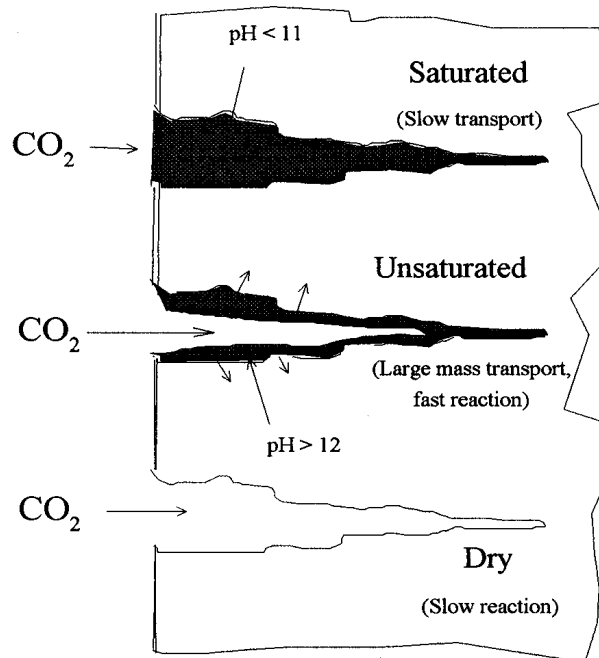
Vele metalen vertonen een verhoogde mobiliteit bij zowel lage als hoge pH-waarden (vb. lood, zink). Andere ionen vertonen een maximale mobiliteit bij neutrale pH-waarden (vb. oxyanionen als vanadaat, molybdaat) en voor sommige ionen is de mobiliteit onafhankelijk van de pH (natrium, chloride). In Figuur 5 worden enkele typische voorbeelden weergegeven van pH-afhankelijk uitlooggedrag in cement-gestabiliseerde AVI-vliegassen (van der Sloot, 1997).

De evenwichts pH-waarde van een uitloog/extractie systeem kan zowel beïnvloed worden door de samenstelling/mineralogie van het materiaal [vb. $\text{Ca}(\text{OH})_2$] als de pH-waarde van de uitloogvloeistof. De mate waarin de vaste matrix versus de uitloogvloeistof de pH bepalen wordt bepaald door het bufferend vermogen van de vaste en vloeistof fase. De buffercapaciteit is het vermogen van een materiaal of een vloeistof om veranderingen in pH tegen te gaan bij toevoeging van een bepaalde hoeveelheid zuur of base. Bij basische materialen met een groot bufferend vermogen moet men zeer veel zuur toevoegen om een daling in de pH teweeg te brengen. Zo ook moet men aan oplossingen met een hoge alkaliniteit veel zuur toevoegen om de pH te veranderen. Het bufferend vermogen van een materiaal bepaald in feite de pH van het materiaal op lange termijn. Hierdoor zijn zowel de pH als het bufferend vermogen van een materiaal en de uitloogvloeistof cruciale parameters bij het evalueren van uitloogbaarheid.



Figuur 5: Uitloogdynamiek voor gestabiliseerd afvalstof in functie van pH (van der Sloot, 1997)

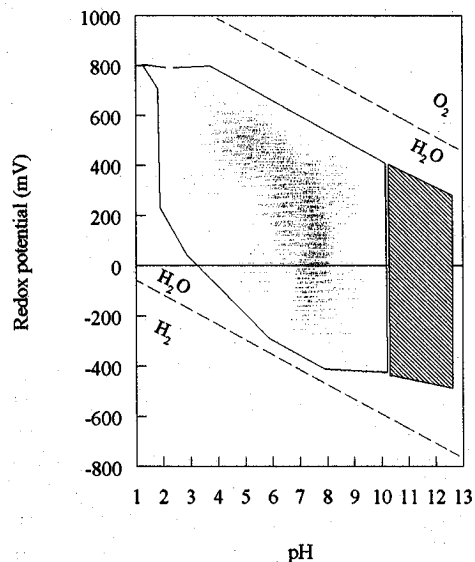
De pH-waarde van een uitloog/extractie systemen kan verschillen naargelang het blootgesteld of afgesloten wordt van de atmosfeer. De CO₂ aanwezig in de atmosfeer kan verzuring van het materiaal of het eluaat teweeg brengen [CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻]. Dit is vooral belangrijk voor uitloogtesten waarbij langdurige blootstelling aan de atmosfeer plaatsvindt (kolomtesten, lysimeterstudies, ...). Door de mogelijke carbonatatie van alkalische materialen (pH 9-13) moet bij extrapolatie van uitloogresultaten naar langere termijn steeds rekening gehouden worden met mogelijke neutralisatiereacties. De verzadigingsgraad van het materiaal is hierbij zeer belangrijk voor het inschatten van de carbonatatiesnelheid (Figuur 6). Wanneer poriën slechts gedeeltelijk gevuld zijn met water zal de carbonatatiesnelheid veel sneller zijn dan voor een volledig verzadigd materiaal. De diffusie van CO₂ is immers 10 000 keer hoger in lucht dan in water. Anderzijds zal carbonatatie quasi niet optreden in droge materialen, daar een minimale hoeveelheid H₂O noodzakelijk is voor de neutralisatiereactie.



Figuur 6: Invloed van bevochtiging op de carbonatatiesnelheid van een poreus materiaal (van der Sloot et al., 1997)

4.2.2 Oxidatie-reductie potentiaal

De redoxpotentiaal van een uitloog/extractie systeem beïnvloedt eveneens in sterke mate het uitloogproces. Enerzijds kan de afwezigheid van O₂, leiden tot de formatie van verschillende chemische fasen met sterk verschillende oplosbaarheid in vergelijking tot de fasen die gevormd worden onder oxiderende omstandigheden. De vorming van onoplosbare metaalsulfiden zijn hier een typisch voorbeeld van. Anderzijds kan een verschil in redoxpotentiaal ook een verandering van de speciatie en mobiliteit van de contaminant teweeg brengen. Vooral de speciatie van oxyanionen (vb. As, Cr, Mo, Sb,...) is zeer gevoelig voor veranderingen in redoxpotentiaal. De reducerende eigenschappen kunnen intrinsiek aanwezig zijn in het materiaal (vb. slakken en sedimenten) of kunnen opgelegd worden aan het materiaal door bijvoorbeeld bijmenging van organisch materiaal. In Figuur 7 wordt het Eh-pH diagram van natuurlijke aquatische systemen weergegeven.



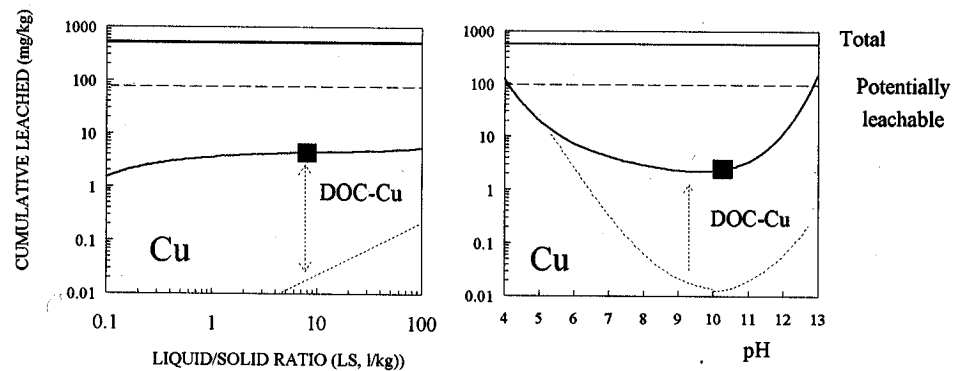
Figuur 7: Eh-pH diagram voor natuurlijke aquatische milieus. De gearceerde sectie is relevant voor afvalstoffen die gevormd werden bij hoge temperatuurprocessen (van der Sloot et al., 1997)

4.2.3 Aanwezigheid van complexerende liganden

Door de aanwezigheid van complexerende liganden kan de concentratie van bepaalde componenten in het eluaat veel hoger zijn dan de evenwichtsconcentratie op basis van de minerale fasen aanwezig in het systeem. Een voorbeeld hiervan is de mobilisatie van Cd door de vorming van mobiele anionische CdCl₄²⁻ complexen. De stabiliteit van de gevormde complexen zorgt ervoor dat het gecomplexeerde metaal niet beschikbaar is om deel te nemen aan het oplossings/precipitatie of adsorptie/desorptie evenwicht met de vaste matrix. Wanneer het gaat om oplosbare complexen moet er rekening worden gehouden dat deze complexen getransporteerd kunnen worden naar het grondwater. Anderzijds kunnen deze complexerende liganden uit de matrix logen voor zij actief worden. Een voorbeeld hiervan is de complexatie van cadmium met chloriden die slechts in beperkte mate optreedt bij hoge pH-waarden. In alkalische materialen zullen chloriden dan ook uitlogen voor de pH-waarde van het materiaal daalt tot een niveau waar chloride-complexatie belangrijk wordt. Bij het gebruik van eenvoudige éénstaps batchuitloogtesten worden deze achtereenvolgende processen vaak niet in rekening gebracht.

Complexatie van metalen met opgeloste organische koolstof treedt op in een groot aantal minerale matrices. De rol van Cu complexatie in AVI-bodemassen wordt weergegeven in Figuur 8. De figuur toont een verhoogde uitloging van Cu uit bodemassen door de aanwezigheid van organische stof dan verwacht op basis van de oplosbaarheid van Cu in afwezigheid van organische stof. Opgeloste organische stof kan zowel ontstaan door biologische als chemische degradatie van het materiaal. Een voorbeeld van chemische degradatie is de vorming van opgeloste organische koolstof uit een materiaal rijk aan organisch materiaal onder alkalische omstandigheden.

De uitloging van organische contaminanten wordt tevens beïnvloed door de mobilisatie via opgeloste organische koolstof (DOC) of colloïden. DOC- of colloïd-gemedieerd transport kan leiden tot een versnelde uitloging van organische contaminanten.



Figuur 8: Uitloogbaarheid van Cu uit AVI-bodemassen gecontroleerd door de vorming van Cu-DOC complexen. De rechte volle lijn illustreert de totale Cu concentratie; de rechte stippellijn reflecteert de maximale beschikbaarheid, de curve met de vierkant illustreert de actuele uitloogbaarheid en de curve in stippellijn de uitloogbaarheid van anorganische Cu (van der Sloot et al., 1997)

4.2.4 Aanwezigheid van zouten (aard – ionische sterkte)

De aanwezigheid van kationen (Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , ...) en anionen (PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , ...) in de uitloogvloeistof kan eveneens een belangrijke invloed hebben op de uitloogbaarheid van metalen en metalloïden. Zo kunnen bepaalde kationen (vb. Ca^{2+}) en anionen (vb. PO_4^{3-}) in competitie treden met metalen of metalloïden voor gemeenschappelijke bindingsplaatsen. Hierdoor kan men verwachten dat indien 2-waardige metalen (vb. Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , ...) voornamelijk gebonden zijn op de vaste bodemfase via sorptiereacties, de desorptie hoger zal zijn in een Ca^{2+} -oplossing dan in een K^+ -oplossing. Indien het benaderen van de poriewaterconcentratie het objectief is van de uitloogtest; is het daarom belangrijk dat de samenstelling van de uitloogvloeistof deze van het poriewater benadert. Daar afvalstof zeer heterogeen is qua samenstelling (zie paragraaf 3.2.1) wordt binnen het domein afvalstof veelal water als uitloogvloeistof gebruikt. Voor vele bodems is CaCl_2 echter één van de dominerende kationen in de bodemoplossing (zie Tabel 5); waardoor binnen het domein bodem veelal CaCl_2 als uitloogvloeistof wordt gebruikt.

De ionische sterkte van de uitloogvloeistof kan eveneens de oplosbaarheid en het uitlooggedrag beïnvloeden. Ionische sterkte van een oplossing wordt bepaald door de molariteit van de ionen in oplossingen en de lading van deze ionen. De ionische sterkte heeft zowel een invloed op de reactieconstanten als de oplosbaarheid van de ionen, waarbij de oplosbaarheid meestal verhoogt bij toenemende ionische sterkte (Lowenbach, 1978). Gezien de complexiteit van de interacties tussen

contaminanten en een vaste matrix (bodem of afvalstof) kan men verwachten dat het effect van ionische sterkte op de uitloogbaarheid niet voor alle materialen en contaminaten hetzelfde zal zijn. Zo bleek dat in bodems met een netto negatieve oppervlaktelading (meeste Vlaamse bodems) de uitloogbaarheid van de mobiele componenten (Cd, Co, Ni, Zn,..) sterk toenam bij toenemende ionische sterkte (Gryschko et al., 2004). De invloed van ionische sterkte op de minder mobiele elementen (Cu, Pb, Hg) was minder éénduidig, daar het uitloggedrag van deze elementen voornamelijk bepaald werd door de vorming van metaal-organo complexen. In bodems met een netto positieve lading daarentegen, nam de uitloogbaarheid van anionen en de adsorptie van kationen toe bij stijgende ionische sterkte van de uitloogvloeistof (Barrow, 1987). Bijgevolg kan men verwachten dat de invloed van de ionische sterkte van de uitloogvloeistof verschillend is voor metalloïden (As, Se, Sb, Mo, Cr,...) die zich gedragen als anionen dan voor metalen die zich gedragen als kationen.

