DOCTORAATSPROEFSCHRIFT

2006 | Faculteit Wetenschappen

Het gebruik van cycloonas en staalgrit bij de 'in situ' immobilisatie van metaalgecontamineerde bodems: een statistische benadering

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde, te verdedigen door:

Olga BIJNENS

Promotor: dr. R. Carleer
Copromotor: Prof. dr. J. Yperman

universiteit hasselt

DOCTORAATSPROEFSCHRIFT

2006 | Faculteit Wetenschappen

bibliotheek universiteit hasselt

Het gebruik van cycloonas en staalgrit bij de 'in situ' immobilisatie van metaalgecontamineerde bodems: een statistische benadering

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde, te verdedigen door:

Olga BIJNENS

Promotor: dr. R. Carleer
Copromotor: Prof. dr. J. Yperman

universiteit hasselt

D/2006/2451/12

Dankwoord

Een poosje geleden was een collega zo attent om mij het Pareto-principe, of de 80/20 regel, onder ogen te brengen.
Het patroon van dit principe werd voor het eerst in 1897 ontdekt door de Italiaanse econoom Vilfredo Pareto. Sindsdien is het vele malen herontdekt in uiteenlopende situaties. Het Pareto-principe geeft aan dat een beperkte input of moeite (20%), verantwoordelijk is voor het merendeel van de resultaten (80%). De resterende 20% van de resultaten echter, vergt 80% van alle inspanningen.
Ik moet zeggen, die Pareto wist waarover hij het had. Nu mijn doctoraat (eindelijk) vaste vorm heeft gekregen moet ik toegeven dat het Pareto-principe ook voor dit bundeltje van toepassing is.

Pareto of geen Pareto, van dit doctoraat zou nooit sprake zijn geweest als dr. Robert Carleer mij niet de mogelijkheid had gegeven om mijn doctoraatsstudies aan te vatten. Dankbaar heb ik gebruik gemaakt van zijn kennis, ervaring, en uitzonderlijke geheugen.
Een woord van dank gaat uit naar mijn co-promotor, prof. dr. Jan Yperman, voor het in detail bestuderen van een groot aantal van mijn schrijfsels. Telkens opnieuw heeft hij tijd vrijgemaakt en zich vastgebeten in de problematiek omtrent metaalimmobilisatie.
Beide personen wil ik bedanken voor alle wetenschappelijke ideeën en discussies die in dit proefschrift vervat zitten.

Met Wouter Geebelen en Ann Ruttens heb ik enkele waardevolle gesprekken kunnen voeren betreffende metaalimmobilisatie.
Liesbeth Bruckers en Kristel Van Steen, merci voor het afstaan van jullie schaarse tijd om enkele statistische basisbeginselen uit de doeken te doen.
Ook een woordje van dank voor Luc Nijs van Perkin Elmer. Samen delen we de interesse voor het ICP-toestel. Hij is altijd beschikbaar met raad en daad, zelfs tot in de late uurtjes.
Ook Sandra, die zomaar een verlofdag opoffert om samen met Luc van de TOES-sfeer te kunnen genieten, zal ik blijven onthouden.
Verder bedank ik iedereen van de informatica-afdeling die zo nobel zijn geweest mij iets bij te brengen van de apple server. Ook zal ik mij de toffe babbels in de koffiekamer blijven herinneren. Dit is, naast de inbreng van TOES-sers, toe te schrijven aan leden van de organische afdeling (zoals Liesbet en Veerle) en anorganische afdeling en iedereen die daar tussenin valt (zoals Peter A., Wanda, Huguette, ...).

Aan Elke (nu een overtuigde VMM-ster) richt ik een welgemeende merci. Zij heeft mij, heel in den beginne, gedurende twee weken onder haar vleugels genomen en mij enkele waardevolle technieken bijgebracht.
Gedurende twee jaar ben ik de enige doctoraatsstudent geweest die in de TOES-kliek was opgenomen. Maar alleen is toch maar alleen zodat ik weltevreden was met de komst van de overige doctoraatsstudenten: Caroline, Tom en Mark. Nu mijn tijd erop zit, hoop ik dat zij zich gaan bezighouden met het onveilig maken

van het labo. Ik wens hen allen nog veel moed toe bij het vervoltooien van hun doctoraten.
Yvo, bedankt voor de onwaarschijnlijke grote dosis prietpraat. Daardoor hangt er altijd een luchtig sfeertje in het labo.
Greet staat steeds met een helpende hand paraat. Hiervan heb ik al meerdere malen gebruik gemaakt zodat een merci nu wel op zijn plaats is. Ook vraagjes over huishoudelijke probleempjes kan zij altijd van een gepast antwoord voorzien.
Martine, dankzij jouw artistieke capaciteiten hebben wij altijd een leuk bloemstukje voor het kerstfeestje. Ook mijn poezenpraat kan ik altijd bij jouw kwijt.
Over welk kwaaltje ik ook vragen heb, Linda weet altijd raad. De juiste diagnose wordt feilloos gesteld en een bijbehorende behandeling aanbevolen.
Aan Elsy kan ik mijn weekendverhalen kwijt. Ook een meelevend woordje of een zot verhaal kan er altijd wel af.
Guy, de noeste werker, staat altijd paraat om een handje toe te steken. Of het nu iets in het labo betreft of het opruimen van de rommel na enkele festiviteiten.
Een geweldige sfeer kan er enkel zijn als er een baas rondloopt (vliegt) die ook wel houdt van wat plezier maken. Merci Robert voor de leuke samenwerking en de interessante gesprekken.
Rob heeft mij meerdere male een flamboyant weekend toegewenst. Ondanks zijn veelvuldig verblijf bij NITTO is hij altijd in hart en nieren een TOES-ser gebleven.
Jenny, merci om er altijd te zijn voor mij. Je bent de link tussen mij en de harmonie, en nog zoveel meer....
Uitgebreide gesprekken over de meeste smakelijke voedselcombinaties kan ik voeren met Jan, en dat ondanks de voornamelijk vegetarische menukeuzes van zijn vier (vrouwelijke) huisgenoten.
Christel, zonder u zou het kerstgebeuren bij TOES er heel anders uitzien. Geen idee waar je altijd de inspiratie en het geduld blijft halen maar in ieder geval bedankt hiervoor.
Jos heeft mij erop gewezen dat ik ongezond leef. Ook is hij een waardevolle ondersteuning in het labo, zeker voor de brokkenmakers onder ons (wie het schoentje past trekke het aan). Waar gaat TOES nà zijn pensioen nog een glasblazer vinden die niet alleen in staat is om een concept uit te voeren maar ook mee te ontwikkelen?
Koen blijkt een bron van anekdotes te zijn (mede dankzij zijn kinderen) wat hilariteit in de koffiekamer garandeert. Ook heeft hij als 'handige Harry' niet alleen mij maar ook vele anderen uit de penarie geholpen, bedankt hiervoor.

De toffe sfeer in het labo, de inzet om altijd weer opnieuw leuke feestjes te bouwen, de gezellige praat in de koffiekamer, de opbeurende woorden, ...allemaal ontiegelijk veel bedankt hiervoor.

Enfin, het is gedaan, af, over en uit. Nu zal eindelijk niemand nog aan mij vragen "of ik ook twee maanden verlof heb in de zomer?", en "hoe de examens geweest zijn?". Tja, voor de meeste mensen blijft het concept doctoreren, als zijnde de situatie tussen studie en werken in, een duistere, onbegrijpbare praktijk.....

Merci M. en Co om af en toe te luisteren al zagen jullie niet altijd het nut van mijn bewegingen in.
Als laatste wil ik Bart nog bedanken. Woorden schieten te kort. Plots zijn ze op. Waarom worden de belangrijkste personen ook altijd het laatste vermeld?

Afkortingen en begrippen

-α : alfa, significantieniveau
-κ: geleidbaarheid

-AAS: atomaire absorptiespectrometrie
-beginconcentratie: maximale uitloogbare concentratie bepaald met behulp van de 'aqua-regia' ontsluitingen.
-CA: cycloonas
-CA-bodem: bodem vermengd met 5% cycloonas
-CASG: cycloonas/staalgrit; het gecombineerde additief
-CASG-bodem: bodem vermengd met 5% cycloonas en 1% staalgrit
-CEC: kationenuitwisselingscapaciteit
-controlebodem: 'metaalbeladen' referentiebodem
-df: vrijheidsgraden
-Eh: redoxpotentiaal
-ICP: Inductively Coupled Plasma
-L: ligand
-M^{2+}: metaalion
-Maatheidebodem: industrieel (metaal)gecontamineerde bodem
-'metaalbeladen': na het in contact brengen met een 'metaalbeladen' oplossing.
-'metaalbeladen' additieven: verzadigde additieven; additieven in contact gebracht met de 'metaalbeladen' oplossing
-'metaalbeladen' oplossing: een bodemwateroplossing waarin metaalzouten, met gekende concentratie, opgelost zijn.
-MIRA-T2004: milieu-rapport toestand (toestandsbeschrijving) 2004
-mobiele fractie: verwijst naar water- en calciumnitraatextracten
-mobiliseerbare fractie: verwijst naar zuur- en EDTA-extracten
-pH_{PZC}: Point of Zero Charge; De pH waarbij een mineraal geen lading heeft
-referentiebodem: niet verontreinigde Bilzen/Teut bodem
-S: oppervlakte metaalatoom van het mineraal
-SG: staalgrit
-SG-bodem: bodem vermengd met 1% staalgrit
-significant verschil: duidt op een statistisch significant verschil tussen twee variabelen
-SOH: oppervlakte hydroxylsite

Inhoud

1 Inleiding 1
2 Metalen en bodem 5
2.1 Bodem en metaalretentie 5
2.1.1 Oorzaak van reactieve plaatsen 9
2.1.2 Retentie van metalen 12
2.2 Zink 18
2.3 Cadmium 19
2.4 Koper 21
2.5 Lood 24
2.6 Arseen 26
3 Metaalimmobilisatie 29
3.1 Beringiet en 'cycloonas type H' 29
3.2 Staalgrit 32
3.3 Invloed van de additieven over een lange periode 33
4 Materialen en methoden 35
4.1 Voorbehandeling additieven (zie schema 1 en 2 in bijlage). ..35
4.2 Voorbehandeling bodem 37
4.2.1 Maatheidebodem 37
4.2.2 Controlebodem 37
4.3 Eénstapextracties en 'aqua regia' ontsluiting 38
4.4 Bepaling van chemische parameters 42
4.4.1 Conductiviteit en pH 42
4.4.2 Bepaling van Zn, Cd, Cu, Pb en As in extracten en 'aqua regia' ontsluitingen 42
4.4.2.1 Principe 43
4.4.2.2 Beschrijving van het toestel 44
4.4.2.3 Analysemethode 47
4.4.2.4 Interferenties 49
5 Statistische voorwaarden en begrippen 51
5.1 Inleidende begrippen 51
5.2 De normale verdeling 53
5.3 Levene's toets 55
5.4 Statistische testen 56
5.4.1 De t-toets 57
5.4.2 Variantieanalyse met één factor: One way ANOVA 58
5.4.3 Niet-parametrische toetsen 65
5.4.4 Correlatie- en regressieanalyse 67
6 De statistische strategie als regulator van experimenten voor metaalimmobiliseerbare additieven. 73
6.1 Opbouw datamatrix 73
6.2 Voorafgaande beschouwingen 75
6.3 Data-exploratie en beschrijvende statistiek (uitgewerkt aan de hand van de beginconcentratie van 'metaalbeladen' additieven) 75

6.3.1 Data-exploratie 75
6.3.2 t_2-toets 78
6.4 Samenhang tussen variabelen; correlatie en regressie. (gebruikte dataset: waterextracten van 'metaalbeladen' additieven) 81
6.4.1 Significant verschil tussen cycloonas en gecombineerd additief? 81
6.4.2 Beginconcentratie: totaal beschikbare metaalconcentratie uitgaande van verzadigde additieven 85
6.4.3 Invloed van pH en geleidbaarheid op de uitgeloogde hoeveelheid zink. 88
6.5 Calciumnitraatextractie van 'metaalbeladen' additieven: ANOVA toets en correlaties tussen targetelementen 92
6.5.1 ANOVA toets: is er een significant verschil tussen de gemiddelde pH-waarden? 92
6.5.2 Regressie: pH als onafhankelijke parameter. 94
6.5.3 Additief invloed: η^2 waarde 96
6.5.4 Regressie en collineariteit 98
6.5.5 Voorspelling van de uitgeloogde hoeveelheid. 100
6.5.6 Samenhang tussen twee targetelementen (Zn-Cd) 101
6.6 Besluit statistische dataverwerking 103
7 Relatie tussen waterextraheerbare metalen in bodems en metaalimmobilisatie door additieven. 105
7.1 Bepaling van de beginconcentratie 105
7.1.1 Additieven 105
7.1.2 Controlebodem 111
7.1.3 Maatheidebodem 114
7.1.4 Besluit beginconcentratie 115
7.2 Waterige extracties als kwaliteitsparameter van het immobiliserend vermogen van staalgrit en cycloonas. 117
7.2.1 Additieven 117
7.2.1.1 Resultaten 117
7.2.1.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden onderling .. 121
7.2.1.3 De variabelen pH en geleidbaarheid 124
7.2.2 Controlebodem 126
7.2.2.1 Resultaten 126
7.2.2.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden concentraties in extracten 128
7.2.2.3 De variabelen pH en geleidbaarheid 129
7.2.3 Maatheidebodem 132
7.2.3.1 Resultaten 132
7.2.3.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden concentraties in extracten 135
7.2.3.3 De variabelen pH en geleidbaarheid 135
7.2.4 Besluit waterextracten 136

8 Onderzoek naar de immobiliserende werking van additieven in metaalgecontamineerde bodems aan de hand van calciumnitraatextracten. 141
8.1 Additieven 141
8.1.1 Resultaten 141
8.1.2 Vergelijking met de waterextracten 143
8.1.3 Correlaties tussen metalen in extracten 146
8.1.4 De variabele pH 147
8.2 Controlebodem 149
8.2.1 Resultaten 149
8.2.2 Vergelijking met de waterextracten 151
8.2.3 Correlaties tussen metalen in calciumnitraat-extracten 152
8.2.4 De variabelen pH en geleidbaarheid 153
8.2.5 Tijdsafhankelijkheid 154
8.3 Maatheidebodem 156
8.3.1 Resultaten 156
8.3.2 Vergelijking met de waterextracten 159
8.3.3 Correlaties tussen metalen in extracten 160
8.3.4 De variabelen pH en geleidbaarheid 161
8.4 Besluit calciumnitraatextracten 162
9 Bespreking van de immobilisatie aan de hand van een zuurbehandeling en een EDTA-extractie. 165
9.1 Additieven 167
9.1.1 Zuurextractie van 'metaalbeladen' additieven 167
9.1.2 EDTA-extractie 'metaalbeladen' additieven 170
9.1.3 Vergelijking met de overige extracten 171
9.1.4 Correlaties tussen metalen in zuurextracten 171
9.2 Controlebodem 173
9.2.1 Zuurextractie controlebodem 173
9.2.2 EDTA-extractie controlebodem 174
9.2.3 Vergelijking met de overige extracten 175
9.2.4 Correlaties tussen metalen in extracten 175
9.3 Maatheidebodem 177
9.3.1 Zuurextractie Maatheidebodem 177
9.3.2 EDTA-extractie Maatheidebodem 178
9.3.3 Vergelijking met de overige extracten 180
9.3.4 Correlaties tussen metalen in extracten 180
9.4 Besluit zure en EDTA-extraties 182
10 Globaal besluit 187
11 Referenties 193
12 Bijlage 203

Samenvatting

Dit proefschrift omvat het onderzoek naar de metaalimmobilisatie als gevolg van additiefinmenging (cycloonas en staalgrit) in gecontamineerde bodems. Om dit te bewerkstelligen worden één-staps extracties uitgevoerd op zowel 'metaalbeladen' additieven en een 'metaalbeladen' controlebodem als op een gecontamineerde bodem. Aan de hand van deze extracties wordt, per element, een indeling gemaakt in mobiele en mobiliseerbare fractie. Dit laat de inschatting van de biobeschikbaarheid van een element toe.

Een statistische analyse van de data wordt aangewend zodat aan de hand van correlatie- en regressie-analyse, informatie betreffende het immobilisatie-mechanisme verkregen wordt. Het differentiëren van de groepen (ontstaan door additiefinmenging) gebeurt met behulp van statistische testen.

Uitgaande van de statistische evaluatie van de data kan bewezen worden dat een groot gedeelte van het beschikbare zink en cadmium door de additieven gebonden wordt onder de vorm van weinig robuuste, 'outer-sfeer' complexen. De mobiele fractie aan zink en cadmium is daarom groot in vergelijking met deze van koper, lood en arseen.
Bij vergelijking van de twee gemakkelijk uitloogbare elementen, zink en cadmium, blijkt voor cadmium een groter aantal 'outer-sfeer' complexen gevormd te worden dan voor zink. Voor zink geldt dat de carbonaatgebonden fractie groter is.
De immobilisatie van koper en lood door de additieven is robuuster van aard, ze worden in meerdere mate gecomplexeerd m.b.v. 'inner-sfeer' complexen. Ook de adsorptie aan organisch stof bepaalt in hoge mate het immobilisatiegedrag.
Het gebruik van additieven leidt tot een robuuste immobilisatie van arseen zodat dit element niet voorkomt in de mobiele fractie. Uitgaande van de statistische evaluatie kan gesteld worden dat de immobilisatie van arseen verloopt via een andere immobilisatiemechanisme dan voor de overige targetelementen. In tegenstelling tot zink, cadmium, koper en lood vormt arseen (oxy)anionen zodat immobilisatie via liganduitwisseling mogelijk wordt. Als gevolg hiervan worden sterke 'inner-sfeer' complexen gevormd. Uitgaande van de EDTA-extractie kan gesteld worden dat er een niet-complexeerbaar ijzerarsenaat precipitaat gevormd wordt wat de geringe mobiliseerbaarheid van de arseencontaminatie verklaart. Van alle elementen heeft de additiefinmenging de meest gunstige resultaten voor arseen.

Na evaluatie van de mobiele fractie blijken de additieven een kleinere immobilisatie-efficiëntie (de factor die rekening houdt met zowel de initiële sorptie als de reversibiliteit ervan) te bezitten ten opzichte van zink en cadmium dan voor koper, lood en arseen.

Uitgaande van de bepaling van de mobiele fractie bij de additiefexperimenten kan gesteld worden dat het gecombineerde additief de grootste immobilisatie-efficiëntie bezit met betrekking tot zink, cadmium, lood en arseen. Voor koper echter, bezit cycloonas omwille van de grote initiële sorptie, de grootste immobilisatie-efficiëntie. Daar dit waarschijnlijk toe te schrijven is aan de vorming van zuuroplosbare kopercarbonatocomplexen, is de immobilisatie-efficiëntie na bepaling van de mobiliseerbare fractie (zuurextractie) het grootst voor het gecombineerde additief, en dit voor alle elementen.
Algemeen kan gesteld worden dat het gecombineerde additief zowel voor de bodem- als additiefexperimenten het meest gunstige resultaat oplevert.

De immobiliserende werking van cycloonas is voornamelijk toe te schrijven aan het optredende pH-effect (creëren van negatieve oppervlakteladingen). Dit wordt bevestigd door de statistische toepassing als zijnde het voorkomen van een groot aantal correlaties tussen de uitgeloogde metaalconcentraties en de overeenkomende pH-waarde. Naast dit pH-effect is er een bijkomend immobiliserend effect van de cycloonas-inmenging doch dit is beperkt.
Cycloonas heeft een lagere elementselectiviteit dan staalgrit. Zodoende kunnen er een groot aantal correlaties vastgesteld worden tussen de metaalconcentraties (Zn, Cd, Cu en Pb) in de mobiele fractie van verzadigd cycloonas. Dit in tegenstelling tot staalgrit waar enkel een correlatie tussen zink en cadmium kan vastgesteld worden. De bindingsterkte cadmium-staalgrit enerzijds en cadmium-cyloonas anderzijds kan m.b.v. de statistische technieken geëvalueerd worden waaruit blijkt dat de binding met staalgrit robuuster is dan deze met cycloonas (additief- en controlebodemexperimenten).

De studie illustreert de meerwaarde van de gebruikte statistische evaluatie waarbij er aan de hand van relevante correlaties tussen verschillende parameters informatie bekomen wordt over het immobilisatie-mechanisme van de additieven en de impact van de geselecteerde parameters.

1 Inleiding

Vergeleken bij de lucht- en waterverontreiniging is verontreiniging van de bodem heel wat minder mobiel en opvallend. Al heeft daarom deze vorm van verontreiniging veel later dan lucht- en waterverontreiniging de nodige aandacht gekregen, toch wordt het de laatste jaren meer en meer duidelijk dat een deel van de Vlaamse bodem ernstig gecontamineerd is door het afzetten en insijpelen van zware metalen, organische stoffen en bestrijdingsmiddelen in de grond, het bodemwater en aldus, de fauna en flora. (MIRA-T 2004).