Staal	Ca	Mg	K	Al	Si	Cl	NO ₃	SO ₄
Verzadigde extracten van 68 bodem stalen uit Californië (Bradford et al., 1971)	1.6	0.5	-	< 0.01	0.16	-	-	0.63
Lysimeter en "ceramic cups" stalen van bodems uit Wales (pH 4.0 – 4.7) (Hornung et al., 1986)	0.01	0.02	-	0.006	0.02	-	-	0.04
Verzadigde extracten van klei bodems bij pH 3.9 (Bradford et al., 1971)	25	-	-	0.08	13	-	-	-
Verzadigde extracten van klei bodems bij pH 7.6 (Bradford et al., 1971)	3	-	-	< 0.02	0.2	-	-	-
Bodemoplossing "displaced" (Geering en Hodgson, 1969)	5	2	-	-	-	-	-	-
Bodemoplossing "displaced" A-horizont typic paleudult (niet gecultiveerd) (Qian en Wolt, 1990)	1.7	0.5	0.17	0.14	0.12	0.3	4,0	0.6
Bodemoplossing "displaced" B-horizont typic paleudult (niet gecultiveerd) (Qian en Wolt, 1990)	0.3	0.07	0.06	0.06	0.12	0.17	0.4	0.18
Bodemoplossing "displaced" A-horizont humic hapludults (gecultiveerd) (Qian en Wolt, 1990)	1.7	0.4	0.17	0.19	0.14	0.13	4.7	0.1
Bodemoplossing "displaced" B-horizont humic hapludult (gecultiveerd) (Qian en Wolt, 1990)	0.79	0.12	0.06	0.02	0.09	0.43	1.5	0.06
Bodemoplossing zandbodem uit Achel (pH 4.9) (Quaghebeur en Smolders, 1999)	2.1	0.93	0.14	-	-	0.21	6.23	0.18
Bodemoplossing zandbodem uit Bochelt (pH 5.6) (Quaghebeur en Smolders, 1999)	1.16	1.65	0.35	-	-	0.16	5.74	0.25
Bodemoplossing zandbodem uit Lommel (pH 4.8) (Quaghebeur en Smolders, 1999)	1.98	0.63	0.15	-	-	0.26	5.90	0.10

Tabel 5: Typische samenstelling bodemoplossing (mM)

Fysisch	Chemisch	Biologisch
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Korrelgrootte en porositeit materiaal ▪ Percolatiesnelheid en contacttijd ▪ Schudintensiteit en manier van mengen ▪ Verzadigingsgraad materiaal ▪ L/S ratio ▪ Temperatuur 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH en buffercapaciteit ▪ Oxidatie-reductiepotentiaal ▪ Complexerende liganden ▪ Samenstelling uitloogvloeistof 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ beïnvloedt zowel fysische als chemische factoren

Tabel 6: Overzichtstabel van fysische, chemische en biologische factoren die een invloed hebben op de uitloogbaarheid

5 HET BEPALEN VAN UITLOOGBAARHEID

5.1 Conceptmatige beschrijving van uitloogtesten

In het algemeen kan een uitloogtest omschreven worden als een test waarin men massatransfer van een vaste fase naar een vloeibare fase bestudeert. Echter afhankelijk van het beoogde doel en gebruik werden verschillende uitloogtesten ontwikkeld.

Het uitspoelen van metalen uit een bodem/afvalstof is een belangrijke weg waarlangs die elementen zich verspreiden (Smolders et al., 2000). Voor het inschatten van deze verspreiding is kennis van de uitloogbaarheid van een contaminant uit een specifiek materiaal van groot belang. In vaste materialen is de vrije poriewaterconcentratie van een contaminant in veldcondities een goede maat voor de uitloogbaarheid. Het bemonsteren van poriewater is echter vrij tijdrovend en niet geschikt voor routinematige bepalingen. Daarom wordt vaak gezocht naar alternatieve extractieprocedures of uitloogtesten om de metaalmobiliteit in te schatten (Smolders et al., 2000).

Vele uitloogtesten werden dan ook oorspronkelijk ontwikkeld om de samenstelling van het poriewater van een materiaal te simuleren onder specifieke condities. Bijgevolg zijn bepaalde uitloogtesten veelal geschikt voor één specifiek scenario en is het niet aan te raden de testen voor andere doeleinden te gebruiken. De TCLP-test werd bijvoorbeeld ontwikkeld om de uitloogbaarheid te bepalen van afvalstoffen die gestort worden samen met huishoudelijk afvalstof. Het is evident dat deze test minder geschikt is voor het evalueren van de uitloogbaarheid van verontreinigde bodem.

Andere uitloogtesten werden echter specifiek ontwikkeld om het uitlooggedrag van een materiaal te karakteriseren. Deze testen zijn veelal niet gebonden aan een bepaald scenario. Zo werd de prEN14429 ontwikkeld om het pH-afhankelijk uitlooggedrag van een materiaal te bepalen.

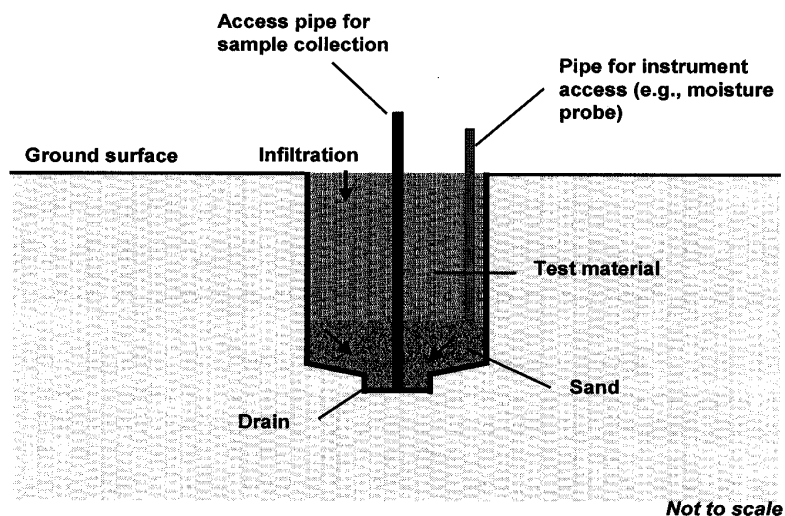
Hoewel er zeer veel verschillende uitloogtesten beschikbaar zijn, kunnen deze testen ingedeeld worden in een aantal groepen naargelang het beoogde doel van de test (Tabel 7):

▪ Lysimeterstudies
▪ Testen voor het bemonsteren van "in-situ" poriënwater
▪ Labotesten voor het simuleren van de poriewaterconcentratie
a. Dynamische uitloogtesten
-Kolomtesten
-Multiple batch procedures
b. Eénstaps batchuitloogtesten
-Met pH controle
-Zonder pH controle
-Met complexatie door organische liganden
-K _d -bepaling
▪ Specifieke labo-uitloogtesten

Tabel 7: Overzichtstabel van beschikbare methodieken voor het bepalen van de uitloogbaarheid

5.1.1 Lysimeterstudies

Om het uitlooggedrag in veldcondities te simuleren wordt vaak gebruik gemaakt van lysimeterstudies. Een veldlysimeter is een container gevuld met het beschouwde materiaal, die veelal geïnstalleerd wordt in de onverzadigde zone voor het meten van percolatie, uitloging en evapotranspiratie. Een lysimeter opstelling kan sterk variëren in grootte en kan zowel in het veld (in natuurlijke omgeving) als in een gecontroleerde laboratorium omgeving opgesteld worden (Figuur 9). Lysimeteropstellingen worden veelal gebruikt voor langetermijn experimenten en zijn vrij arbeidsintensief. Veldlysimeterstudies benaderen in sterke mate de natuurlijke omgevingcondities, waardoor resultaten bekomen in lysimeterstudies vaak als referentie gebruikt worden voor het toetsen van de bruikbaarheid van een welbepaalde “eenvoudigere uitloogtest”.

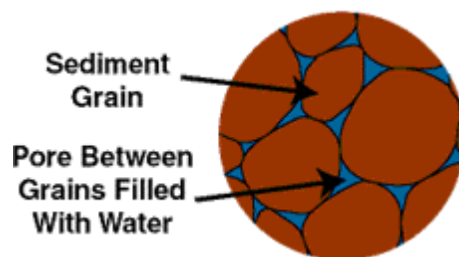


Figuur 9: Schematische voorstelling van een veldlysimeter (Washington State Department of Ecology, 2003)

5.1.2 Bemonsteren “in situ” poriewater

Poriewater is het water dat zich bevindt in de ruimtes tussen fijnkorrelig materiaal van bodem, sediment of afvalstof. Poriewater wordt veelal bemonsterd via centrifugatie, filtratie na het verzadigen en equilibreren van het beschouwde materiaal (saturated paste) of via het gebruik van “in situ” probes. Bij het bemonsteren van poriewater wordt geen of slechts een kleine hoeveelheid vloeistof toegevoegd zodat de bemonsterde vloeistof qua samenstelling en concentratie sterk overeen zou moeten komen met wat men kan verwachten in

veldomstandigheden. Poriewater kan zowel in veldomstandigheden (“in situ” probes) als in lab omstandigheden (centrifugatie, saturated paste) bemonsterd worden. Het bemonsteren van poriewater is niet echt geschikt voor routinematig gebruik, daar het vrij arbeidsintensief is en soms moeilijk om voldoende poriewater te bemonsteren, zeker bij grofkorrelige materialen. Daar in veldsituaties voornamelijk het vrije poriewater uitloopt naar diepere lagen wordt de poriewaterconcentratie beschouwd als een goede maat voor de uitloogbaarheid. Indien geen lysimeterresultaten beschikbaar zijn, wordt bijgevolg vaak de poriewaterconcentratie gebruikt voor het toetsen van de bruikbaarheid van een bepaalde uitloogtest. De poriewaterconcentratie is echter veelal een momentopname en verondersteld evenwicht en stabiliteit van het beschouwde materiaal. Het verschaft bijgevolg geen informatie omtrent de uitloging in functie van de tijd.

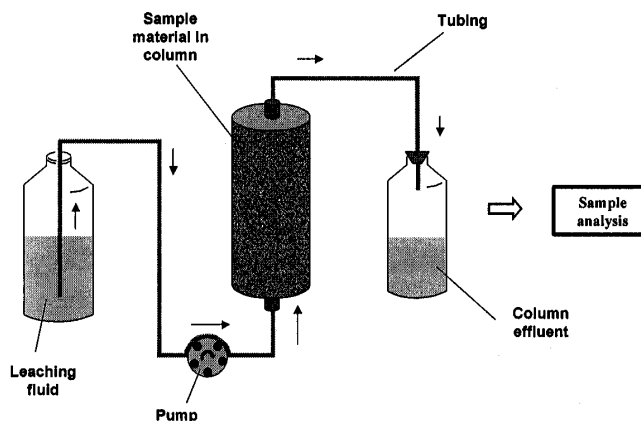


Figuur 10: Poriewater van granulair materiaal

5.1.3 Dynamische uitloogtesten

Onder dynamische uitloogtesten worden zowel de multiple-extractie als de percolatietesten geklasseerd. Bij deze testen wordt steeds uitloging in functie van de tijd geëvalueerd. Een bepaalde hoeveelheid materiaal wordt doorstroomd of gemengd met een bepaalde hoeveelheid vloeistof die periodiek of continu vernieuwd wordt. De testen worden veelal uitgevoerd over relatief langere perioden (dagen tot maanden) in vergelijking met de batchuitloogtesten. Een voorbeeld van een dynamische uitloogtest is de kolomtest (CMA/2/II/A.9.1, de bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef). De resultaten van dynamische uitloogtesten worden zowel gebruikt voor het simuleren van specifieke veld uitloogscenario's als het karakteriseren van een specifiek materiaal.

Column Leaching Procedure

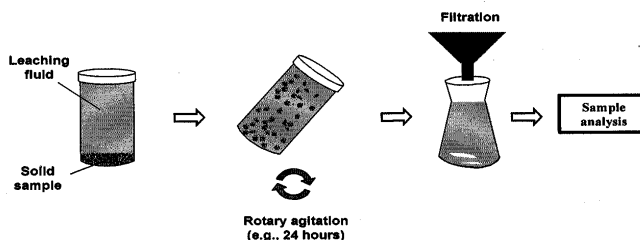


Figuur11: Schematische voorstelling van dynamische percolatietest (Washington State Department of Ecology, 2003)

5.1.4 Batchuitloogtesten

Bij batch extractietesten wordt het materiaal gemengd met een welbepaalde hoeveelheid uitloogvloeistof waarbij de uitloogvloeistof niet vernieuwd wordt gedurende de uitvoering van de test. De test wordt veelal uitgevoerd over een beperkte tijdsperiode (uren tot dagen) met als doel evenwichtscondities te bereiken. Het mengen wordt gevolgd door filtratie en analyse van het gefiltreerde eluaat. De meeste batchuitloogtesten werden ontwikkeld voor het simuleren van een welbepaald scenario. Hierbij worden de testparameters (keuze van de uitloogvloeistof, de pH, de korrelgrootte van het materiaal,...) gekozen in functie van het beoogde scenario. Een voorbeeld van een batchuitloogtest is de EN12457-2 (enkelvoudige schudproef).