Klassieke remediatiemethoden vergen een drastische aanpak en zijn bovendien duur. Aldus is er de laatste jaren een verhoogde interesse voor zachte, 'in-situ', saneringstechnieken (Vangronsveld et al., 1998; Tels, 1987). Eén van deze zachte saneringstechnieken omvat het inmengen van additieven in de bodem. Onder invloed van deze additieven vermindert de oplosbaarheid van de metalen, met een gereduceerde biologische beschikbaarheid tot gevolg. Naar het gebruik van de additieven, beringiet (cycloonas) en staalgrit (ijzeroxide), voor de 'in-situ' sanering van metaalgecontamineerde bodems wordt reeds enkele jaren onderzoek verricht (Mench et al., 1994a, 1994b, 2000; Vangronsveld et al., 1995, 1996; Geebelen et al., 2002, 2003; EFRO project, 1999), echter:

- De voorraad beringiet is uitgeput, zodat de immobilisatiecapaciteit van een alternatief cycloonas dient onderzocht.
- Mogelijk steunt het immobiliserend vermogen van dit cycloonas enkel op het pH-verhogende effect ervan. Dit dient verder onderzocht.
- Daar de additiefwerking selectief kan zijn voor een bepaald element is de immobilisatie mogelijk element-gerelateerd. Dit dient te worden nagegaan. Daartoe wordt het immobilisatiegedrag t.o.v. vijf targetelementen nagegaan (Zn, Cd, Cu, Pb en As).
- De eerder traditionele aanpak (toepassen van verschillende extracties) wordt gecombineerd met een grondige statistische analyse. Hiertoe zijn nochtans een groot aantal replica's vereist, waarvoor een experimentele opzet zorgvuldig voorbereid en op punt dient gesteld te worden.
- Kan de invloed van één geselecteerde parameter (pH) worden nagegaan m.b.v een regressiemodel? Is het mogelijk om de uitgeloogde hoeveelheid van een bepaald targetelement te voorspellen uitgaande van zijn beginconcentratie of van een ander metaalconcentratie in eenzelfde extract?
- Kan bij samengebruik van de twee additieven, het immobiliserend vermogen ervan voorspeld worden uitgaande van de uitgeloogde concentratie na afzonderlijke inmenging van de twee additieven?

Het doel van deze thesis is gelegen in de uitwerking van bovenstaande topics.

Na deze korte inleiding (hoofdstuk 1) wordt overgegaan naar een beschrijving van de bodemcomponenten met hun bijbehorende eigenschappen (hoofdstuk 2). Uitgaande van de reactieve plaatsen op bodemcomponenten worden de sorptiemechanismen besproken. Ook een korte beschrijving (voorkomen, bronnen van contaminatie, ...) van de vijf targetelementen wordt gegeven.

In hoofdstuk 3 worden de gebruikte additieven (cycloonas, staalgrit) toegelicht. Waarna overgegaan wordt tot de bespreking van de experimentele werkwijze (hoofdstuk 4). Dit hoofdstuk omvat de voorbehandeling van additieven en bodems, de selectie van de extractiemiddelen en de bepaling van de chemische parameters.

Statistische voorwaarden en begrippen worden toegelicht in hoofdstuk 5. De randvoorwaarden waaraan moet voldaan zijn alvorens over te gaan tot een statistische evaluatie, worden bestudeerd en aan de hand van voorbeelden in hoofdstuk 6 beschreven. Er zal nagegaan worden in hoeverre de gecombineerde statistische en chemische aanpak effectief een meerwaarde realiseert en welke experimentele 'set-up' nodig is om een statistisch significant antwoord te kunnen formuleren op hoger gestelde vragen. Zowel parametrische testen (variantie-analyse, correlatie- en regressie-analyse) als niet-parametrische testen worden geëvalueerd.

Zowel een metaalgecontamineerde bodem als een 'metaalbeladen' controlebodem worden ingemengd met de betrokken additieven. De werking en het immobiliserend vermogen van de additieven op lange termijn worden onderzocht aan de hand van 'één staps' extracties met vier oplossingen: gedesioniseerd water, een zoutoplossing, een zure oplossing en een chelaterende oplossing. De extracties worden ook uitgevoerd op 'metaalbeladen' additieven, waardoor inzicht verkregen wordt in de immobilisatie-efficiëntie van de additieven.

Hoofdstuk 7 wordt aangevat met een beschrijving van de totale hoeveelheid metaalionen gesorbeerd door de additieven, na menging met een 'metaalbeladen' oplossing. Niet enkel de initiële gesorbeerde hoeveelheid is van belang maar ook de reversibiliteit van de binding. Hiertoe worden waterextracties uitgevoerd op de verzadigde additieven en op de bodemstalen. De werking van de additieven op zich wordt onderzocht evenals hun selectiviteit t.o.v. de targetelementen.

Hoofdstuk 8 omschrijft de calciumnitraatextractie van de bodems en van de 'metaalbeladen' additieven als maat voor de gemakkelijk uitwisselbare

hoeveelheid. Deze fractie is belangrijk voor de biobeschikbaarheid op korte termijn. Er wordt getracht om een gedetailleerd inzicht te verwerven m.b.t. de additiefwerking aan de hand van het zoeken naar correlaties tussen de metaalconcentraties onderling en de samenhang van de metaaluitloging met de pH. Dit zal uitgewerkt worden voor alle extractie methodes.

Voor de biobeschikbaarheid van een element is niet enkel de gemakkelijk uitwisselbare fractie van belang is. Daartoe zal in hoofdstuk 9 de potentieel beschikbare hoeveelheid (EDTA-extractie) en de fractie gebonden aan carbonaten (zuurextractie) onderzocht worden.
Er wordt nagegaan voor welke elementen, o.i.v. de additiefinmenging, een voldoende robuuste binding gevormd wordt zodat de immobilisatie irreversibel van aard is. Er kan gesteld worden dat de resterende metaalfractie, na EDTA-extractie, geen gevaar inhoud voor het ecosysteem.

In hoofdstuk 10 wordt een samenvatting en globaal besluit geformuleerd.

2 Metalen en bodem

2.1 Bodem en metaalretentie

De bodem is een complexe heterogene matrix bestaande uit mineralen en organische vaste stoffen, vloeistoffen en gascomponenten. De vaste mineralen zijn meestal verweerde steenfragmenten en secundaire mineralen, (zoals fyllosilicaten, kleimineralen, enz...) Fe-, Al- en Mn-oxiden en soms carbonaten. Organische materie bestaat uit dode bodemorganismen, plantresiduen en colloïdaal humus gevormd door de activiteiten van bodemorganismen op plantresiduen.
De anorganische, minerale delen vormen de bodemmatrix. In het algemeen geldt dat bodemdeeltjes kleiner dan 2 µm (lutum) voor 80% uit kleimineralen en voor 20% uit primaire mineralen en (hydr)oxiden bestaan. De primaire mineralen zijn ontstaan door kristallisatie bij de afkoeling van magma. De mineralen vormen samen een gesteente, het stollingsgesteente. De primaire mineralen zijn elektrisch neutraal en bezitten geen oppervlaktelading. Bij de grotere bodemdeeltjes neemt het aandeel primaire mineralen sterk toe. Omdat de verschillen in gedrag en eigenschappen tussen primaire mineralen (grote bodemconstituenten) en secundaire mineralen (relatief kleine bodemconstituenten) veel groter zijn dan de verschillen tussen secundaire mineralen onderling, is het lutumgehalte van grotere invloed op het gedrag en eigenschappen van de bodem dan de kleimineralogische samenstelling op zich, al zijn deze laatste natuurlijk ook van belang.

Het dynamische bodemsysteem is onderworpen aan zowel korte als lange termijn fluctuaties van verschillende parameters. Een aantal parameters, die in belangrijke mate de biobeschikbaarheid en de speciatie van elementen kunnen beïnvloeden zijn: bodem-pH, vochtigheidsgraad, redoxcondities, organische materie (o.a. humus- en fulvuszuren), kleimineralen en de hoeveelheid ijzer, mangaan en aluminium oxiden, CEC ....

Ook de activiteit van levende organismen kan het gedrag van metalen in bodem beïnvloeden. De bodem vormt een natuurlijke omgeving voor vele levende organismen, zoals micro-organismen en invertebraten, en is een medium waarin planten kunnen groeien. De biotische componenten van een bodem bezitten een hele reeks metabolische functies: extractie van water, zuurstof en ionen, vrijstellen van koolstofdioxide en van organische componenten. Organismen kunnen de biobeschikbaarheid van elementen beïnvloeden door verandering van de chemische compositie van hun onmiddellijke omgeving. Dit kan zowel leiden tot een verhoging als een verlaging van de biobeschikbaarheid van elementen. De rizosfeer, de zone tussen wortel en bodem, is gekarakteriseerd door een

hoge microbiële activiteit. Wortels van planten en hun geassocieerde micro-organismen zijn verantwoordelijk voor de modificatie van de chemische en fysische eigenschappen van de aangrenzende bodem en hebben dus een belangrijke invloed op de biobeschikbaarheid van elementen. De interactie van deze fysico-chemische en biologische parameters zal de distributie van metalen in zowel de bodem als de daaraan grenzende (en ermee in evenwicht zijnde) vloeistoffase bepalen, hetgeen op zijn beurt de mobiliteit en biobeschikbaarheid van metalen bepaalt.

De bodem is een driefasig systeem (vast-vloeibaar-gas) waarbij voortdurend uitwisseling optreedt tussen de drie compartimenten (zie figuur 2.1).

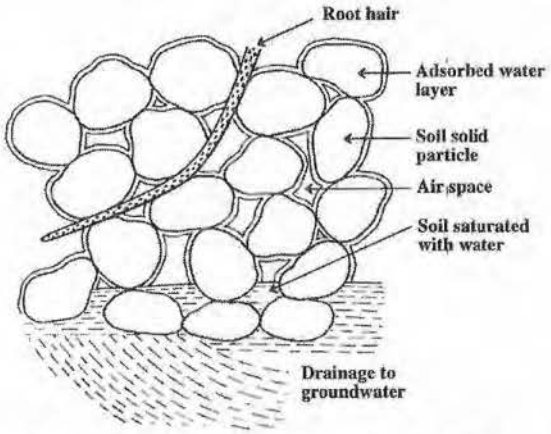


Fig. 2.1: Fijnstructuur van bodem: drie bodemcompartimenten (vast-vloeibaar-gas).

Het gedrag van zowel vervuilende als niet-vervuilende componenten wordt bepaald door verschillende types van processen en interacties in en tussen deze drie fasen (zie figuur 2.2).

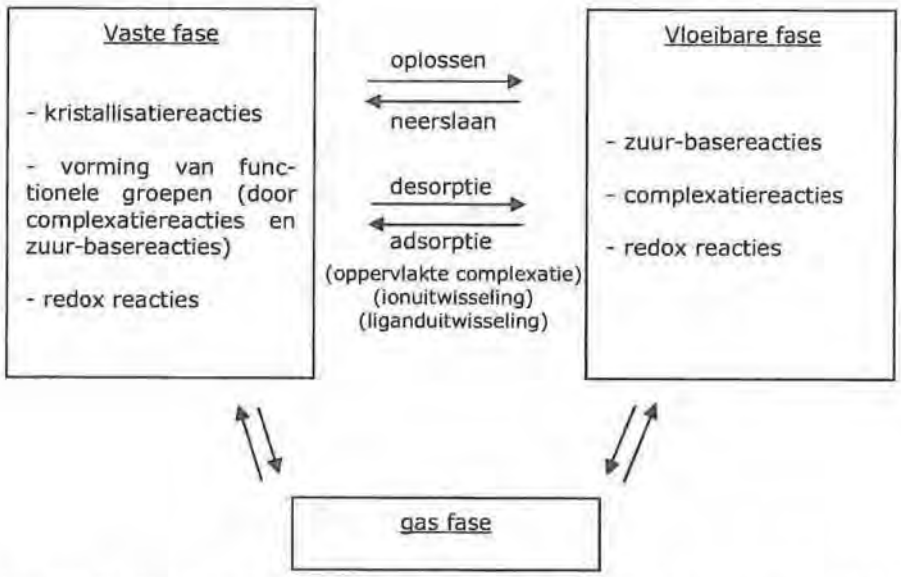


Fig 2.2: Reacties binnen en tussen de fasen die de immobilisatie van zware metalen bepalen.

In de vaste fase treden kristallisatie en redoxreacties op alsook zuur-basereacties en complexatiereacties waardoor functionele groepen op het oppervlak gevormd worden. Zuur-basereacties, redoxreacties en complexvorming komen ook voor in de vloeibare fase. Naast chemische reacties binnen een zelfde fase treden ook interacties tussen de verschillende fasen op.

De chemische processen die de distributie van metalen tussen de vaste en vloeibare fase in bodem bepalen, en zodoende belangrijk zijn met betrekking tot de biobeschikbaarheid van metalen, zijn:

- Complexatie in de vloeibare fase.
- Specifieke adsorptie (klei, organische materie, metaaloxiden en hydroxiden).
- Ionuitwisseling (klei).
- (Co)precipitatie/ontbinding.
- Vorming van een bodemoplossing, hiermee wordt een stabiel vast mengsel van twee of meer vaste stoffen bedoeld.

De term 'sorptie' wordt gebruikt indien er geen verdere specificatie gegeven is betreffende het verdelingsmechanisme van een sorbaat op een sorbent. Sorptie

van elementen op een mineraal oppervlak kan het resultaat zijn van vele mechanismen. Deze kunnen kort samengevat worden als volgt:

- Via Coulombse krachten kan een ion aan de oppervlakte van een mineraal gehecht zijn waarbij het hydratatiewater van het ion behouden wordt. Op deze manier kan het ion een "outer sphere" complex vormen met de reactieve groepen van het mineraaloppervlak.
- Indien het ion sommige van zijn hydratatiewater-moleculen verliest, wordt het rechtstreeks gebonden aan het oppervlak (chemische binding). Op deze manier wordt een "inner sphere" complex gevormd met de reactieve groepen van het oppervlak.
- Indien het "inner sphere" complex gesorbeerde polymeren omvat, kan nucleatie en vervolgens precipitatie, eventueel optreden.
- Diffusie en/of coprecipitatie kan optreden waarbij het gesorbeerde metaalion teruggevonden wordt in de sorberende matrix.

Deze processen bepalen de vermoedelijke chemische status van elementen. Ze bepalen hun oplosbaarheid en dus ook hun gedrag in, en hun impact op, de omgeving. In hoofdstuk 2.1.2 zal hierop verder ingegaan worden.

De hoeveelheid metalen die aan de vaste fase gesorbeerd wordt is voornamelijk afhankelijk van drie parameters: de bodemkarakteristieken (bodemtype), de pH-waarde en de concentratieverhouding tussen het gesorbeerde element en het ligand. Maar ook andere factoren beïnvloeden dit proces zoals: de concentratie en type van het gesorbeerde element, de ionensterkte, het voorkomen van competitieve ionen, temperatuureffecten ....

Het is duidelijk dat kennis van het fundamentele mechanisme, verantwoordelijk voor de immobilisatie, erg belangrijk is om zowel de efficiëntie als de robuustheid van het effect te voorspellen.
Ook het type en de compositie van de bodem is een belangrijk gegeven inzake zware metaal retentie. Over het algemeen hebben grofkorrelige bodems een lagere sorptiecapaciteit dan fijnverdeelde bodems. De fijnverdeelde fractie bevat bodempartikels met een groot specifiek oppervlak en een grote oppervlaktereactiviteit zoals o.a. kleimineralen, ijzer- en mangaan(hydr)oxiden, en humuszuren.
Kleien en metaal(hydr)oxiden danken hun immobiliserend vermogen aan de mogelijkheid tot specifieke adsorptie en kationuitwisseling.
Organische materie bevat een groot aantal functionele groepen en hoge CEC (Cation Exchange Capacity) waarden, hetgeen leidt tot de retentie van zware metalen door (voornamelijk) oppervlakte complexatie en precipitatie, alsook ionuitwisseling.

Ook veroudering van de bodem kan een belangrijke rol spelen bij de metaalimmobilisatie vermits stabiele oppervlaktecoatings gevormd worden in functie van de tijd. Zware metaal retentie door zulke bodems is in dat geval meer irreversibel van karakter.

2.1.1 Oorzaak van reactieve plaatsen[1]

Het immobiliserend vermogen van de bodem vindt deels zijn oorsprong in het voorkomen van reactieve plaatsen in/op zowel organische als anorganische componenten. Hierbij dient opgemerkt dat de reactiviteit van deze functionele groepen op het oppervlak niet vergelijkbaar is met de reactiviteit in oplossing daar bij een oppervlak sprake is van sterische effecten en uitsmeren van ladingen over naburige atomen ('proximity effecten').

Door de geringe afmetingen en plaatvorming (Al-octaëder en Si-tetraëder platen), is het soortelijk oppervlak van kleimineralen zeer groot. Door dit groot soortelijk oppervlak, hetgeen meestal onder invloed van isomorfe substitutie (bv. Si^{4+} vervangen door Al^{3+}) negatief geladen is, bezitten de kleimineralen het vermogen om kationen aan het oppervlak te adsorberen (Cation Exchange Capacity, CEC). Dit adsorberende vermogen stelt de kleimineralen in staat om nutriënten, zoals K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} en Na^+, gedeeltelijk vast te houden zodat volledige afvoer met door de grond percolerend water voorkomen wordt. Ook andere positief geladen stoffen, waaronder bodemverontreinigende zware metalen, kunnen op deze manier vast gehouden worden. Bepaalde kleimineralen (vb. vermiculiet) zijn in staat om kationen te fixeren in de tussenlagen. Ook bezitten de kleimineralen zwelcapaciteiten, door de adsorptie van kationen aan de buitenzijde van het mineraal waarbij water osmotisch gebonden wordt. Bij bepaalde kleimineralen (vb. montmorilloniet) kan de zwelling ook in het inwendige van het mineraal optreden. De kationen in de tussenlagen, veroorzaken dan osmotische waterbinding. Kleimineralen zoals kaoliniet, waarin geen isomorfe substitutie optreedt, bezitten een lage CEC en zeer geringe zwel- en krimpcapaciteiten.
Aan breuken en hoeken van het kleimineraal bevinden zich hydroxyl groepen waarvan de eigenschappen vergelijkbaar zijn met deze van de (hydr)oxiden. De resulterende reactiviteit is pH-afhankelijk in tegenstelling tot de bovenvernoemde reactiviteit bekomen door isomorfe substitutie welke pH-onafhankelijk is. Bovenop de voorgaande twee types van functionele groepen

[1] Referenties: - cursus milieuchemie
- Bouma, 1997.

bezitten kleimineralen een bijkomende reactiviteit door het voorkomen van ditrigonale siloxaancaviteit.

Het ladingsoverschot (reactieve plaatsen) van Fe- en Al-(hydr)oxiden is afhankelijk van de zuurtegraad van de oplossing waarin ze voorkomen. Aan het oppervlak van de (hydr)oxiden kunnen zich, drie verschillende groepen bevinden: $-O^-$, $-OH$, $-OH_2^+$. Onder invloed van basisch milieu treedt er deprotonatie op waardoor het substraat een negatief ladingsoverschot krijgt wat zijn CEC kan verklaren. In zuur milieu echter, zal het tegenovergestelde (protonatie) gebeuren zodat de hydr(oxiden) een positieve lading verkrijgen, hetgeen aanleiding geeft tot een 'Anion Exchange Capacity' (AEC). De pH waarbij het mineraal geen lading heeft wordt het 'point of zero charge (PZC)' genoemd.
Al- en Fe-oxiden bezitten een groot specifiek oppervlak, al is dit kleiner in vergelijking met de kleimineralen.

Humus kan omschreven worden als het eindproduct na afbraak van plantenmateriaal in een bodem. De chemische structuur en compositie van humus kan niet precies gespecificeerd worden, zodat er geen algemene chemische formule bestaat. Alhoewel het basismateriaal erg divers is, is er oppervlakkig gezien toch enige uniformiteit zichtbaar bij vergelijking van verschillende types humus. Dit kan mogelijk verklaard worden door het feit dat enkel een paar componenten van het basismateriaal het afbraakproces 'overleven' (waarschijnlijk ligninecomponenten). Ook de stelling, dat humificatie in feite een 'ad random' resynthese is van organische componenten, komende van de afbraakproducten van het basismateriaal (polysacchariden, aminozuren, fenolen, lignine fragmenten), wordt naar voren geschoven. De verschillende types van humus variëren voornamelijk in rangschikking en kwantiteit van de functionele groepen, maar de globale structuur is gelijkend.
Op basis van oplosgedrag kan de humeuze fractie onderverdeeld worden in humine, fulvozuren en humuszuren. Belangrijk hierbij is het feit dat fulvozuren meer carboxyl groepen bezitten dan humuszuren, deze laatste bezitten een groter hoeveelheid aan fenolen. De molecuulmassa van humuszuren is in het algemeen groter dan die van fulvozuren en varieert van 1500 tot meer dan 100 000 g mol^{-1}.
Humus kan gezien worden als een vertakte, opgerolde flexibele polymeerstructuur waarbij echter uitrekking van het polymeer kan optreden door de adsorptie van humus op een kleimineraal. Er dient opgemerkt dat zelfs bij een opgerolde structuur de interne ruimte beschikbaar blijft, zodat humus een groot specifiek (intern en extern) oppervlak bezit. In bijlage (figuur 12.1) wordt een model voor een molecule van de humeuze fractie voorgesteld.

De conformatie van het kluwen (opgerolde structuur) wordt beïnvloed door de samenstelling van de bodemoplossing. Bij lage pH is de vorm van het kluwen bolvormig en redelijk compact. Bij hoge pH zijn de carboxylzuurgroepen (R-COOH) gedissocieerd en is de organische stof negatief geladen ($R\text{-}COO^-$).

Onder invloed van deze negatieve ladingen stoten de ketens elkaar af en zullen zich zoveel mogelijk proberen te strekken met een zwelling tot gevolg. Daar kationen in de bodemoplossing de lading op de keten neutraliseren is dit effect kleiner bij een hoog zoutgehalte van de bodemoplossing zodat in dit geval de conformatieverandering relatief klein is.
De functionele, reactieve groepen van de organische stof spelen een belangrijke rol bij het binden van anorganische bestanddelen zoals zware metalen. Belangrijke groepen bij metaalbinding zijn de carboxylgroepen, en alcoholische en fenolische hydroxylgroepen. Voorbeelden van een aantal groepen aanwezig in humus- en fulvozuren worden weergegeven in figuur 2.3.