Batch Leaching Procedure



Figuur 12: Schematisch voorstelling van een batchuitloogtest (Washington State Department of Ecology, 2003)

5.2 Beschikbare standaard uitloogtesten

Test omschrijving	Matrix	Doel	Norm	Land
Dynamische uitloogtesten				
Kolomproef met aangezuurd gedemineraliseerd water (pH = 4). L/S 0.1-10 Materiaal < 4 mm	Poeder en korrelvormige materialen (grond/ bouw materiaal/afvalstof)	Bepaling van het dynamisch (tijdsafhankelijk) uitlooggedrag van anorganische componenten in een materiaal onder praktijkomstandigheden	NEN 7343 CMA/2/II/A.9.1 (2001) NT ENVIR 002	Nederland België Finland
Kolomproef met gedemineraliseerd water. L/S 0.1-10 Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof	Bepalen van uitlooggedrag van anorganische componenten	prCEN/TS 14405:2003 NEN 7373 CMA/2/II/A.9.1 (2004) (ontwerp)	Europa Nederland België
Vereenvoudigde procedure voor de kolomproef met gedemineraliseerd water. L/S 10 Materiaal < 4 mm	Vaste grond- en steenachtige materialen	Bepaling van cumulatieve uitloging van anorganische componenten	NEN 7383 CMA/2/II/A.9.5 (2004)	Nederland België
Kolomproef met gedemineraliseerd water. L/S 0.1-10 Materiaal < 4 mm	Vaste grond- en steenachtige materialen	Bepalen van de uitloging van PAK, PCB, OCB en EOX, fenol en creosolen	NEN 7374: 2004 Ontw. nl	Nederland

Uitloging van vaste materialen met behulp van een kolomopstelling. L/S afhankelijk van porievolume Materiaal < 10 mm	Granulair afvalstof	Uitloogkarakteristieken van een materiaal onder testcondities. Geschikt voor anorganische en niet-vluchtige organische contaminanten.	ASTM-D4874-95 (2001)	VS
Cascadeproef met aangezuurd gedemineraliseerd water (pH = 4). L/S 20-100 (Elke stap 23h). Materiaal < 4 mm	Poeder en korrelvormige materialen	Bepalen van de uitloging van anorganische componenten	NEN 7349	Nederland
Multiple batch procedure met water of +/- 0.125 N azijnzuur (gebufferd op pH 5 door toevoeging van azijnzuur (0.5 N) indien mengsel pH >5). L/S 20-180 (Elke stap 24h). Materiaal < 9.5 mm	Vloeibaar, vast en multicomponent afvalstof	Uitloging van een afvalstof simuleren bij herhaaldelijke blootstelling aan zure regen in een slecht functionerende stortplaats. Niet geschikt voor vluchtige componenten.	USEPA Method 1320 (MEP)	VS
Kolomproef met 0.001 mol/l CaCl ₂ . L/S 0.1-10 Materiaal < 4 mm	Bodem	Bepalen van het uitloggedrag van organische (niet-vluchtige) en anorganische constituenten uit bodem	ISO/DIS 21268-3	Wereld
Batchuitloogtesten				
Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 2 (24h). Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof en slib	Controle test ter bepaling van de uitloging van anorganische componenten.	EN 12457-1	Europa

Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 10 (24h). Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof en slib	Controle test ter bepaling van de uitloging van anorganische componenten.	EN 12457-2 AFNOR X-31-210	Europa Frankrijk
Tweestapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 2 (6h) en L/S 8 (18h). Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof en slib	Controle test ter bepaling van de uitloging van anorganische componenten.	EN 12457-3 CMA/2/II/A.9.4 NT ENVIR 005	Europa België Finland
Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 10 (24h). Materiaal < 10 mm	Granulair afvalstof en slib	Controle test ter bepaling van de uitloging van anorganische componenten.	EN 12457-4 DIN 38414 S4 CMA/2/II/A.12	Europa Duitsland België
Eénstapsuitloogtest met water of +/- 0.125 N azijnzuur [gebufferd op pH 5 door toevoeging van azijnzuur (0.5 N) indien mengsel pH >5]. L/S 20 (24h). Materiaal < 9.5 mm	Vloeibaar, vast en multicomponent afvalstof	Simuleren van uitloogbaarheid van afvalstof bij toepassing in een stortplaats voor gemengd afvalstof. Niet geschikt voor vluchtige componenten.	USEPA Method 1310A (EP)	VS
Eénstapsuitloogtest met azijnzuur (0.1 N) [pH 2.88 (alkalisch afvalstof) of pH 4.93 (door toevoeging NaOH voor zuur en neutraal afvalstof)]. L/S 20 (18h) Materiaal < 9.5 mm	Vloeibaar, vast en multicomponent afvalstof	Simuleren van uitloogbaarheid van afvalstof bij toepassing in een stortplaats voor gemengd afvalstof (huishoudelijk afvalstof). Geschikt voor anorganische en organische (ook vluchtige) componenten. In feite verbetering van de EP test	USEPA Method 1311 (TCLP)	VS

Eénstapsuitloogtest met azijnzuur (0.1 N) [pH 2.88 (alkalisch afvalstof) of pH 4.93 (door toevoeging NaOH voor zuur en neutraal afvalstof)]. L/S 20 (18h) Geen korrelgrootte beperking.	Vast afvalstof, slib en geïmmobiliseerd afvalstof	Testen van de uitloogbaarheid van niet-vluchtige componenten uit afvalstof. De toevoeging van zuur via de uitloogvloeistof is representatief voor een gemengde stortplaats (huishoudelijk en industrieel afvalstof).	ASTM D5233-92	VS
Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water of aangezuurd water [toevoegen sulphuric/nitric acid (60/40) tot pH 4.2 of pH 5.0] L/S 20 (18h) Materiaal < 9.5 mm	Vloeistof, bodem en afvalstof	Simuleren van uitloogbaarheid van afvalstof onder invloed van zure regen.	USEPA Method 1312 (SPLP)	VS
Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water. L/S 20 (18h) Geen korrelgrootte beperking.	Vast afvalstof (uitgezonderd organisch, monolithisch en geïmmobiliseerd materiaal)	Testen van de uitloogbaarheid van anorganische componenten uit vast afvalstof onder test omstandigheden.	ASTM D3987-85	VS

Tweestapsuitloogtest met gedemineraliseerd waarbij mengsel gebufferd wordt op pH 7 (stap 1) en pH 4 (stap 2) door toevoeging HNO ₃ (1M). Indien de natuurlijke pH van het materiaal pH < 7 (stap 1) of pH < 4 (stap 2) wordt geen base toegevoegd. L/S 50, 3h (stap1) en 3h (stap 2) Materiaal < 125 µm.	Vaste grond, steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen	De bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten.	NEN 7341 CMA/2/II/A.9.3 NT ENVIR 003	Nederland België Finland
Eénstapsuitloogtest met 1M NH ₄ NO ₃ . L/S 2.5, 2h. Materiaal < 2mm	Bodem	Extractie van sporenelementen uit de bodem via een schudproef	DIN 19730	Duitsland
<i>Eénstapsuitloogtest met 0.01M CaCl₂. L/S en uitvoertijd te optimaliseren.</i>	<i>Bodem</i>	<i>Opstellen van adsorptie- en desorptie-isothermen</i>	<i>OECD richtlijn n°106 (geen standaard)</i>	
Eénstapsuitloogtest met 0.01 M CaCl ₂ L/S 10, 2 h. Scheiding door centrifugatie Materiaal < 2 mm	Bodem	Monstervoorbehandeling van grond. Extractie met een calciumchloride-oplossing (0.01 mol/l).	NEN 5704:1996	Nederland
<i>Eénstapsuitloogtest met water of 0.001 M CaCl₂ L/S 2, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>Het onderzoeken van de uitloogbaarheid van organische (niet-vluchtige) en anorganische componenten uit verontreinigde bodem</i>	<i>ISO-DIS 21268-1 (draft standaard)</i>	<i>Wereld</i>

<i>Eénstapsuitloogtest met 0.001 M CaCl₂ L/S 10, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>Het onderzoeken van de uitloogbaarheid van organische (niet- vluchtige) en anorganische componenten uit verontreinigde bodem</i>	<i>ISO-DIS 21268-2 (draft standaard)</i>	<i>Wereld</i>
0.1 M NaNO ₃	Bodem	Oplosbare zware metalen (Cu, Zn, Cd, Pb en Ni) voor ecotoxicologische en risico evaluaties.		Zwitserland
DTPA	Bodem		EN 14870	Europa

Tabel 8: Overzichtstabel van de beschikbare gestandaardiseerde dynamische en batchuitloogtesten voor anorganische parameters in bodem en afvalstof

6 HET GEBRUIK VAN UITLOOGTESTEN VOOR AFVALSTOF EN BODEM OP EUROPEES NIVEAU

6.1 Binnen het domein afvalstoffen

Daar de resultaten van uitloogtesten sterk afhankelijk zijn van de wijze waarop een test wordt uitgevoerd, is harmonisatie rond uitloogtesten opportuun. Daarom werd binnen het onderzoeksdomein 'afvalstoffen' op Europees niveau een netwerk opgericht (CEN TC/292) waar gewerkt wordt aan de standaardisatie van uitloogtesten voor afvalstof. Uitloogbaarheid is een ingewikkeld concept waarbij meerdere factoren het uitlooggedrag kunnen beïnvloeden (pH, redoxpotentiaal, L/S ratio, contacttijd, biologische activiteit,...). Bijgevolg zijn enkelvoudige uitloogtesten niet geschikt voor interpretatie en beleidsmatige beslissing indien deze testen niet in de juiste context geplaatst worden. Voor de karakterisering van afvalstof werden er daarom door dit netwerk 3 testniveau's gedefinieerd:

1. Basiskarakterisering: Dit niveau is bedoeld om zoveel mogelijk informatie in te winnen over de karakteristieke eigenschappen van de afvalstof aan de hand van genormaliseerde beproevingsmethoden, en om informatie te bekomen over het uitlooggedrag op korte en lange termijn. Er wordt ook naar mogelijke beïnvloedende factoren voor uitloging gekeken: pH, redox-omstandigheden, veroudering van materialen. In de basiskarakterisering worden de belangrijkste variabelen (kritische parameters) vastgesteld ter vereenvoudiging van de controletesten op niveau 2 en 3. De basiskarakterisering omvat ook steeds de beproevingsmethoden voor niveau 2 (indien verschillend van elkaar), zodat verhoudingen tussen basiskarakterisering en (vereenvoudigde) conformiteitstesten vastgesteld kunnen worden. Op het niveau basiskarakterisering situeren zich oa. de kolomproef (granulaire materialen; prCEN/TS 14405:2003), de diffusieproef (vormgegeven materialen), de pH-statische proef met continue zuur/base toevoeging (uitloging onder specifieke omstandigheden; EN14997).

2. Conformiteitstesten (of controletesten): Op dit niveau wordt via eenvoudige gestandaardiseerde beproevingsmethoden periodiek conformiteit met de regelgeving getest (bijv. vergunningsvoorwaarden of referentiecriteriën). De conformiteitstesten zijn gericht op de belangrijkste variabelen en het (uitloog)gedrag dat bij de basiskarakterisering werd vastgesteld. Voor granulaire materialen worden de Europese schudproeven EN12457, delen 1 t.e.m. 4 op dit niveau gesitueerd. Voor vormgegeven materialen werkt TC292 momenteel aan een verkorte uitloogproef.

3. Verificatie ter plaatse: Op dit niveau wordt gebruik gemaakt van snelle controlemethoden om na te gaan of een afvalstof dezelfde is als de stof waarop de controletest is uitgevoerd en die in de begeleidende documenten is beschreven.

6.2 Binnen het domein bodem

Ook binnen bodem is harmonisatie van testen en procedures voor het bepalen van de bodemkwaliteit opportuun. ISO is de wereldwijde federatie van nationale standaardisatie organisaties. Het ISO technisch comité 190 werkt specifiek rond standaardisering van methoden voor het bepalen van bodemkwaliteit. Momenteel zijn er 3 verschillende uitloogtesten voor bodem in ontwikkeling (ISO-DIS 21268-1; ISO-DIS 21268-2 en ISO-DIS 21268-3) (zie Tabel 8). Zoals bij afvalstof werden er binnen het domein bodem 3 verschillende testniveau's gedefinieerd voor het karakteriseren van bodemmateriaal: basiskarakterisering (1); conformiteitstesten

(2) en verificatie ter plaatse (3). Op Europees niveau werkt CEN/TC 345 eveneens aan standaardisering van Europese normen voor het evalueren van bodemkwaliteit. De werkgroep werkt echter nauw samen met ISO/TC 190 waardoor veelal de bestaande ISO normen worden overgenomen op Europees niveau.

De Europese commissie heeft vrij recent een mandaat gegeven aan CEN voor het ontwikkelen van standaards binnen het domein van slib, biologische afvalstof en bodem; met als objectief geharmoniseerde standaarden te ontwikkelen binnen deze 3 domeinen. Voorlopig wordt uitloogbaarheid niet geëvalueerd binnen het project HORIZONTAL daar niet voldoende financiële middelen beschikbaar zijn.

7 GEBRUIK VAN “UITLOOGBAARHEID” ALS EVALUATIEPARAMETER BINNEN DE VLAAMSE MILIEUWETGEVING

De kolomproef wordt opgelegd in het Vlaams reglement inzake voorkoming en beheer van afvalstoffen (VLAREA) hoofdstuk IV secundaire grondstoffen voor de toetsing van de uitloogbaarheid van NV-bouwstoffen. In de huidige versie van VLAREA wordt verwezen naar de analysemethode CMA2/II/A9.1 [Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA)] De kolomtest wordt eveneens vermeld als basiskarakteriseringstest in de Europese wetgeving rond aanvaardingscriteria van stortplaatsen. Daar deze Europese wetgeving dient omgezet te worden in Vlaamse wetgeving, zal naast de schudtest, de kolomtest vermeld worden in de VLAREM-regelgeving rond acceptatiecriteria voor stortplaatsen. Daartoe werd voor stortplaatsen een verkorte procedure van de kolomtest ontwikkeld [CMA/2/II/A.9.5].

Het hergebruik van uitgegraven bodem in of als bouwstof is beschreven in afdeling 4 van VLAREBO. Voor de voorwaarden voor het gebruik van uitgegraven bodem in of als bouwstof wordt verwezen naar VLAREA. In dit geval gelden dezelfde eisen inzake samenstelling en gebruik als voor het gebruik van afvalstoffen als secundaire grondstof in of als bouwstof, vermeld in VLAREA (artikel 4.2.2.1. - 4.2.2.3.). In de studie in het kader van hergebruik van uitgegraven bodem als bodem (code van goede praktijk voor het werken met uitgegraven bodem; VLAREBO) en risicobepaling van uitloging uit verontreinigde bodem naar grondwater (methodiek in ontwikkeling, nog niet opgenomen in VLAREBO) is geselecteerd voor het gebruik van een niet-gestandaardiseerde schudtest (OECD richtlijn 106). De keuze van de methode is gebaseerd op de studie van Kd-factoren van verontreinigde bodems in Vlaanderen (Smolders et al., 2000).

Een éénstapsschudproef wordt momenteel in de Vlaamse milieuregelgeving voorgeschreven voor acceptatiecriteria van afvalstoffen op stortplaatsen (VLAREM). Het gaat om de DIN38414-S4. Door de omzetting van de Europese beschikking stortplaatsen zal deze schudproef vervangen worden door de Europese schudtest EN12457-4. Deze uitloogtest is in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) terug te vinden onder CMA/2/II.A.12

8 SELECTIE GESCHIKTE UITLOOGTEST VOOR BODEM

8.1 Extractievloeistof

Binnen het domein van bodemvruchtbaarheid en bodemverontreiniging wordt een gamma aan extractie- of uitloogvloeistoffen gebruikt voor het testen van de interacties tussen contaminanten of micronutriënten en de bodemmatrix via batchuitloogtesten. De achterliggende theorie is dat contaminanten in de bodem voorkomen in verschillende fracties ("pools") die gekenmerkt worden door een verschillende bindingssterkte. Door het behandelen van de bodem met specifieke chemische reagentia worden contaminanten gebonden in de verschillende fracties vrijgegeven. Vaak zijn de verschillende extractiemiddelen echter niet selectief zodat slechts in beperkte mate componenten die gebonden zijn met één specifieke fase geëxtraheerd worden. Een aantal extractieprocedures worden opgelijst in Tabel 9. Veel van deze extractieprocedures staan beschreven in de literatuur maar zijn verder niet beschikbaar als gestandaardiseerde procedures.

De informatie die bekomen wordt uit verschillende extractietesten is bruikbaar voor het voorspellen van de uitloogbaarheid, mobiliteit of beschikbaarheid van contaminanten in bodems die blootgesteld worden aan veroudering, pH veranderingen en verschillen in landgebruik.

Het objectief van een uitloogtest voor Vlaamse bodems is om die contaminanten te extraheren die in normale omstandigheden onder invloed van percolerend oppervlaktewater getransporteerd zullen worden uit de bodem. Bijgevolg zijn vooral de wateroplosbare en de uitwisselbare fracties van belang. Uitgaande van Tabel 9 komen zowel water als verdunde zoutoplossingen in aanmerking als extractiemiddel. Voor het benaderen van de poriewaterconcentratie is het belangrijk dat de concentraties van de ionen die de uitloogbaarheid beïnvloeden dezelfde zijn in de uitloogvloeistof als in het poriewater. Daar in de meeste bodems Ca^{2+} één van de dominerende kationen in de bodemoplossing is; wordt voor bodems vaak een verdunde CaCl_2 -oplossing gebruikt voor het benaderen van de poriewaterconcentratie.

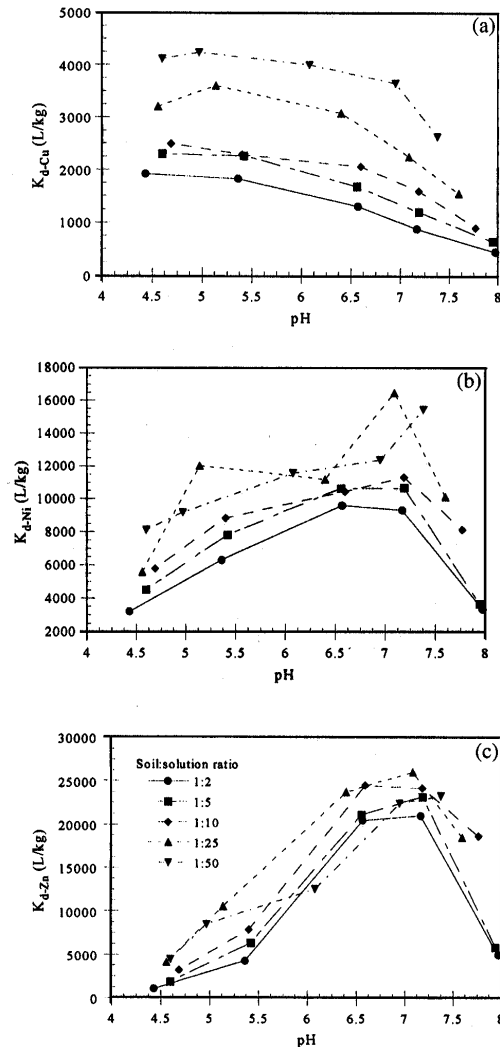
<i>Metaal fractie</i>	<i>Type extractiemiddel</i>	<i>Oplossing</i>
Wateroplosbare fractie	Water	Poriewater of H_2O extractie
Uitwisselbare en zwak geadsorbeerde fractie	Zouten van sterke zuren en basen of zouten van zwakke zuren	KNO_3 of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ NH_4NO_3 (1 mol L^{-1}) CaCl_2 (0.001 - 0.1 mol L^{-1}) MgCl_2 1 mol L^{-1} (pH = 7) BaCl_2 1 mol L^{-1} (pH = 7)
Carbonaat gebonden fractie	Zuren of buffer oplossingen	CH_3COOH 25% of 1 mol L^{-1} NaCH_3COO $1 \text{ mol L}^{-1}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (pH = 5) HCl EDTA 0.2 mol L^{-1} (pH = 10-12)
Metalen gebonden met Fe of Mn oxiden	Reducerende oplossing en andere reagentia	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1 mol L^{-1} + 0,2% hydroquinone $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (0.02 - 1 mol L^{-1} in CH_3COOH of HNO_3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_8$ $0.2 \text{ mol L}^{-1}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 0.2 mol L^{-1} in ascorbinezuur 0.1 mol L^{-1} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{Na-citroenzuur}/\text{citroenzuur}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{Na-citroenzuur}/\text{NaHCO}_3$ (DCB) H_2O_2 10% in 0.0001 N HNO_3 HCl 20% EDTA 0.02 - 0.1 mol L^{-1} (pH = 8 tot 10.5) Hydrazine chloride (pH = 4.5)

Organisch gebonden en in sulfide fractie	Oxiderende reagentia	H ₂ O ₂ in HNO ₃ + extractie met NH ₄ CH ₃ COO of MgCl ₂ NaClO (pH = 9.5) Alkali pyrofosfaat (Na ₄ P ₂ O ₇ of K ₄ P ₂ O ₇) H ₂ O ₂ /ascorbine zuur HNO ₃ /wijnsteen zuur KClO ₃ /HCl
Residuele fractie	Sterke zuren of basen	HF/HClO ₄ /HNO ₃ Aqua regia HNO ₃ /H ₂ O ₂ HCl/HF/HNO ₃ Basische fusie

Tabel 9: Veelvuldig gebruikte extractiemiddelen en geassocieerde sedimenten- of bodemfracties (Quevauviller, 2002).

8.2 Vloeistof-vaste stof verhouding (L/S)

In een studie van Yin et al. (2002) werd het effect van de L/S ratio op de uitloogbaarheid van Cu, Zn en Ni (in 0.01 M NaNO₃) onderzocht in een leembodem (Figuur 13). De resultaten worden weergegeven als de partiticoëfficiënt (K_d, verhouding van de concentratie op de vaste fase ten opzichte van de concentratie in het bodemextract) in functie van de pH. Uit deze studie bleek dat de L/S verhouding een relatief grote invloed had op de partiticoëfficiënt en daarom ook op de uitloogbaarheid. Voor de meeste metalen en pH-waarden nam de K_d-waarde toe bij stijgende L/S verhouding. Bijgevolg kan men verwachten dat de concentratie in het eluaat afneemt bij stijgende L/S. Dit kan deels verklaard worden uitgaande van het verdunningseffect (meer vloeistof, lagere metaalconcentratie), maar op basis van de resultaten in Figuur 13 blijkt dat het verdunningseffect minder uitgesproken is dan verwacht. Een mogelijke verklaring hiervoor is de bufferende werking van de bodem (zie paragraaf 3.3), waardoor de concentratie in de uitloogvloeistof relatief constant blijft bij toenemende graad van verdunning.

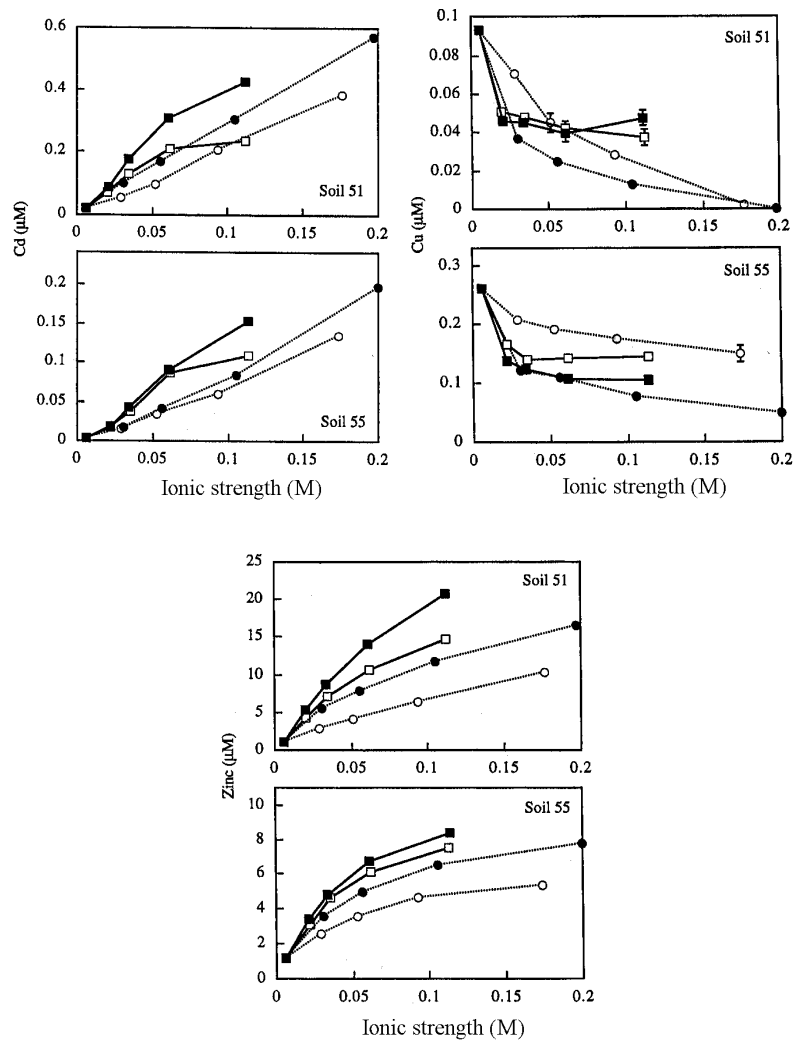


Figuur 13: Verdelingscoëfficiënten voor Cu, Ni en Zn in functie van de pH en de vast/vloeibaar verhouding voor een leembodem (Yin et al., 2002)

Uit Tabel 8 blijkt dat verschillende L/S ratio's gebruikt worden in batchuitloogtesten voor bodem en afvalstof (2-50). De keuze van de L/S ratio blijkt echter veelal gebaseerd op praktische overwegingen (voldoende eluaat voor analyse, eenvoudige manier van scheiden) dan op wetenschappelijke argumentatie. Het watergehalte in natuurlijke bodems is vaak < 100% (afhankelijk van bodemtextuur), waardoor de in-situ poriewaterconcentratie een lage L/S verhouding reflecteert (< 1). Voor het benaderen van de poriewaterconcentratie kan bijgevolg best een lage L/S verhouding gehanteerd worden. In de praktijk is een L/S \square 2 echter praktisch moeilijk haalbaar indien men filtratie als methode hanteert voor het scheiden van de vaste en vloeibare fase. Bij het testen van kleirijke bodems kan men dichtslibben van de filters verwachten bij normale vacuümfiltratie zelfs bij L/S 2. Een mogelijke oplossing is filtreren bij hoge druk of centrifugeren. Daar niet alle labo's uitgerust zijn met de nodige apparatuur voor hoge druk filtratie of centrifugatie en daar deze methodes van scheiding niet specifiek vermeld staan in de gestandaardiseerde procedures kan men best een hogere L/S in de uitloogtest

hanteren of een verdunde zoutoplossing als uitloogvloeistof gebruiken. Door het gebruiken van een verdunde zoutoplossing bevordert men de coagulatie van de klei waardoor vacuüm filtratie bij een L/S 2 mogelijk wordt.