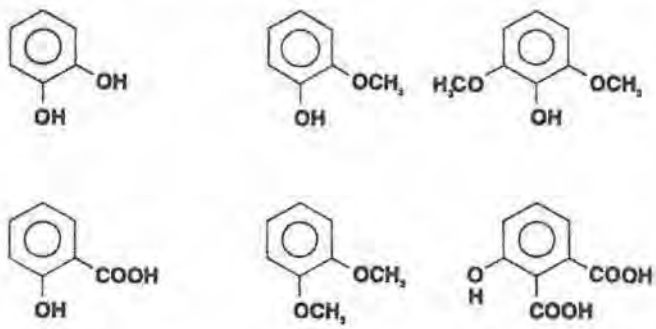


Fig 2.3: Voorbeeld van een aantal groepen aanwezig in humus- en fulvozuren (Connell, 1997).

De reactiviteit van een functionele groep wordt niet alleen bepaald door de eigenschappen van de groep zelf maar ook door de chemische structuur waarin de groep voorkomt.

Het totale gehalte aan zure functionele groepen in de organische stof bepaalt de CEC ervan die varieert van 5 tot 25 eq kg^{-1}. In tegenstelling tot de kleimineralen is de CEC van organisch materiaal sterk pH-afhankelijk (zie hoger).
Naast deze niet-specifieke adsorptie komt er ook specifieke adsorptie (complexatie) voor, waarbij een chemische binding gevormd wordt tussen het kation en de functionele groep. De stabiliteit van het gevormde complex hangt af van een reeks factoren. Ten eerste is er het verschil in specificiteit tussen de metaalionen onderling. Hoe hoger de valentie van het ion, des te sterker de binding. Daarnaast is de grootte van het ion en de mate waarin het in oplossing

gehydrateerd is van belang. Ook het type en ruimtelijke verdeling van de functionele groepen bepaalt de sterkte van de binding. Bij chemische structuren waarin verscheidene functionele groepen dicht bij elkaar voorkomen kan een meerwaardig metaalion met verschillende groepen tegelijk een binding aangaan. Ten derde hangt de binding af van de samenstelling van de bodemoplossing daar de kationen onderling in competitie treden met elkaar voor de verschillende functionele groepen. Het eerst ion dat een belangrijke rol bij deze competitie speelt is het proton. Bij lage pH zijn de meeste functionele groepen geprotoneerd zodat adsorptie van andere kationen slechts mogelijk is als het kation in staat is de protonen van de functionele groepen te verdrijven.
Een belangrijk deel van de organische stof is in de bodem gebonden aan kleimineralen. Echter, zowel kleimineralen als organische stof hebben een overwegend negatieve lading en stoten elkaar af zodat binding pas kan optreden indien er brugvormers aanwezig zijn. Dit zijn meestal meerwaardige kationen; met name calciumionen en driewaardige ijzer- en aluminiumionen spelen een belangrijke rol. De ijzer- en aluminiumionen aan de randen van de kleimineralen vormen sterke ionogene complexen met de functionele groepen van de humus. Naast deze binding spelen ook zwakkere bindingen, zoals waterstofbruggen, een rol bij de stabiliteit van het klei-humuscomplex. Humuszuren worden niet enkel aan kleimineralen gebonden maar ook aan ijzer- en aluminium(hydr)oxiden. De oxiden zijn voornamelijk positief geladen bij de zuurgraad van bodem (pH 3-8), hetgeen de binding met negatief geladen humus sterk bevordert.

2.1.2 Retentie van metalen

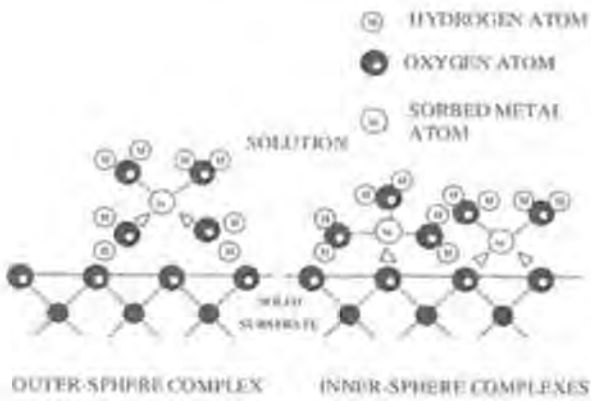
De mobilisatie van zware metalen wordt bepaald door verschillende fysische, chemische en biologische factoren. De meest belangrijke biochemische processen omvatten sorptieprocessen, redoxreacties, verweringsprocessen en speciatie. Deze processen worden gecontroleerd door chemische factoren zoals pH, redoxpotentiaal of chemische speciatie van het element.

Sorptie
Het voorkomen van sorptieprocessen is belangrijk met betrekking tot de reductie van het transport van zware metalen. Kennis van de precieze mechanismen van de optredende sorptie kan leiden tot de voorspelling van de toekomstige mobiliteit van het gesorbeerde metaal.
Sorptie kan algemeen omschreven worden als de verdeling van een sorbaat, hier het metaalkation, vanuit de waterfase op een sorbent. De grootte, het gedrag t.o.v. veranderingen in de omgeving en de reversibiliteit van de sorptie is afhankelijk van het sorptiemechanisme. Hiernavolgend worden enkele sorptiemechanismen van metalen aan anorganische sorbentia besproken.

Adsorptie is een specifieke vorm van sorptie welke gekarakteriseerd wordt als een accumulatie van het sorbaat op het grensvlak tussen de waterige oplossing en een vaste adsorberende fase zonder dat er een drie dimensionale moleculaire schikking gevormd wordt. Er is onvoldoende sorptie van het sorbaat om een neerslag te vormen. Adsorptie impliceert de vorming van tweedimensionale structuren op het water/mineraal grensvlak. Dit kan verder opgesplitst worden in twee types van adsorptie: niet specifieke (outer-sfeer complex) en specifieke (inner-sfeer complex) adsorptie. De niet specifieke adsorptie is voornamelijk elektrostatisch van aard (H-binding, Coulombse krachten, ...), de specifieke adsorptie omvat voornamelijk de vorming van chemische bindingen met het oppervlak (elektrostatisch, covalent). Indien **S** een oppervlakte metaalatoom van het sorberende mineraal is zodat **S**OH een voorstelling is van een oppervlakte hydroxyl site en M^{2+} een volledig gehydrateerd divalent metaalion voorstelt, kunnen de specifieke en niet specifieke adsorptie reacties voorgesteld worden als zijnde:

$\mathbf{S}OH + M^{2+}(aq) = \mathbf{S}OHM^{2+}$	niet specifieke adsorptie
$\mathbf{S}OH + M^{2+}(aq) = \mathbf{S}OM^{+} + H^{+}$	monodentaat specifieke adsorptie
$2\mathbf{S}OH + M^{2+}(aq) = (\mathbf{S}O)_2M + 2H^{+}$	bidentaat specifieke adsorptie

De eindproducten van de reacties kunnen schematisch voorgesteld worden als volgt:



Figuur 2.4: Schematische voorstelling van mogelijke sorptie complexen op het mineraalwater grensvlak (voorgesteld door de horizontale lijn). De gesorbeerde metalen worden voorgesteld als een cirkel met een M-label, zodat de verschillende types van sorptie configuratie duidelijk wordt.

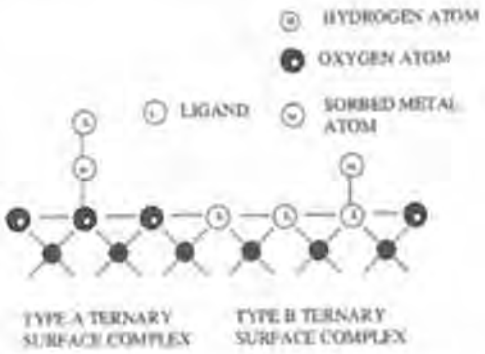
Bij niet-specifieke adsorptie komt de adsorptie voornamelijk voor op een negatief geladen oppervlak. Zodoende zal adsorptie in minder mate voorkomen bij een pH gelijk aan pH_{pzc}. Indien de pH nog lager is, zal zeer weinig

geadsorbeerd worden daar zowel het oppervlak als het sorbaat dezelfde lading heeft. De negatieve oppervlaktelading kan geneutraliseerd worden door indifferente elektrolyten waardoor de niet-specifieke adsorptie in mindere mate doorgaat.
In tegenstelling hiermee is bij de specifieke adsorptie de oppervlakte- lading niet bepalend. Bij een neutraal of zelfs positief oppervlak treedt de metaalopname toch nog op. Het verhogen van de ionensterkte van de oplossing zal zodoende weinig invloed hebben op de metaal adsorptie. De inner-sfeer complexen zijn sterker gebonden aan het oppervlak en zijn weinig onderhevig aan desorptie hetgeen positief is voor de lange termijn immobilisatie.

Ook ternaire oppervlaktecomplexen kunnen gevormd worden. Hierbij kan het gesorbeerde metaalion een brug vormen tussen het ligand L en het oppervlak of het kan indirect met het oppervlak gebonden zijn met behulp van een ligand. Het ligand kan zowel organisch als anorganisch van aard zijn. De duurzaamheid van het ternaire complex is afhankelijk van het ligand, metaal en aard van het oppervlak. Zodoende kan de binding sterker of minder sterk zijn dan de overeenkomende inner-sfeer adsorptie.
Deze onderverdeling in type A en type B ternaire complexen kunnen voorgesteld worden als:

$\mathbf{S}OH + M^{2+}(aq) + L^{-} = \mathbf{S}OML + H^{+}$ type A ternair oppervlaktecomplex
$\mathbf{S}OH + L^{-} + M^{2+}(aq) = \mathbf{S}LM^{2+} + OH^{-}$ type B ternair oppervlaktecomplex

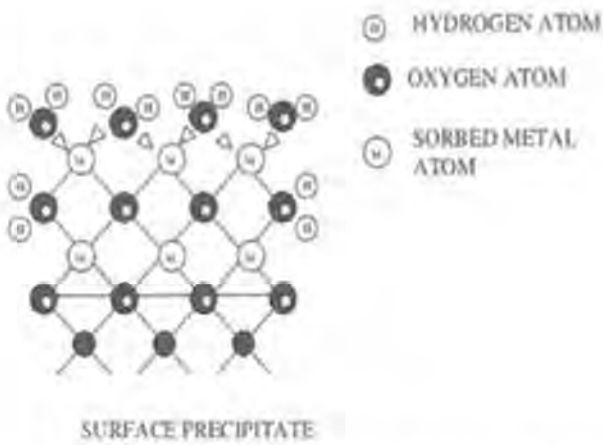
Schematisch wordt dit voorgesteld in figuur 2.5:



Figuur 2.5: Schematische voorstelling van a) type A ternair complex b) type B ternair complex tussen het metaal M, het mineraal oppervlak en ligand L welke rechtstreeks op het oppervlak gebonden is of via het gesorbeerde metaal.