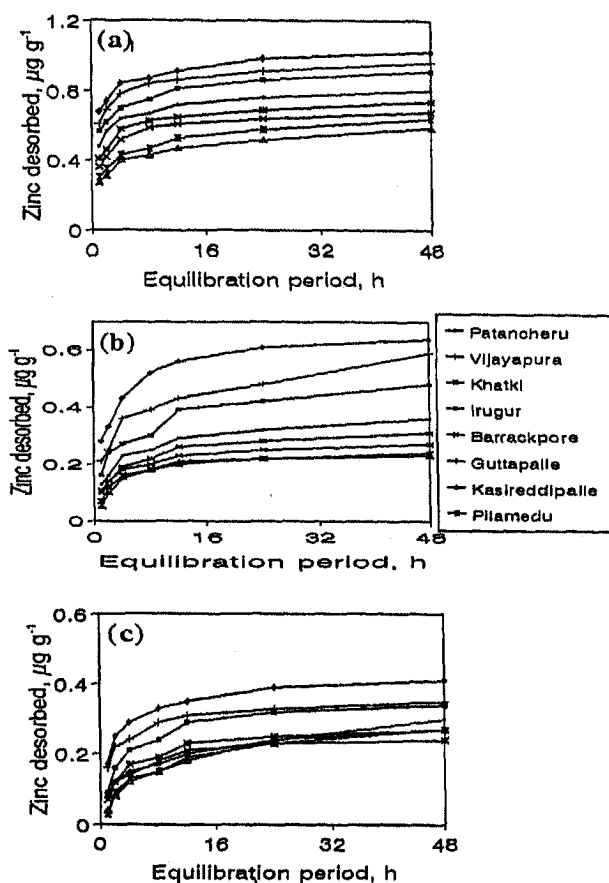
Door de bufferende werking van de bodem is het bovendien wetenschappelijk verantwoord om hogere L/S verhoudingen te hanteren (L/S 2 tot 10); zeker wanneer geen zuiver water maar een zoutoplossing met zekere ionische sterkte als uitloogvloeistof wordt gebruikt. In de meeste Vlaamse bodems kan men immers verwachten dat de uitloogbaarheid van een aantal metalen stijgt bij toenemende ionische sterkte (zie Figuur 14). Dit effect werd echter niet éénduidig vastgesteld voor een aantal mobiele metalen en metalloïden (zie paragraaf 4.2.4). Uit Figuur 14 blijkt echter ook dat de aard van de zoutoplossing (CaCl₂, MgCl₂, KCl of NaCl) eveneens een invloed heeft op de uitloogbaarheid.



Figuur 14: Effect van de ionische sterkte op de Zn concentratie in de bodemoplossing van twee zure bodems (palexeralf) (pHw(1:5) 5.3 en 5.8) (Fotovat en Naidu (1998)).

8.3 Duur van de batchuitloogtest (contacttijd)

Bij batchuitloogtesten vertrekt men van de veronderstelling dat de test uitgevoerd wordt bij evenwichtscondities. Bijgevolg verwacht men dat de uitloging onafhankelijk is van de duur (= schudtijd) van de test. In een studie door Rupa et al. (2000) werd de desorptiekinetiek van Zn ondezocht in een aantal bodems uit Indië. Uit deze studie bleek dat de uitloogbaarheid van Zn sterk toenam tussen 0 en 16 uur, maar relatief constant bleef tussen 16 en 32 uur (Figuur 15). Uit Tabel 8 blijkt dat de duur van de meeste batchuitloogtesten varieert van 2 tot 24 uur. Hoewel men kan verwachten dat de desorptiekinetiek beïnvloed wordt door de aard van de uitloogvloeistof en de aard van de contaminant/bodem wordt toch aangeraden minimaal een schudtijd van 24 uur te hanteren. Kortere extractieperioden zijn aanvaardbaar indien kan aangetoond worden dat evenwichtscondities bereikt worden.



Figuur 15: Desorptie van Zn in bodems bij 0,001 M CaCl₂ in functie pH [5.5 (a), 6.5 (b) en 7.5 (c)] en tijd (Rupa et al., 2000)

8.4 Geschikte batchuitloogtest voor bodem

8.4.1 Wetenschappelijke argumentatie

In Tabel 8 wordt een overzicht gegeven van de beschikbare gestandaardiseerde batchuitloogtesten. Hieruit blijkt dat de meeste batchuitloogtesten oorspronkelijk ontwikkeld werden voor afvalstoffen. Binnen het domein bodem zijn veel minder gestandaardiseerde batchuitloogtesten beschikbaar. Voor afvalstof is er een duidelijk onderscheid in het type uitloogtest naargelang het continent waar de uitloogtest ontwikkeld werd. In Europese uitloogtesten wordt afvalstof veelal uitgelooft in water; waarbij de pH-waarde tijdens de uitloogtest opgelegd wordt door de aard van het materiaal. In de VS daarentegen wordt bij de meeste batchuitloogtesten een welbepaalde hoeveelheid zuur toegevoegd zodat de pH-waarde tijdens de uitloogtest slechts deels opgelegd wordt door het materiaal. Bij dit type uitloogtesten wordt bijgevolg ook rekening gehouden met externe factoren (vb. aanwezigheid van organisch afvalstof). Bodems worden veelal gekenmerkt door een laag pH-bufferend vermogen in vergelijking met afvalstoffen. Bovendien kan men verwachten dat de pH-waarde van bodems thermodynamisch stabiel is in een natuurlijk milieu (pH-waarde constant). Bij de keuze van een batchuitloogtest om de poriewaterconcentratie in bodem te benaderen wordt best geopteerd voor een test waar water of een verdunde zoutoplossing als uitloogvloeistof wordt gebruikt zodat de pH tijdens de test voornamelijk bepaald wordt door het materiaal zelf (zie paragraaf 5.1). Verder wordt ook voorgesteld een test te selecteren bij relatief lage L/S verhouding (max. 10), waarbij het mengsel minimaal gedurende 24 h geschud wordt (zie paragraaf 5.2 - 5.3). Om mogelijke conformiteit met de kolomtest voor afvalstof (CMA/2/II/A.9.1) te bevorderen wordt voorgesteld een test te selecteren waar de korrelgrootte van het materiaal < 4 mm bedraagt. Bijgevolg wordt de keuze voor een geschikte batchuitloogtest beperkt tot één van de testen opgelijst in Tabel 10.

Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 10 (24h). Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof en slib	EN 12457-2 AFNOR X-31-210	Europa Frankrijk
<i>Eénstapsschudtest met 0.01M CaCl₂. L/S en uitvoertijd te optimaliseren. Materiaal < 2 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>OECD richtlijn n°106 (geen standaard)</i>	<i>Europa</i>
<i>Eénstapsuitloogtest met 0.001 M CaCl₂ L/S 10, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>ISO-DIS 21268-2</i>	<i>Wereldwijd</i>
<i>Eénstapsuitloogtest met water of 0.001 M CaCl₂ L/S 2, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>ISO-DIS 21268-1</i>	<i>Wereldwijd</i>

Tabel 10: Overzichtstabel van de geschikte gestandaardiseerde batchuitloogtesten voor bodem op basis van wetenschappelijke argumentatie

8.4.2 Praktische overweging en aansluiting bij bestaande wetgeving

In de praktijk is een L/S \square 2 moeilijk werkbaar indien men voor de scheiding tussen eluaat en vast materiaal enkel beschikt over eenvoudige scheidingsmethodieken. Bovendien moet men bij het uitvoeren van een batchuitloogtest voldoende eluaat creëren voor chemische analyses. In de literatuur vindt men studies waarin een L/S 4 als de laagst praktisch haalbare L/S ratio beschouwd wordt voor het uitvoeren van batchuitloogtesten op sedimenten (Environmental laboratory, 1987). De uitloogtesten die momenteel reeds gebruikt worden voor milieuhygiënische karakterisering van afvalstof en bodem hanteren veelal een L/S van 10. Bijgevolg wordt uit praktische overwegingen best geopteerd voor een uitloogtest bij L/S 10 (zie Tabel 11).

In de Vlaamse wetgeving rond afvalstoffen (storten en hergebruik) worden uitloogtesten voorgeschreven waar water als uitloogvloeistof wordt gebruikt. In de methodieken die ontwikkeld werden ter ondersteuning van de Vlaamse wetgeving voor bodem (VLAREBO) wordt CaCl₂ (0.01 M) voorgeschreven als uitloogvloeistof. Daar het opportuun is om de verkorte uitloogtest voor bodem zoveel mogelijk af te stemmen op reeds bestaande testen, wordt best een uitloogtest geselecteerd op basis van water of CaCl₂ (0.01M) als uitloogvloeistof. In de Europese schudtesten die ontwikkeld worden voor bodem (ISO-DIS 21268-1) wordt zowel water als 0.001 M CaCl₂ toegestaan ("distilled water, demineralised water, deionised water of equivalent purity (5 < pH < 7.5) with a conductivity < 0.5 mS/m according to grade 3 specified in EN-ISO 3696 or 0.001 M CaCl₂"); in de ISO-DIS 21268-2 wordt enkel 0.001 M CaCl₂ toegestaan ("deionised water or water of equivalent purity (5 < pH < 7.5) with a conductivity < 0.5 mS/m according to grade 3 specified in EN-ISO 3696 made to 0.001 M CaCl₂"). Dit is vermoedelijk een drukfout. Het is immers onwaarschijnlijk is dat in een gestandaardiseerde uitloogtest de uitloogvloeistof niet éénduidig gedefinieerd wordt of dat in twee subtesten behorende tot dezelfde basistest verschillende uitloogvloeistoffen worden toegelaten. Gezien deze ISO-standaarden zich nog steeds in een draft stadium bevinden is dit aanneembaar. Daar de concentratie CaCl₂ (0.001 M) van de uitloogvloeistof in deze Europese testen verschilt van deze die gebruikt wordt binnen codes van goede praktijk en methodieken die ontwikkeld werden ter ondersteuning van de wetgeving rond bodem in Vlaanderen (0.01 M CaCl₂) lijken deze Europese testen iets minder geschikt.

Een belangrijk verschil in de batchuitloogtesten die ontwikkeld werden voor bodem en afvalstof is de manier van staalvoorbehandeling. In batchuitloogtesten voor afvalstof wordt het materiaal afgezeefd op een welbepaalde korrelgrootte, waarna de fractie die op de zeef blijft liggen, verkleind wordt en meegenomen wordt in de verdere analyse. Enkel niet-verkleinbare materialen groter dan de gedefinieerde korrelgrootte worden niet verder geanalyseerd. In een batchuitloogtest voor bodem daarentegen wordt het materiaal afgezeefd op een welbepaalde korrelgrootte, waarna de fractie die op de zeef blijft liggen beschouwd wordt als bodemvreemde materialen die verder niet meegenomen worden in de analyse. Bij verontreinigde bodems is het verschil tussen natuurlijke bodemvreemde materialen (stenen, grind, etc...) en afvalstoffen/restproducten (slakken, assen,...) niet altijd eenvoudig visueel te onderscheiden. Bijgevolg zou dit verschil in staalvoorbehandeling tussen

uitloogtesten die ontwikkeld werden voor bodem versus afvalstof voor problemen kunnen zorgen wanneer deze uitloogtesten zowel binnen het domein bodem als afvalstof gebruikt worden. Dit probleem stelt zich voornamelijk met de OECD richtlijn n°106 (Tabel 10) waar afzeven op 2 mm wordt voorgeschreven. Bijkomend dient opgemerkt te worden dat in deze richtlijn een aantal andere belangrijke testcondities niet éénduidig gedefinieerd zijn (L/S verhouding, contacttijd), waardoor deze richtlijn vanuit praktische overwegingen minder geschikt is voor opname in de Vlaamse wetgeving. Hierdoor wordt de keuze voor een geschikte uitloogtest voor bodem best herleid tot de testen opgelijst in Tabel 11 (EN12457-2 en ISO-DIS21268-2). Een overzicht van de belangrijkste voor- en nadelen van deze uitloogtesten wordt opgelijst in Tabel 12. Zoals vermeld in Tabel 12 vertonen beide testen heel wat overeenkomsten, daar de ISO-DIS21268-2 ontwikkeld werd voor bodem vertrekkende van de EN12457-2. Gezien deze verkorte uitloogtest voor bodem in de eerste plaats gebruikt zal worden binnen het wetgevend kader van afval (aanvullend op de kolomuitloogtest bij gebruik van bodem als secundaire bouwstof), lijkt de EN12457-2 de meest aangewezen verkorte uitloogtest voor bodem.

Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 10 (24h). Materiaal < 4 mm	Granulair afvalstof en slib	EN 12457-2 AFNOR X-31-210	Europa Frankrijk
<i>Eénstapsuitloogtest met 0.001 M CaCl₂ L/S 10, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	<i>Bodem</i>	<i>ISO-DIS 21268-2</i>	<i>Wereldwijd</i>

Tabel 11: Overzichtstabel van de geschikte gestandaardiseerde batchuitloogtesten voor bodem op basis van wetenschappelijk analyse én praktische argumenten

EN 12457-2 Eénstapsuitloogtest met gedemineraliseerd water bij L/S 10 (24h). Materiaal < 4 mm	Voordelen: <ul style="list-style-type: none"> Deze test sluit aan bij de uitloogtesten die gebruikt worden binnen Vlaamse wetgeving voor afvalstof (storten en hergebruik), waar eveneens water als uitloogvloeistof gebruikt wordt. Europese standaardprocedure beschikbaar
	Nadelen: <ul style="list-style-type: none"> Deze test sluit niet aan bij de methodiek risicobepaling uit verontreinigde bodem en code van goede praktijk voor het werken met uitgegraven bodem (VLAREBO) waar CaCl₂ als uitloogvloeistof wordt gebruikt.
<i>ISO-DIS 21268-2 Eénstapsuitloogtest met 0.001 M CaCl₂ L/S 10, 24 h. Materiaal < 4 mm</i>	Voordelen: <ul style="list-style-type: none"> Internationale standaard die specifiek werd ontwikkeld voor bodem. Test werd gebaseerd op de EN 12457-2, bijgevolg vertonen beide testen vrij veel overeenkomsten.
	Nadelen: <ul style="list-style-type: none"> Scheiding eluaat-vaste fase met centrifugatie én filtratie. Concentratie CaCl₂ (0.001 M) verschilt van deze die gebruikt wordt binnen codes van goede praktijk en methodieken die ontwikkeld werden ter ondersteuning van de wetgeving rond bodem in Vlaanderen (0.01 M CaCl₂).

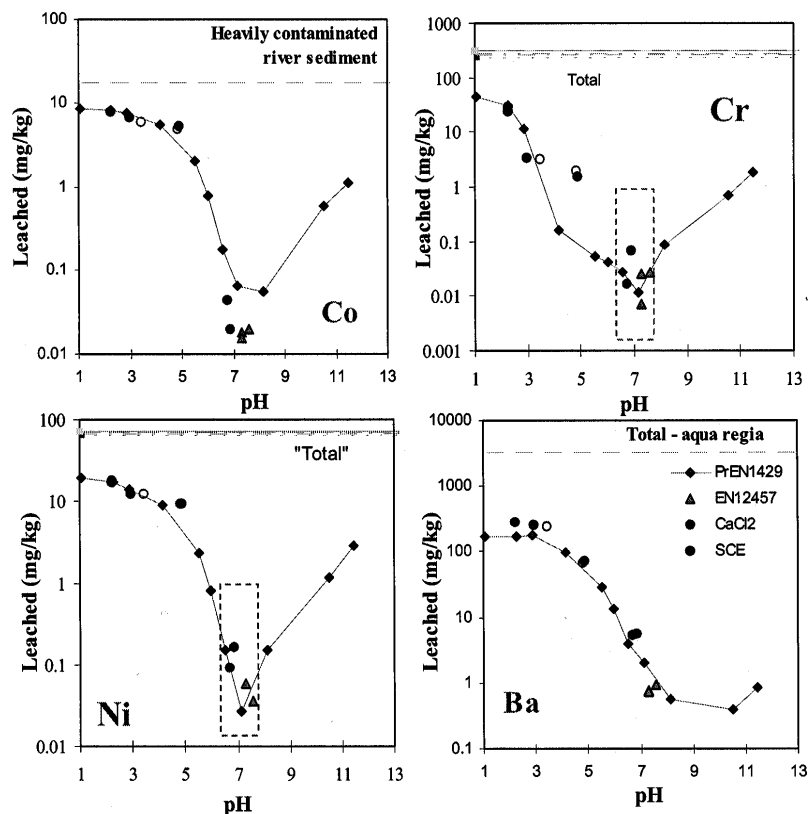
Tabel 12: Analyse van de voor- en nadelen van enkele batchuitloogtesten bij gebruik als verkorte uitloogprocedure voor bodem binnen de Vlaamse wetgeving.

9

VERGELIJKING BATCHUITLOOGTESTEN

In de literatuur zijn verschillende studies beschikbaar waar resultaten van verschillende batchuitloogtesten vergeleken worden met de poriewaterconcentratie (Goody et al., 1995; Smolders et al., 2000; Degryse et al., 2003) of met elkaar (Ure et al., 1996; Sahuquillo et al., 2003; van der Sloot et al., 2003; Gryscho et al., 2004). In deze studie werd echter geopteerd om de verdere bespreking te beperken tot studies waar de resultaten van geschikte gestandaardiseerde batchuitloogtesten voor bodem (Tabel 10) vergeleken worden.

In een studie rond het uitlooggedrag van bodem, slib en behandeld bioafvalstof (project HORIZONTAL) (van der Sloot et al., 2003) werden ondermeer de resultaten van de éénstapsschudtest (EN12457-2) vergeleken met deze van de CaCl₂ extractie voor verontreinigd rivier sediment. De resultaten worden weergegeven in Figuur 16 als de uitloogbaarheid (log getransformeerd) in functie van de pH. Uit Figuur 16 blijkt dat de uitloogbaarheid bepaald met verschillende testen in grote mate dezelfde pH-trend volgt. Het is echter moeilijk om op basis van deze figuur een uitspraak te doen over de verschillen tussen de beschouwde uitloogtesten. Er zijn echter niet genoeg gegevens beschikbaar om een nauwkeurige en grondige vergelijking uit te voeren.



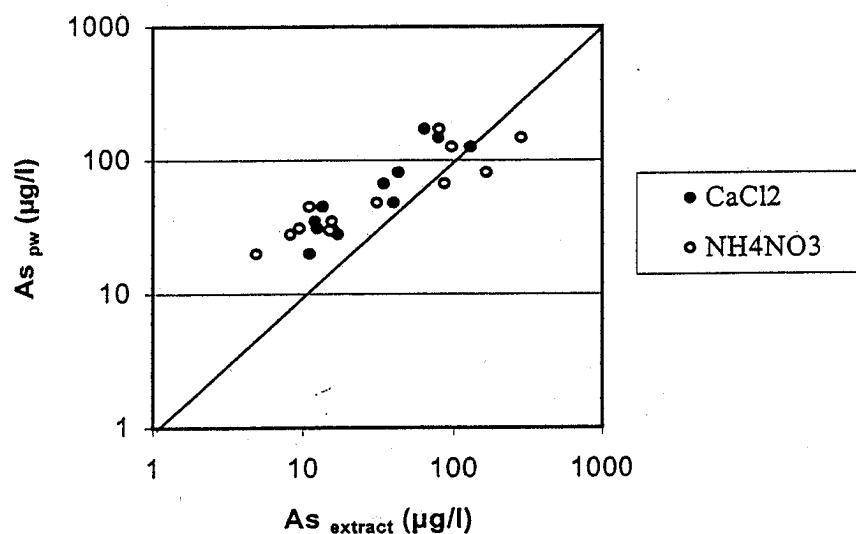
Figuur 16: Uitloogbaarheid van Co, Cr, Ni en Ba van een sterk verontreinigd rivier sediment bepaald met verschillende gestandaardiseerde uitloogtesten (van der Sloot et al., 2003)

In een studie door Smolders et al. (2000) werd de uitloogbaarheid van een 60-tal verontreinigde bodems bepaald met een CaCl₂-extractie (0.01M, L/S 10, 24 h) vergeleken met de uitloogbaarheid bepaald met een NH₄NO₃-extractie (0.1M, L/S

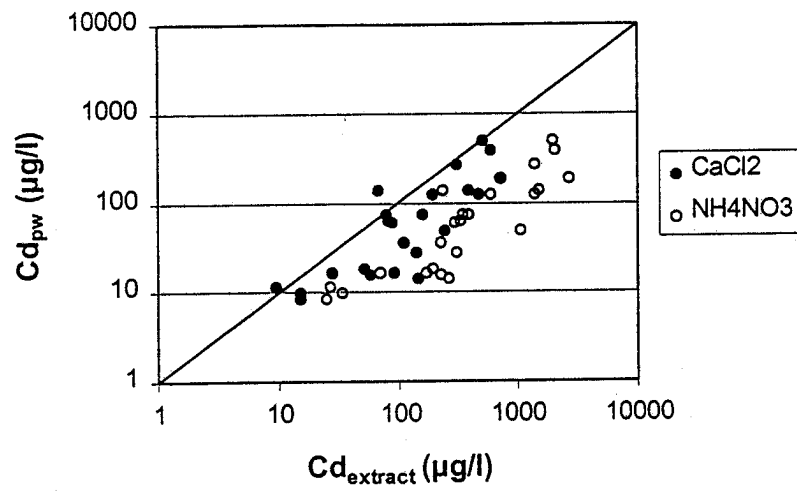
2.5; 2h) (DIN 19730) en de poriewaterextractie. De studie wees uit dat de verhouding tussen de verschillende extractietesten en de poriewaterextractie in sterke mate metaal/metalloïde afhankelijk is:

- Voor de metalloïden (As, Cr) was de concentratie in de uitloogvloeistof (CaCl₂ of NH₄NO₃) systematisch lager dan de poriewaterconcentratie (zie Figuur 17).
- Voor Cd was de concentratie in de uitloogvloeistof (CaCl₂ of NH₄NO₃) systematisch hoger dan de poriewaterconcentratie (zie Figuur 18).
- Voor Zn, Cu en Pb was de overeenkomst afhankelijk van de extractietest. De Zn- en Cu-concentratie in het NH₄NO₃-extract was meestal hoger dan de poriewaterconcentratie; de Zn- en Cu-concentratie in het CaCl₂-extract lag in de buurt van de poriewaterconcentratie maar er was een grote variatie.
- De Pb-concentratie in het NH₄NO₃-extract was eerder lager dan deze in het poriewater; de Pb-concentratie in het CaCl₂-extract was eerder hoger dan deze van de poriewaterconcentratie.
- Voor Ni en Hg waren er niet genoeg datapunten beschikbaar om een grondige vergelijking uit te kunnen voeren.

Verder bleek uit de resultaten van deze studie dat voor een aantal metalen/metalloïden de spreiding in de concentratieverhouding poriewater/CaCl₂-extract lager was dan de spreiding tussen de concentratieverhouding poriewater/NH₄NO₃-extract. Bijgevolg werd op basis van de resultaten in deze studie geopteerd voor de CaCl₂-extractie (0.01 M; 24 h, L/S 10) om de poriewaterconcentratie in bodems te benaderen. Er werd voor de verschillende metalen/metalloïden een empirische correctiefactor afgeleid om de overeenkomst tussen de CaCl₂-extractie en de poriewaterconcentratie te bevorderen.



Figuur 17: Correlaties tussen As concentratie in poriewater, CaCl₂-extract en NH₄NO₃-extract (Smolders et al., 2000)



Figuur 18: Correlaties tussen Cd concentratie in poriewater, $CaCl_2$ -extract en NH_4NO_3 -extract (Smolders et al., 2000)

10 GEBRUIK UITLOOGTESTEN IN BODEMDELLERING

10.1 “Vlarebo werkwijze”

Indien geopteerd wordt voor een batch schudtest in plaats van een dynamische kolomtest, dient een model voor handen te zijn waarmee de resultaten van de schudtest vertaald kunnen worden naar de reële (dynamische) veldsituatie. Daarbij moet rekening gehouden worden met de werkelijke waterstroming (infiltratie in de bodem, vochtgehalte, verdunning door menging met grondwater, verspreiding met grondwater) en afstand tot de beoogde receptor in grondwater. De werkwijze gaat uit van een bepaald criterium in grondwater, zij het relatieve aanrijking over een bepaalde periode (grondverzet) dan wel overschrijding van de drinkwaternorm (methodiek bodemverontreiniging, Europese beschikking stortplaatsen).