Het effect van de ternaire complexatie op de sorptiecapaciteit zijn variabel, zowel een verhoogde als een verlaagde opname van het metaal kan voorkomen bij toevoegen van het ligand.
De vorming van complexen in oplossing kunnen het gedrag van metaalionen in de bodem zeer sterk beïnvloeden vermits de bindingseigenschappen van de metaalionen aan de vaste fase van de bodem afhankelijk is van de speciatie ervan.

Indien de mononucleaire adsorptie van ionen evolueert naar de vorming van multinucleaire adsorptie complexen waarbij er uiteindelijk een homogene neerslag op het oppervlak gevormd wordt, wordt er gesproken van oppervlakte**precipitatie**. Dit wordt schematisch voorgesteld in figuur 2.6.



Figuur 2.6: Schematische voorstelling van de oppervlakt precipitatie op het watermineraal grensvlak.

Hierbij dient opgemerkt dat deze oppervlakteprecipitatie kan voorkomen bij metaalconcentraties die lager zijn dan deze berekend uitgaande van de oplosbaarheid, geformuleerd voor de vaste kristallijne fase. Dit fenomeen is te verklaren door het voorkomen van een verhoogde metaalion concentratie aan het mineraal/water grensvlak. De eigenschappen van dit grensgebied verschillen met deze van de waterige fase. Enkele voorbeelden hiervan zijn: de ordening van de watermoleculen, de ladingsverdeling, concentraties van tegenionen.... Vermits het mineraal geen perfect glad oppervlak bezit maar breuken en onregelmatigheden vertoont, kan de aantrekkingskracht t.o.v. het sorbaat, de vorming van multinucleaire complexen en plaatselijke neerslagvorming bevoordelen.

Naast deze homogene oppervlakteprecipitatie kunnen er ook nog andere types van precipitatie voorkomen waarbij het metaal geïmmobiliseerd wordt. De vaste fase aan het oppervlak is een dynamisch systeem en kan oplossen waarbij een nieuwe heterogene vaste fase gevormd kan worden. Bij de vorming van zulk een precipitaat kan zowel materiaal gebruikt worden komende van het substraat als van de aanwezige metaalspecies in de oplossing zodat gesproken wordt van **coprecipitatie**. Dit fenomeen komt vaker voor bij aluminium gebaseerde substraten.
Een andere vorm van precipitatie waarbij beide delen (metaal en substraat) opgenomen worden, treedt op door middel van migratie, **diffusie** of inkapselen van het metaalion in de kristallijne structuur van de vaste fase, waar een substitutie met de oorspronkelijke ionen van het substraat kan plaatsvinden. Deze methode van metaal opname komt veelal voor bij kleimineralen met grote ruimtes tussen de lagen.

Geochemische parameters die de adsorptie beïnvloeden
De adsorptie van zware metaalionen wordt beïnvloed door een aantal parameters. De belangrijkste hiervan zijn: pH, type en speciatie van het metaalion, competitie, bodemcompositie en veroudering. Hierbij dient opgemerkt dat de pH de meest bepalende parameter is met betrekking tot de metaaloplossing en bodemoppervlak systeem.
In het algemeen stijgt het aantal negatief geladen oppervlakte plaatsen bij een pH toename, waardoor de metaaladsorptie meestal klein is bij lage pH-waarden. De adsorptie stijgt van quasi nul tot een nagenoeg volledige adsorptie binnen een vrij beperkt pH-gebied. Als voorbeeld wordt in figuur 2.7 de adsorptiecurve van Zn, Cd en Cu op een sediment, voornamelijk bestaande uit Al-, Fe- en Si-oxiden, gegeven. Merk op dat koper, in vergelijking met cadmium en zink, bij een lagere pH gesorbeerd wordt. Ook is de helling van de adsorptiecurve steiler dan deze van de andere twee elementen die zich eerder gelijkaardig gedragen.

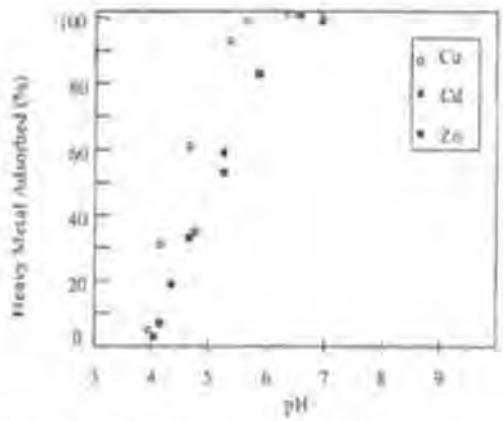


Fig 2.7: Cd, Cu en Zn adsorptie op een sediment in 10^{-3} M $NaNO_3$.

Algemeen geldende regels betreffende metaal selectiviteit kunnen niet gegeven worden daar deze afhankelijk is van een groot aantal parameters: de chemische eigenschappen van de reactieve oppervlaktegroepen, de graad van adsorptie (d.i. adsorbaat/adsorbent verhouding), de pH waarbij de adsorptie optreedt, de ionensterkte van de oplossing (hetgeen de competitie van andere kationen voor de bindingsplaatsen bepaalt), en het voorkomen van oplosbare liganden (welke complexen kunnen vormen met het vrije metaalion). Al deze variabelen kunnen een effect hebben op de metaaladsorptie isotherm.
De adsorptie van zware metalen wordt in beperkte mate beïnvloed door de aanwezigheid van monovalente metalen in achtergrondelektrolyten. Met betrekking tot competitieve ionen dient opgemerkt dat Ca-ionen de adsorptie aan ijzeroxiden onderdrukken.

Redoxreacties
De oxidatietoestand van metaalionen is afhankelijk van de redoxcondities opgelegd door de omgeving. Verandering van de redoxcondities kunnen aanleiding geven tot verandering van de oxidatietoestand van het metaal. Vooral Hg, As, Se, Cr, Mn en Fe zijn gevoelig aan deze veranderingen. Redoxpotentialen worden voornamelijk beïnvloed door pH en temperatuur, zodoende zullen de condities veranderen o.i.v. de jaargetijden en de hoeveelheid neerslag.
Reducerende omstandigheden kunnen leiden tot de verwijdering van opgeloste zware metalen door de vorming van sulfidemineralen. Licht reducerende of oxiderende omstandigheden en neutrale tot zure pH zorgen voor het oplossen van de reactieve oppervlakte Fe- en Mn-(hydr)oxiden.

2.2 Zink

Zink komt in de aardkorst voornamelijk voor onder de vorm van sulfiden (ZnS). Daarnaast wordt zink ook teruggevonden in silicaten na substitutie van Mg^{2+}. Bij verwering van deze zinkhoudende mineralen wordt het mobiele Zn^{2+} vrijgesteld, vooral in een zure, oxiderende omgeving. Deze mobiele fractie kan gemakkelijk geadsorbeerd worden aan mineralen en organische componenten zodat een accumulatie van zink in de toplaag waargenomen wordt (Kabata-Pendias, 2001). Een aanrijking in de lagere horizonten of een uniforme distributie kan echter ook voorkomen (Adriano, 1986).

De zinkconcentraties stijgen onnatuurlijk vanwege menselijke activiteiten. Het meeste zink wordt vrijgesteld tijdens industriële activiteiten, zoals mijnbouw, kool- en afvalverbranding en staalbewerking. Zink is een sporenelement dat essentieel is voor de menselijke gezondheid. Zinkdeficiëntie leidt tot een gebrek aan eetlust, afgenomen tastzin en reukzin, een traag wondherstel en huidpijnen. Zinktekorten kunnen aanleiding geven tot geboorteafwijkingen.
Hoewel mensen aanzienlijke hoeveelheden zink zonder problemen kunnen opnemen, veroorzaakt een teveel aan zink behoorlijke gezondheidsproblemen: buikkramp, huidirritaties, misselijkheid en braken, duizeligheid en bloedarmoede. Zeer hoge zinkgehalten kunnen de alvleesklier beschadigen en de eiwitstofwisseling verstoren, en aderverkalking veroorzaken.

Sorptieprocessen bepalen in grote mate de zinkconcentratie in bodems en worden beïnvloed door verschillende factoren zoals pH, hoeveelheid kleimineralen, CEC, organische materie en bodemtype (Bradl, 2005). Het gehalte aan Zn is positief gecorreleerd met de hoeveelheid organisch materiaal, met het kleigehalte en met de CEC. Een negatieve correlatie wordt opgemerkt met het gehalte aan $CaCO_3$ en pH (Adriano, 1986). 'Klei gebonden zink' is voornamelijk reversiebel gebonden op het kleioppervlak. De kleine restfractie is irreversibel gebonden door incorporatie in de kleistructuur (Tiller et al.,, 1962). In kalkrijke en alkalische bodems is de zinkimmobilisatie toe te schrijven aan de sorptie ervan door carbonaten, precipitatie onder de vorm van zinkhydroxiden en carbonaten.

Bij pH-waarden kleiner dan 7,7 is de dominante vorm in de bodemoplossing Zn^{2+}. Boven deze pH komt vooral $ZnOH^+$ voor. Bij pH-waarden boven 9,1 is de neutrale vorm $Zn(OH)_2$ dominant terwijl $Zn(OH)_3^-$ en $Zn(OH)_4^{2-}$ bijna nooit belangrijk zijn binnen de normale pH range van een bodemoplossing (Alloway, 1995).

Studies uitgevoerd door Lindsay (1972), Farrah (1977) en Pickering, en Wada en Abd-Elfattah (1978) leverden inzicht in processen betreffende zinkadsorptie aan bodembestanddelen. Zink wordt vrij sterk geadsorbeerd door klei en organische materie. Blijkbaar treden twee verschillende adsorptiemechanismen op. In zure omgeving blijkt zinkadsorptie voornamelijk gerelateerd te zijn aan de kation-uitwisselingsplaatsen op kleimineralen en organisch materiaal. Een basische omgeving leidt tot chemiesorptie van zink door de hogere concentratie aan organisch materiaal. (Alloway, 1995)
Mc Bride en Blasiak (1979) postuleerden dat nucleatie van zinkhydroxide op kleioppervlaktes aan de oorsprong ligt van de sterke pH-afhankelijke retentie van zink in bodems. Bij lage pH (<7) kan de adsorptie van Zn^{2+} gereduceerd worden door concurrerende kationen hetgeen mobilisatie en zodoende uitloging van zink in licht zure bodems bewerkstelligt. Bij een stijging in pH-waarden verhoogt de invloed van organische stof in bodem aanzienlijk, organo-zink complexen kunnen gevormd worden en instaan voor de mobiliteit van zink. In tegenstelling hiermee lijkt voor zandige zure bodems, organische stof de belangrijkste bodemcomponent inzake zink binding terwijl Al, Fe en Mn (hydro)oxiden minder belangrijk blijken.

Kleimineralen, (hydro)oxiden, en pH zijn waarschijnlijk de meest belangrijke factoren die de oplosbaarheid van zink in bodems bepalen. In tegenstelling hiermee blijken organische complexering en precipitatie van zink als hydroxide, carbonaat en sulfide verbindingen minder belangrijk te zijn. Zink kan erg immobiel worden door opname ervan in gelaagde silicaatstructuren. In vergelijking met de andere zware metalen is Zn relatief gemakkelijk oplosbaar in bodems, vooral in zure zandige bodems (Kabata-Pendias, 2001)

2.3 Cadmium

Cadmium komt in de aardkorst altijd voor in combinatie met zink. Er worden jaarlijks grote hoeveelheden cadmium in het milieu vrijgelaten, ongeveer 25.000 ton per jaar. Het grootste gedeelte van het vrijgestelde cadmium is toe te schrijven aan de verwering van rotsen. Een kleinere hoeveelheid komt via bosbranden en vulkaanuitbarstingen in de lucht terecht. De resterende hoeveelheid is toe te schrijven aan menselijke activiteiten.
Cadmium houdende afvalstromen van de industrie eindigen voornamelijk in de bodem. De veroorzakers van deze afvalstromen zijn de productie en verwerking van zink, fosfaatertsen en meststoffen. Cadmium houdend afval kan ook in de lucht terecht komen door de verbranding van huishoudelijk afval en het verbranden van fossiele brandstoffen.

De menselijke opname van cadmium vindt voornamelijk plaats via het voedsel alhoewel ook roken een belangrijke factor is met betrekking tot de cadmiumconcentratie in het lichaam.
Na opname wordt cadmium via het bloed naar de lever getransporteerd. Daar bindt het zich aan eiwitten om complexen te vormen zodat verder transport naar de nieren mogelijk wordt. Door accumulatie in de nieren wordt het filtermechanisme beschadigd zodat essentiële eiwitten en suikers uitgescheiden worden met een verdere beschadiging van de nieren tot gevolg. Een lange periode is nodig voordat het opgehoopte cadmium in de nieren wordt uitgescheiden. Andere schadelijke gezondheidseffecten die door cadmium veroorzaakt kunnen worden zijn:
- Diarree, buikpijn en braken
- Botbreuk
- Falen van de reproductie en mogelijk onvruchtbaarheid
- Schade aan het centrale zenuwstelsel
- Schade aan het immuunsysteem
- Psychologische stoornissen
- Mogelijke DNA-schade of de ontwikkeling van kanker

Cadmium is sterk geassocieerd met zink wat betreft zijn geochemie maar het heeft een sterkere affiniteit voor zwavel dan zink. In zure omgeving vertoont cadmium, in vergelijking met zink, een grotere mobiliteit. Deze mobiliteit wordt toegeschreven aan de zwakke sorptie van cadmium aan organische materie, kleien en oxides bij een pH kleiner dan 6 (McBride, 1994). Cadmium komt, in bodems en sedimenten, voornamelijk voor in de uitwisselbare fractie. Ook de fractie gebonden aan Fe- en Mn-oxide is belangrijk, gevolgd door de residuele fractie. Het overige gedeelte wordt teruggevonden in de carbonaatfractie terwijl de organische fractie te verwaarlozen is.
Cadmium komt in bodemwater voornamelijk voor als Cd^{2+}, maar ook verschillende complexe ionen ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$) en organische complexen kunnen gevormd worden. De concentratie en speciatie van cadmium in bodemwater is net zoals bij andere metalen gedeeltelijk afhankelijk van de ligandconcentratie in het bodemwater en de stabiliteitconstanten van de ligand-metaal complexen. (Alloway, 1995).
Het dynamisch evenwicht tussen de hoeveelheid cadmium in het bodemwater en de hoeveelheid geadsorbeerd aan de vaste fase van de bodem is afhankelijk van de pH, de speciatie van cadmium, de stabiliteit van cadmiumcomplexen, de bindingssterkte van de functionele groep, ionensterkte van de oplossing en de aanwezigheid van competitieve ionen (Pickering, 1980; Gerritse en Van Driel, 1984). De adsorptie/desorptie van cadmium en zink vertonen een grotere pH-afhankelijkheid dan lood en koper.

De meest belangrijke factoren die de mobiliteit van het Cd^{2+} ion bepalen zijn de pH en de redoxpotentiaal. Onder sterke oxidatievoorwaarden kunnen CdO en $CdCO_3$ gevormd worden (Kabata-Pendias, 2001).

De adsorptie van cadmium wordt verondersteld zeer snel te gebeuren. De capaciteit van de bodem om cadmium te binden, neemt toe met een factor 3 voor een stijging van de pH met 1 eenheid en dit binnen een pH gebied van 4,0 tot 7,7 (Christensen, 1984). Cadmium is het meest mobiel in zure bodems met een pH van 4,5 tot 5,5. In meer neutrale tot basische bodems is cadmium nagenoeg immobiel. Bij pH>7,5 wordt de mobiliteit voornamelijk bepaald door de oplosbaarheid van $CdCO_3$ en waarschijnlijk ook van $Cd_3(PO_4)_2$ (Adriano, 1986; Street et al., 1977).
Door gebruik van meervoudige regressie op data van 22 verschillende bodems kon door Alloway et al. (1985), aangetoond worden dat pH tesamen met organische materie en de aanwezigheid van (hydr)oxiden belangrijke factoren zijn met betrekking tot de specifieke adsorptie van Cd.

Behalve de zuurtegraad is ook de concentratie van cadmium in bodem een belangrijk gegeven. Bij hoge Cd^{2+} activiteit zal precipitatie sneller plaatsvinden, bij lage Cd^{2+} activiteit wordt de ionenuitwisseling belangrijker (Adriano, 1986).
De sorptie van cadmium in de bodem is ook in belangrijke mate afhankelijk van de aanwezigheid van competitieve kationen in de bodemoplossing. Kationen als Ca^{2+} en Zn^{2+} kunnen de efficiëntie van permanent geladen kleïen om cadmium te binden sterk reduceren of de aanwezigheid ervan in de bodemoplossing kan zelfs aanleiding geven tot cadmium desorptie (Christensen, 1984).

De adsorptie van cadmium aan organische materie en aan Fe- en Mn-oxiden is bestudeerd door Gadde en Laitinen, (1973), Forbes et al., (1976), en Street et al., (1977). Algemeen kan gesteld worden dat de cadmiumactiviteit sterk beïnvloed wordt door de pH: in zure bodems wordt de cadmiumoplosbaarheid voornamelijk bepaald door organische materie en oxiden. Voor alkalische bodems blijkt de precipitatie van cadmiumverbindingen bepalend te zijn.

2.4 Koper

Omdat koper zowel op natuurlijke wijze als door middel van menselijke (industrie en landbouw) activiteiten vrijkomt, is het wijdverspreid in het milieu. Voorbeelden van natuurlijke bronnen zijn: door de wind verspreide stof, bedorven vegetatie, bosbranden en zeedamp, ... Een paar voorbeelden van menselijke activiteiten die bijdragen tot het vrijmaken van koper zijn verbranding van fossiele brandstoffen, mijnbouw, metaalproductie, bosbouw en de productie van fosfaatmeststoffen. De mondiale koperproductie neemt nog

steeds toe met een stijging van de concentratie in het milieu tot gevolg. Koper wordt vaak gevonden in de buurt van mijnen, industrieën, stortplaatsen en afvalbergen.

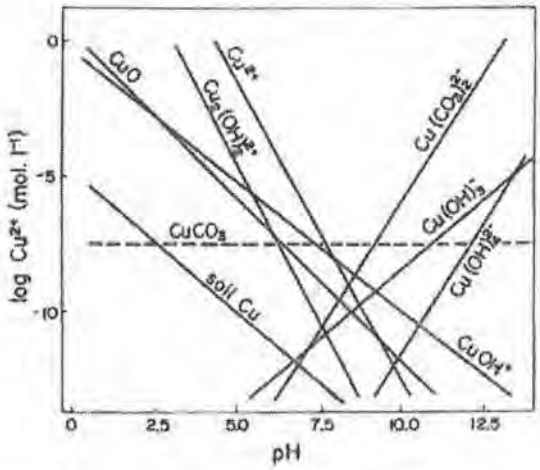
Bij kopercontaminatie van bodem is koper sterk gebonden aan organische materie en mineralen. Als een gevolg hiervan verplaatst koper zich niet over grote afstanden zodat er weinig risico is tot contaminatie van het grondwater. In oppervlaktewater kan koper grote afstanden afleggen, zowel gesuspendeerd aan slibdeeltjes of als vrije ionen. De activiteit van de bodem kan door koper verstoord worden daar het een negatieve invloed heeft op de activiteit van micro-organismen en wormen. De ontbinding van organische materie kan daardoor vertraagd worden.

Koperopname is essentieel voor de menselijke gezondheid alhoewel teveel koper aanzienlijke gezondheidsproblemen kan veroorzaken. Lange termijn blootstelling aan koper kan irritatie opwekken aan de neus, mond en ogen en hoofdpijn, buikpijn, duizeligheid, braakneigingen en diarree veroorzaken. Zeer hoge opnamen van koper kunnen schade aan lever en nieren teweeg brengen met zelfs de dood tot gevolg. Industriële blootstelling aan koper houdende dampen of aërosolen kan resulteren in metaaldampkoorts. Chronische kopervergiftiging resulteert in Wilson's Disease, met als symptomen levercirrose, hersenbeschadiging, geboorteafwijkingen en koperneerslag in het hoornvlies.

Koper komt voor in verschillende mineralen, met vaak als basis eenvoudige of complexe sulfiden.
De totale hoeveelheid koper in bodems kan ingedeeld worden in zes fracties: vrije ionen, anorganische en organische complexen in bodemwater; uitwisselbaar koper; stabiele organische complexen met humus; koper geadsorbeerd door (hydr)oxiden van Mn, Fe en Al; koper geadsorbeerd op het colloïdale klei-humus complex; en koper gebonden in de mineraalstructuur (Alloway, 1995).

De meest voorkomende mobiele vorm van koper is Cu^{2+} alhoewel ook andere ionische identiteiten kunnen voorkomen. De fixatie van koper aan bodemdeeltjes is toe te schrijven aan volgende processen: adsorptie; occlusie en coprecipitatie; organische chelatie en complexatie en microbiële fixatie (Kabata-Pendias, 2001). Adsorptiemechanismen van koper zijn bestudeerd door McLaren en Crawford (1973), McBride (1981), James en Barrow (1981) en Kitagishi en Yamane (1981). Niet-specifieke sorptie (gemakkelijk uitwisselbaar) van koper is minder voorkomend dan specifieke sorptie waarbij door reactie met elektronenpaardonors sterke bindingen worden gevormd. De adsorptie van koperionen aan mineralen in bodem is afhankelijk van de oppervlaktelading van de mineralen, die op haar beurt functie is van de pH. De adsorptie van

koperionen kan in functie van de pH uitgedrukt worden (zie figuur 2.8). Verder blijkt bij voorkeur $CuOH^+$ gesorbeerd te worden in vergelijking met Cu^{2+} (Bodek et al., 1988).