10.1.1 Bepaling van de bodem-water verdelingscoëfficiënt

Aan de hand van de schudtest wordt de concentratie in de waterfase C_w geschat. De bodem-water verdelingscoëfficiënt is dan de verhouding tussen de concentratie op de vaste fase C_s en de concentratie in de waterfase C_w :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

In het geval van sterk sorberende stoffen zoals metalen kan de K_d benaderd worden door de “totaal”concentratie te delen door de concentratie in het poriewater. Onder totaalconcentratie wordt in de huidige methodieken de totaalontsluiting met HF verstaan overeenkomstig het CMA.

Momenteel voorzien de methodieken ook de mogelijkheid om een K_d te schatten aan de hand van bodemkenmerken via de relaties opgesteld door Smolders et al. (2000) voor verontreinigde bodems.

10.1.2 Bodemmodellering

Het grondwater verspreidingsmodel gaat uit van een evenwichtsverdeling van de contaminant tussen de vaste fase, vloeibare fase en lucht van de bodem en brengt volgende processen in rekening:

- convectorie: beweging met het bodem- en grondwater
- diffusie: in de water- en luchtfase
- dispersie: spreiding ten gevolge van het poreuze en heterogene karakter van de bodemmatrix
- vervluchtiging

De verspreiding van contaminanten in het bodem/grondwater continuüm wordt wiskundig uitgedrukt onder de vorm van de convectie-dispersie vergelijking (CDE, hier weergegeven voor ééndimensionaal stoftransport):

$$\frac{\partial \theta_w C_w}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b C_s}{\partial t} + \frac{\partial \theta_a C_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_w D_w \frac{\partial C_w}{\partial z}) + \frac{\partial}{\partial z} (\theta_a D_a \frac{\partial C_a}{\partial z}) - \frac{\partial q C_w}{\partial z} - \mu_w \theta_w C_w - \mu_s \rho_b C_s - \mu_a \theta_a C_a$$

met: C_w concentratie in de bodemoplossing (kg/m³)

C_a concentratie in de bodemlucht (kg/m³)

C_s concentratie op de vaste fase (kg/kg)

D_w longitudinale hydrodynamische dispersiecoëfficiënt (m²/s)

D_a effectieve diffusiecoëfficiënt (m²/s)

q Darcy waterflux (m/s)

ρ_b schijnbare droge dichtheid (kg/m³)

θ_w volumetrisch vochtgehalte (m³/m³)

θ_a volumetrisch luchtgehalte (m³/m³)

μ_w , μ_a , μ_s eerste-orde afbraakconstanten in de water-, lucht- en vaste fase (1/s)

z de afstand tot de rand (m)

t de tijd (s)

De wiskundige oplossing van de CDE voorspelt de contaminantconcentratie $C(z,t)$ op plaats z op tijd t voor een gegeven initiële conditie (de concentratie in het ontvangende bodem- en grondwater) en gekende randvoorwaarden aan de bovenste rand (infiltratieflux gelijk aan het neerslagsurplus, een exponentieel dalende concentratieterm in geval van toepassing van NV-bouwstof of een zuiver regenwater in het geval van een verontreinigde bodem). Indien de K_d gekend is kan de vergelijking geschreven worden in termen van C_w en opgelost worden.

Het model berekent aldus de concentratie van de contaminant aan de onderzijde van het bodemprofiel. Daaruit wordt de concentratie in het grondwater berekend door volledige menging te veronderstellen van de concentraties die uitlogen uit de bodem met het grondwater dat een bepaalde gemeten initiële concentratie heeft. De grondwaterconcentratie onder de beschouwde toepassing wordt dan gegeven door:

$$C_{gw,n} = \frac{C_{w,n}Lq + C_{gw,0}kih}{qL + kih}$$

(2)

(2)

met C_{gw} = concentratie in het grondwater ($\mu\text{g/l}$)

C_w = concentratie aan de onderzijde van het bodemprofiel ($\mu\text{g/l}$)

$C_{gw,0}$ = initiële grondwaterconcentratie (stroomopwaarts van terrein) ($\mu\text{g/l}$)

L = lengte van de toepassing in de stromingsrichting van het grondwater (m)

q = infiltratieflux (m/j)

k = verzadigde doorlaatbaarheid van de aquifer (m/j)

i = verhang van de aquifer (m/m)

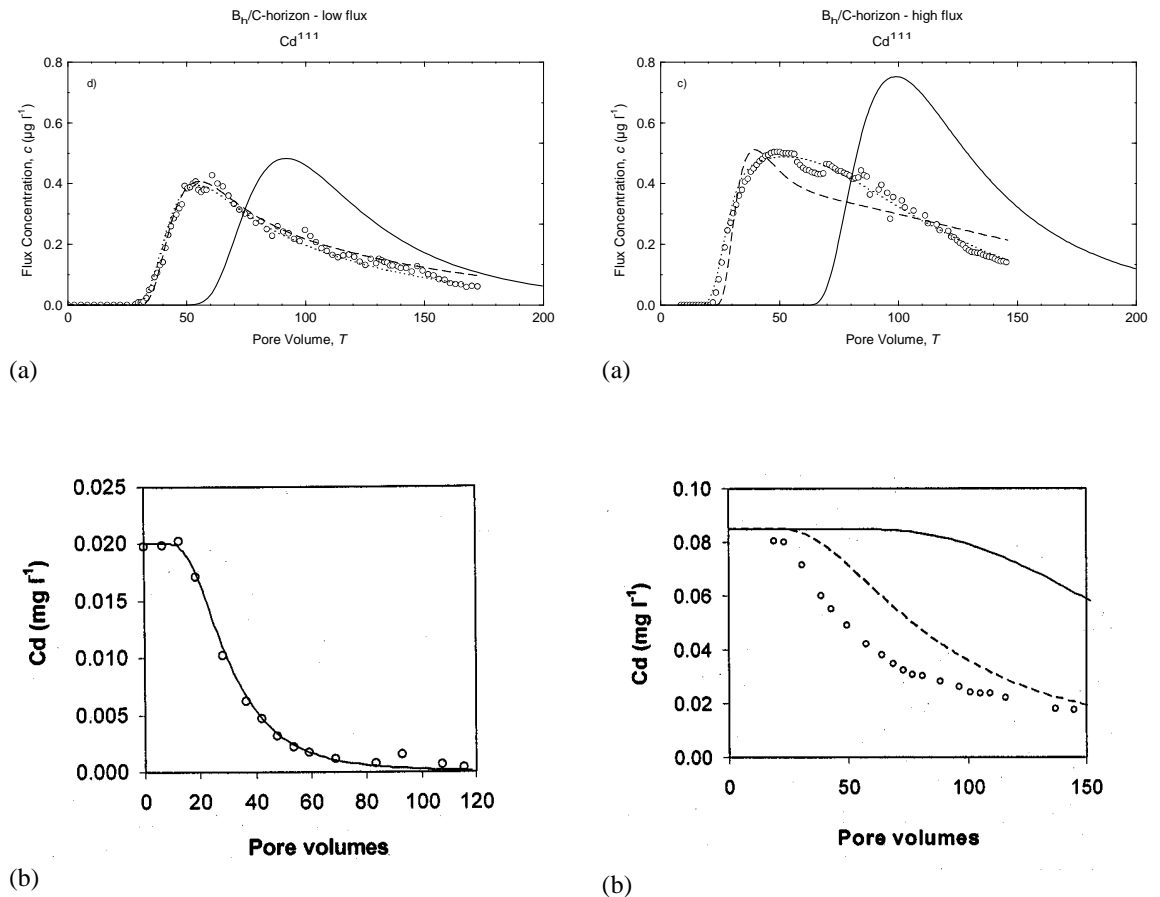
hm = mennghoogte in de watervoerende laag (m)

De aldus berekende grondwaterconcentratie die ontstaat ten gevolge van uitloging uit de bodem, wordt vervolgens als randvoorwaarde gebruikt voor de verspreidingsberekeningen in grondwater. Vergelijking 1 wordt dus zowel voor verspreiding in de onverzadigde zone als de verzadigde zone gebruikt.

Indien de afstand tussen de toepassing en de receptor (bv. ontvangend grondwater) nul is, kan de gemeten poriewaterconcentratie in de test eenvoudigweg gedeeld worden door de verdunningsfactor poriewater/grondwater om de grondwaterconcentratie te bepalen.

10.1.3 Vergelijking van modelpredicties op basis van batch testen met bodemkolomtesten (literatuur)

In de literatuur is de vergelijking gemaakt tussen modelpredicties op basis van schudtesten en resultaten van kolomproeven op bodem (Seuntjens et al., 2001; Degryse, 2003). Er werd verondersteld dat de schudtest evenwichtscondities benadert (local equilibrium assumption, LEA). Op basis van de schudtest werd aldus een K_d of een sorptie-isotherme bepaald die in vergelijking 1 werd ingevoerd. Met het bodemtransportmodel werd vervolgens de concentratie in het eluaat van de kolomtest voorspeld. De resultaten staan in Figuur 19.



Figuur 19: Vergelijking van modelpredicties (volle lijnen) en gemeten Cd concentraties in het eluaat van bodemkolommen (symbolen): (a) Cd¹¹¹ puls toegediend aan onverstoorde 10-cm-bodemkolommen bij fluxen van 1 en 100 cm/d (Seuntjens et al. (2001)), (b) uitloging uit verstoorde 6-cm-bodemkolommen bij een flux van 11 cm/d (Degryse, 2003), uitloging van vers toegediend Cd en uitloging van cadmium uit een historisch verontreinigde bodem.

De resultaten gelden voor een Cd uitloging uit een zure zandgrond. De sorptie-isotherme werd bepaald op basis van concentraties in 0,001M CaCl₂ (Seuntjens et al., 2001), resp. radiolabele concentraties via isotopische dilutie (Degryse, 2003). Uit de resultaten blijkt dat in de onverstoorde kolommen de gemodelleerde doorbraak afwijkt de gemeten waarden en dat de retardatie wordt overschat (gemodelleerde doorbraak na 50 PV, terwijl in realiteit doorbraak optreedt voor 50 PV). De afwijking is groter wanneer de flux verhoogt: de veronderstelling van lokaal evenwicht gaat niet meer op bij 100 cm/dag, en in onverstoorde bodemkolommen. Betera predicties zijn mogelijk met een niet-evenwichtsmodel. In verstoorde (=opnieuw gepakte) bodemkolommen zijn goede predicties mogelijk met sorptie-desorptie isothermen op basis van radiolabele concentraties (Figuur 19 b). In het geval van een historisch verontreinigde bodem is de voorspelling op basis van radiolabele K_d beter dan op basis van een totaal K_d.

10.2 “Vlarea werkwijze”

Bij het vastleggen van de criteria voor metalen voor het gebruik van bodem als niet-vormgegeven bouwstof, is men uitgegaan van het concept ‘marginale bodembelasting’. De marginale bodembelasting is de maximaal toegelaten immissie in een bodemprofiel van 1 meter ten gevolge van uitloging uit de bouwstof en mag niet meer dan 1% bedragen t.o.v. de achtergrondwaarde (bijlage 5 van Vlarebo) over 100 jaar. Voor bromide, chloride en sulfaat is de maximaal toelaatbare immissie gerelateerd aan de grondwaterkwaliteit en wordt een ‘marginale grondwaterbelasting’ getolereerd. Hiervoor geldt dat de emissie naar het langsstromende water in het eerste jaar maximaal gelijk mag zijn aan de streefwaarde voor bromide, chloride of sulfaat. Voor de concentraties aan organische stoffen zijn de normen voor hergebruik als vormgegeven of niet-vormgegeven bouwstoffen gelijkgesteld aan de bodemsaneringsnormen type III (bijlage 4 van Vlarebo).

10.2.1 Kolomproef

Voor hergebruik als niet-vormgegeven bouwstof moet de uitloogbaarheid van de bodem bepaald worden a.h.v. een kolomproef (methode CMA 2/II/A.9.1.). De uitloogbaarheden in Vlarea bijlage 4.2.2.B zijn dwingende waarden en gelden voor een toepassing van de NV-bouwstof met een toepassingshoogte van 0,7 m, een soortelijk gewicht van 1550 kg/m³ en een effectieve infiltratie in het bouwwerk van 300 mm/j.

10.2.2 Modelling

Bij afwijkende uitloogbaarheid, soortelijk gewicht en toepassingshoogte moet de berekende immissiegrenswaarde voldoen aan bijlage 4.2.2.C. De immissie van metalen in de bodem kan dan berekend worden met:

$$I_{nvb} = d_b (E_{L/S=10} - a) h f_{ext} \quad \text{en} \quad f_{ext} = \frac{1 - e^{\left(-\kappa \frac{tN_i}{d_b h}\right)}}{1 - e^{(-\kappa 10)}}$$

waarbij:

I_{nvb} : berekende immissie in de bodem als gevolg van het gebruik van een niet-vormgegeven bouwstof (mg/m² over 100 jaar)

d_b : soortelijk gewicht van de bouwstof (kg/m³)

$E_{L/S=10}$: cumulatieve uitloging van een bouwstof door percolatie tot L/S=10, bepaald volgens de kolomproef (mg/kg)

a : correctie voor de uitloging van een bouwstof in het laboratorium en de uitloging in de praktijk (waarde per stof gegeven in Vlarea bijlage 4.2.2.C) (mg/kg)

h : toepassingshoogte van de bouwstof (m)

f_{ext} : factor voor extrapolatie van de uitloging van de niet-vormgegeven bouwstof bij een kort durende laboratoriumproef naar de uitloging over 100 jaar

- κ : dimensieloze cte die een maat is voor de snelheid van uitloging (waarde per stof gegeven in Vlarea bijlage 4.2.2.C)
- Ni : neerslaghoeveelheid van 300 mm/j
- t : 100 jaar

Onderstaand schema vat de twee werkwijzen samen:

Vlarebo

Vlarea

Bepaal poriewaterconcentratie (batch)

Voer kolomproef (dynamisch) uit

- bepaal uitloogbaarheid voor standaard
- vergelijk met maximale uitloogbaarheid



Bepaal bodem-water K_d

- via totaalconcentratie
- via transferfunctie



Voor afwijkende condities:

- bepaal emissie
- vergelijk met emissiegrenswaarde



Voorspel concentratie aan receptor

- via transportmodel (receptor op afstand)
- via verdunning van poriewaterconcentratie

11 BESLUIT

Het uitspoelen van contaminanten uit een bodem is een belangrijke weg waarlangs deze elementen zich verspreiden in het milieu. Daar uitloogtesten een geschikt instrument vormen voor het inschatten van deze verspreiding op routinematige basis is er vanuit diverse invalshoeken nood aan haalbare en gevalideerde uitloogtesten voor bodem.

In deze studie werden de beschikbare uitloogtesten voor bodem en afvalstof opgelijst aan de hand van een literatuurstudie. Hieruit bleek dat gestandaardiseerde uitloogtesten veelal ontwikkeld werden voor afvalstoffen zodat de keuze aan gestandaardiseerde uitloogtesten specifiek voor bodem eerder beperkt is. Dit kan deels verklaard worden door de verschillen tussen afvalstof- en bodemmatrices. Afvalstoffen zijn zeer variabel in oorsprong en chemische samenstelling. Voor het beoordelen van de milieu-impact van afvalstoffen is het gebruik van gestandaardiseerde uitloogtesten dan ook noodzakelijk.

De samenstelling en oorsprong van bodems daarentegen zijn minder divers dan de matrix van afvalstoffen. Het is mogelijk om reeds in een vroeg stadium van een bodemonderzoek een voorspelling te doen van de verspreiding van contaminanten uit een bodem op basis van totaalconcentraties en enkele bijkomende bodemkenmerken (textuur, pH, TOC,...). In verder onderzoek werd aanbevolen de concentraties in het poriewater effectief te bepalen via een 0.01M CaCl₂ extractie. De nood voor het ontwikkelen van gestandaardiseerde uitloogtesten voor bodem was bijgevolg minder urgent.

Wanneer echter bodem hergebruikt wordt als secundaire bouwstof en moet voldoen aan de voorwaarden gesteld in de afvalstoffenwetgeving (Vlarea), dient ook de uitloogbaarheid van bodem getoetst te worden via de kolomuitloogtest. Dit levert praktische problemen op wegens de lange uitvoertijd (3 weken) en de noodzaak voor snelle afvoer van de grond. Bijgevolg is het opportuun een verkorte uitloogtest voor bodem te definiëren ter ondersteuning van de kolomtest.

Bij de keuze van een verkorte uitloogtest voor het bepalen van de verspreiding van contaminanten uit de bodem is het belangrijk dat de uitloogbaarheid, bepaald met de verkorte uitloogtest, overeenstemt met de poriewaterconcentratie in bodem. Op basis van wetenschappelijke argumenten kan daartoe best water of een verdunde CaCl₂ oplossing als uitloogvloeistof worden gebruikt. Er wordt geopteerd voor een uitloogtest met lage L/S verhouding (max. 10), waarbij het materiaal gedurende minimum 24 u in contact staat met de uitloogvloeistof waarbij een compromis wordt gezocht tussen de praktijksituatie en de simulatie in labo. Wanneer rekening wordt gehouden met voormelde randvoorwaarden blijven 4 kandidaat verkorte batchuitloogtesten over: met name EN12457-2, de OECD richtlijn nr. 106 en de ISO-DIS 21268-1 en -2.

Bij de keuze van een test voor opname in de wetgeving is het ook belangrijk dat de test in de praktijk eenvoudig uit te voeren is (voldoende eluaat voor analyses, duidelijke testcondities) en aansluit bij reeds bestaande testen voorgeschreven in de wetgeving. Op basis van deze argumenten lijkt de EN12457-2 de meest geschikte éénstapsuitloogtest als verkorte uitloogtest voor bodem (ter ondersteuning van de kolomuitloogtest) bij evaluatie als secundaire bouwstof (Vlarea).

REFERENTIES

AFNOR, Association Francaise de Normalisation (1988): Déchets: Essai de lixivation X31-210, AFNOR T95J, Pris, France

ASTM-D3987-85 (1999) Standard test method for shake extraction of solid waste with water.

ASTM-D4874-95 (2001) Standard test method for leaching solid material in a column apparatus.

ASTM-D5233-92 (1999) Standard test method for single batch extraction method for wastes.

Bradford GR, Blair FL, Hunsaker V. Trace and major element concentrations of soil saturation extracts. *Soil Science*. 1971, 112, 225-230.

Chandler AJ, Eighmy TT, Hartlén J, Hjelmar O, Kosson DS, Sawell SE, van der Sloot HA, Vehlow J (1997). Municipal solid waste incinerator residues: the International Ash Working Group (IAWG). *Studies in Environmental Science* 67, Elsevier, Amsterdam

CMA/2/II/A.9.1 (2001) Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef.

CMA/2/II/A.9.3 (2001) Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten.

CMA/2/II/A.9.4 (2001) Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slib met de tweestapsschudtest.

CMA/2/II/A.9.5-ontwerp (2004) Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef.

De Groot AC, Peijnenburg WJGM, van den Hoop MAGT, Ritsema R, van Veen RPM (1998). Heavy metals in Dutch soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning. RIVM rapport 607220 001, RIVM, Bilthoven, NL.

Degryse F, Broos K, Smolders E, Merckx R. Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54, 149-157.

Degryse F. 2003. Leaching of cadmium and zinc from spodosols: from laboratory to field scale. PhD dissertation, KULeuven, 169 pp.

DIN 19730 (1995): extraction von spurelementen mit ammoniumnitratlösung. Ref. Nr. E DIN 19730:1995-10. Deutsch Institut für Normung, Berlin, De.

DIN 38414 Teil 4 (1984): Deutsche einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Berlin:Beuth-Vertrieb.

Eighmy TT, Eusden JD, Krzanowski JE, Domingo DS, Stämpfli D, Martin JR, Erickson PM. Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incinerator electrostatic precipitator ash. *Environmental Science and Technology*. 1995, 29, 629-646.

EN 12457-1 Characterisation of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 European standard.

EN 12457-2 Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sledges-Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 European standard.

EN 12457-3 Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sledges-Part 3: two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 and 10 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 European standard.

EN 12457-4 Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 10 mm (without or with size reduction). CEN/TC 292 European standard.

Fotovat A, Naidu R. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils, 1998, 84, 213-234.

Geering HR, Hodgson JF. Characterisation of soil solution ligands and their complexes with Zn⁺⁺ and Cu⁺⁺. Soil Science Society of America Proceedings, 1969, 33, 54-59.

Goody DC, Shand P, Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solution. European Journal of soil Science, 1995, 46, 265-285.

Gryschko R, Kuhnle R, Terytze K, Breuer J, Stahr K. Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1 M NH₄NO₃-solution. Evaluation of DIN 19730. 2004, Journal of Soil and sediments, 1-6.

Hayes KF (1987). Equilibria, spectroscopic and kinetic studies of ion adsorption at the oxide aqueous interface. PhD Dissertation, Stanford University, Palo Alto, CA.

Hornung M, Stevens PA, Reynolds B. The impact of pasture improvement on the soil solution chemistry of some stagnopodzols in mid-Wales. Soil use and management 1986, 2(1), 18-26.

ISO/DIS 21268-3 (2004) Soil quality-leaching procedure for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil material-Part 3: Up-flow percolation test.

Kirby CS, Rimstidt JD. Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. Environmental Science and Technology. 1993, 27, 652-660.

Lindsay WJ Chemical equilibria in soils. J. Wiley and Sons, New York, 1979.

NEN 5704. Bodem. Monstervoorbehandeling van grond. Extractie met een calciumchloride-oplossing (0.01 mol/l) 1996. Nederlands Normalisatie Instituut.

NEN 7341. Leaching characteristics of solid (earth and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability on inorganic

components for leaching. First edition. March 1995. Netherlands normalization Institute, Delft.

NEN 7343. Leaching characteristics of solid (earth and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching on inorganic constituents from granular materials with the column test. First edition. February 1995. Netherlands Normalization Institute, Delft.

NEN 7349. Uitloogkarakteristieken van vaste grond en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de cascadeproef. 1995. Nederlands Normalisatie Instituut.

NEN 7373 (ontwerp). Vaste grond- en steenachtige bouw- en reststoffen-uitloogkarakteristieken-bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met een kolomproef. 2003. Nederlands Normalisatie Instituut.

NEN 7383 (ontwerp). Uitloogkarakteristieken- Bepaling van de cumulatieve uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met een vereenvoudigde procedure voor de kolomproef- Vaste grond- en steenachtige materialen.

Nordtest (1995): Solid waste, granular inorganic material: Availability test. Nordtest method NT ENVIR 003, Espoo, Finland.

Nordtest (1995): solid waste, granular inorganic material: column test. Nordtest method NT ENVIR 002, Espoo, Finland.

Nordtest (1998): Solid waste, granular inorganic material: compliance batch leaching test. Nordtest method NT ENVIR 005, Espoo, Finland.

OECD 106. 2000. OECD guideline for the testing of chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.

prCEN/TS 14405 Characterization of waste-Leaching behaviour tests-Up-flow percolation test (under specified conditions). CEN/TC 292 FINAL DRAFT European standard.

Qian P, Wolt JD. Effects of drying and time of incubation on the composition of displaced soil solution. *Soil Science*, 1990, 149, 367-374.

Quaghebeur M, Smolders E (1999). Invloed van bodembekalking op cadmium en zink opname in soyaplanten (*Glycine Max.*): analyse van het proces. Eindverhandeling voorgedragen tot het behalen van de graad Bio-ingenieur in de landbouwkunde. Katholieke Universiteit Leuven.

Quevauviller Ph. (2002) Methodologies in soil and sediment fractionation studies: single and sequential extraction procedures. Royal society of chemistry, Cornwall, UK.

Rupa TR, Tomar KP, Damodar DR, Rao AS. Time-dependent zinc desorption in soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 2000, 31(15-16), 2547-2563.

Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in analytical chemistry*, 2003, 22, 152-159.

Seuntjens, P., Tirez, K., Simunek, J., van Genuchten, M. Th., Cornelis, C. and P. Geuzens. 2001. Aging effects on cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 30, 3, 1040-1050.

Smolders E, Degryse F, De Brouwere K, Van Den Brande K, Cornelis C, Seuntjens P (2000). *Bepaling van veldgemeten verdelingsfactoren van zware metalen bij bodemverontreiniging in Vlaanderen*. OVAM rapport

Stämpfli D. Final report: cement and bottom ash chemistry (CABAC). REG Report. UNH, Durham, NH, 1992.

Ure AM. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The science of the total environment*, 1996, 178, 3-10.

US EPA (1984): extraction Procedure (EP) Toxicity Method 1310; Test Method and Structural Test Methods for Evaluation of solid Wastes, SW846

US EPA (1986): multiple extraction procedure (MEP) Method 1320; Test Method and Structural Test Methods for Evaluation of solid Wastes

US EPA (1990): Part 261, Appendix II – Method 1311 toxicity characteristic leaching Procedure (TCLP), Federal Register, vol. 55, No. 61, March 29, Rules and Regulations.

US EPA (1994): synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) Method 1312, Test Method and Structural Test Methods for Evaluation of solid Wastes.

Van der Sloot HA, Comans RNJ, Meeussen JCL en Dijkstra JJ. Leaching methods for soil, sludge and treated biowaste. (2003) HORIZONTAL draft report.

Van der Sloot HA, Heasman L, Quevauviller Ph (1997). Harmonization of Leaching/extraction tests. *Studies in Environmental Science* 70, Elsevier, Amsterdam

Washington State Department of Ecology (2003). An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality—A report to the legislature—No. 03-09-107.

Yin Y, Impellitteri CA, You S-J, Allen HE The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The science of the total environment*, 2002, 287, 107-119.

Environmental laboratory. (1987) Disposal alternatives for PCB-contaminated sediments from Indiana Harbor, Indiana. Miscellaneous paper EL-87-9, 2 vols, US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.