Figuur 2.8: Oplosbaarheid van koperionen en kopercomponenten in bodem.

De oplosbaarheid van zowel de anionische als de kationische vormen van koper neemt sterk af bij pH 7 tot 8 (Locascio 1978). Uit figuur 2.8 blijkt dat bij een pH lager dan 7 de hydrolyseproducten van koper ($CuOH^+$ en $Cu_2(OH)_2^{2+}$) de belangrijkste vormen zijn, terwijl boven een pH van 8 vooral de anionische hydroxy-complexen belangrijk worden (Kabata-Pendias, 2001). Het relatief immobiele koper komt in de bodemoplossing echter vooral voor onder de vorm van oplosbare organische chelaten. Ook McBride en Blasiak (1979) stelden dat door de grote affiniteit van koper voor het vormen van organische complexen, het grootste gedeelte van koper in de bodemoplossing aanwezig is als oplosbare organische koper complexen.

De grootste hoeveelheid koper wordt geadsorbeerd aan ijzer (hematiet, goethiet), Mn-oxiden, amorfe Fe en Al hydroxiden en kleien (Kabata-Pendias, 2001). De niet-specifieke adsorptie van koper omvat occlusie, coprecipitatie en substitutie. Sommige bodemmineralen zoals Al en Fe hydroxiden, carbonaten, fosfaten en bepaalde kleien kunnen koper binden in een niet uitwisselbare vorm. Hierbij kan chemiesorptie, zijnde de vorming van bindingen door zuurstofbruggen, optreden.
Met verschillende anionen zoals sulfides, carbonaten en hydroxiden kunnen neerslagen gevormd worden waardoor koper relatief immobiel is in de bodem.

Organische chelatie en complexatie zijn eveneens belangrijke reacties voor wat betreft het gedrag van koper in bodems. Organische substanties vormen (stabiele) complexen met koper (zowel oplosbare als niet oplosbare) zodat de koper bindende capaciteit van de bodem en de oplosbaarheid van koper in hoge mate afhankelijk zijn van de aard en de hoeveelheid organisch materiaal in de bodem. Door de sterke affiniteit die koper vertoont voor organische stof is de fractie van koper gebonden aan organisch materiaal veel groter dan deze van ander metalen (McGrath et al., 1998). Ook kan de organische materie de reactie van koper met anorganische componenten beïnvloeden. De adsorptiemaxima van de verschillende bodemingrediënten daalt in de volgorde: Mn oxide > organische materie > Fe oxiden > kleimineralen (Adriano 2001).

Tenslotte kan opgemerkt worden dat ook microbiële fixatie een voorname rol speelt bij de binding van koper in bepaalde oppervlakte horizonten. Hirebij wordt de hoeveelheid koper, gefixeerd door micro-organismen, bepaald door de concentratie van het metaal, de bodemkenmerken en het groeiseizoen.

2.5 Lood

Vanwege de toepassing van lood in benzine, is er een onnatuurlijke loodcyclus ontstaan. Deze loodcyclus is veel uitgebreider dan de natuurlijke loodcyclus en heeft ervoor gezorgd dat loodvervuiling een mondiaal probleem is. Niet alleen gelode benzine zorgt ervoor dat de concentratie aan lood in het milieu stijgt, ook andere menselijke activiteiten zoals de verbranding van fossiele brandstoffen, industriële processen en de verbranding van vaste afvalstoffen dragen hier aan bij. Bodemfuncties kunnen verstoord worden door lood, dit komt voornamelijk voor in de buurt van snelwegen en landbouwgronden, waar extreem hoge concentraties aanwezig kunnen zijn.

Lood kan het menselijk lichaam binnendringen via de opname van voedsel (65%), water (20%) en lucht (15%). Voedsel zoals fruit, groenten, vlees, granen, zeevoedsel, frisdranken en wijn kunnen aanzienlijke hoeveelheden lood bevatten. Ook sigarettenrook bevat kleine hoeveelheden lood. Lood kan in het drinkwater terecht komen via de corrosie van pijpleidingen.
Lood kan een aantal ongewenste effecten hebben:
- Verstoring van de biosynthese van hemoglobine en bloedarmoede
- Een verhoging van de bloeddruk
- Nierbeschadiging
- Miskramen
- Verstoring van de zenuwstelsels
- Hersenbeschadiging

- Afgenomen vruchtbaarheid bij mannen door beschadiging van het sperma
- Verminderde leermogelijkheden bij kinderen
- Gedragsstoornissen bij kinderen, zoals agressie, impulsief gedrag en hyperactiviteit
- Via de placenta kan een foetus in contact komen met lood waardoor ernstige schade aan het zenuwstelsel en de hersenen kan optreden.

De natuurlijke, primaire vorm van lood is galeniet (PbS). Lood komt voornamelijk voor als Pb^{2+}, hoewel ook de geoxideerde vorm Pb^{4+} gekend is. Bij de verwering van Pb sulfides kunnen enerzijds carbonaten gevormd kunnen worden en anderzijds is incorporatie in kleimineralen, Fe- en Mn-oxiden, en organisch materiaal mogelijk. De geochemische eigenschappen van Pb^{2+} benaderen deze van de divalente aardalkaligroep zodat Pb over de mogelijkheid beschikt om K-, Ba-, Sr- en zelfs Ca-ionen te verdringen van sorptieplaatsen en in mineralen. Kabata-Pendias, 2001). Lood is beschreven als het minst mobiele element onder de zware metalen. De oplosbaarheid van lood wordt 100 maal kleiner geschat dan de oplosbaarheid van cadmium in het pH gebied van 5 tot 9 (Jurinak en Santillan-Medrano, 1975). De relatief lage loodconcentraties in de natuurlijke bodemoplossing zijn daarvan een illustratie.
Lood is vooral geassocieerd met kleimineralen, Mn-oxiden, Fe- en Al-hydroxiden en organisch materiaal. In sommige bodems kan lood voorkomen in calciumcarbonaat of fosfaatpartikels (Kabata-Pendias, 2001)

Hydrolyse van lood treedt op bij lage pH. Bij een pH>9 is de vorming van $Pb(OH)_2$ belangrijk, terwijl de vorm $Pb(OH)^+$ dominant is bij een pH tussen 6 en 10, zie figuur 2.9.

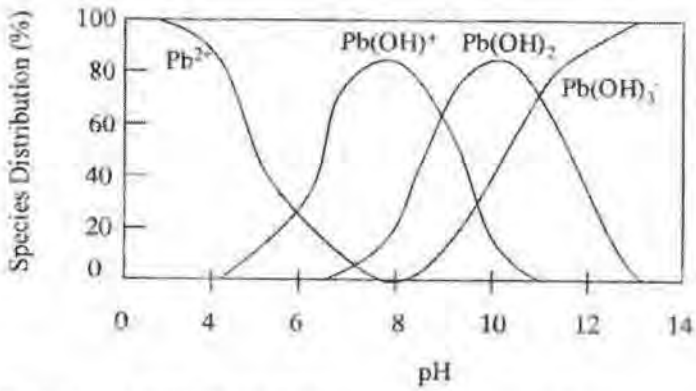


Fig. 2.9: Chemische speciatie van lood in water in functie van de pH.

De carbonaathoeveelheid in bodems speelt een belangrijke rol (Bradl, 2005). Toevoegen van kalk aan bodem zal de oplosbaarheid van lood sterk doen dalen. Bij een hoge pH kan lood neerslaan als hydroxide, fosfaat of carbonaat. Ook de vorming van lood organische complexen wordt bevorderd onder invloed van de verhoogde pH (Kabata-Pendias, 2001).
In niet kalkhoudende bodems wordt de oplosbaarheid van lood vooral bepaald door $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$ of $Pb_5(PO_4)_3OH$, afhankelijk van de zuurtegraad van de bodemoplossing (Bradl, 2005).

De hoogste concentraties aan lood worden vaak gevonden in organisch rijke oppervlaktehorizonten (Fleming et al., 1968). Organisch materiaal kan dan ook beschouwd worden als een belangrijke opslagplaats voor lood in verontreinigde bodems.

2.6 Arseen

Arseen komt, in kleine concentraties, van nature voor. Vooral vanwege menselijke activiteiten, zoals mijnbouw en smelten van metalen, is van nature immobiel arseen gemobiliseerd. Arseen wordt voornamelijk uitgestoten door de koperproducerende industrie, maar komt ook vrij bij de productie van lood en zink en in de landbouw.

Arseen is een van de meest giftige elementen. Blootstelling aan verhoogde arseenconcentraties kan voorkomen door het werken met arseen, door het nuttigen van grote hoeveelheden wijn, door het gebruik van geconserveerd hout bij woningbouw, door landbouwgronden waar in het verleden arseenbevattende pesticiden gebruikt zijn.

De blootstelling aan anorganisch gebonden arseen kan verschillende gezondheidseffecten hebben, zoals irritatie van maag en ingewanden, een afgenomen productie van rode en witte bloedcellen, veranderingen van de huid en longirritatie. De opname van aanzienlijke hoeveelheden anorganisch gebonden arseen verhoogt de kans op de ontwikkeling van kanker (voornamelijk huidkanker, longkanker, leverkanker en lymfeklierkanker). Een zeer grote blootstelling aan anorganisch gebonden arseen kan bij vrouwen onvruchtbaarheid en miskramen veroorzaken en bij zowel mannen als vrouwen kan het dermatologische effecten, een afgenomen weerstand tegen infecties, hartstoornissen en hersenschade veroorzaken. Tenslotte kan anorganisch gebonden arseen ook het DNA beschadigen, dit in tegenstelling tot organisch gebonden arseen.

Arseen komt voor in een groot aantal oxidemineralen, ontstaan door de verwering van zijn sulfideafzettingen. Het betreft hier arsenaten en arsenieten, waarbij arseen gecombineerd wordt met bepaalde metalen zoals ijzer, lood en koper. Echter, het meest voorkomende arseenmineraal is een sulfide: arsenopyriet (FeAsS).
Alhoewel arseenmineralen en componenten gemakkelijk oplosbaar zijn is de arseenmigratie beperkt door de sterke sorptie aan kleien, hydroxiden en organische materie.
De oxidatie toestanden van arseen zijn -3, 0, +3 en +5 waarbij As^0 en As^{3+} typerend zijn voor reducerende omstandigheden. De meest voorkomende mobiele vorm van arseen in de pH range van 7 tot 9 zijn de complexe anionen: AsO_2^-, AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ en $H_2AsO_3^-$ (Kabata-Pendias, 2001).
Crecelius et al. (1986) vond dat onder de meeste omgevingscondities, As^{5+} voorkomt onder de vorm van $H_2AsO_4^-$, terwijl As^{3+} (onder de vorm van H_3AsO_3) enkel dominant is bij lage pH en Eh condities.

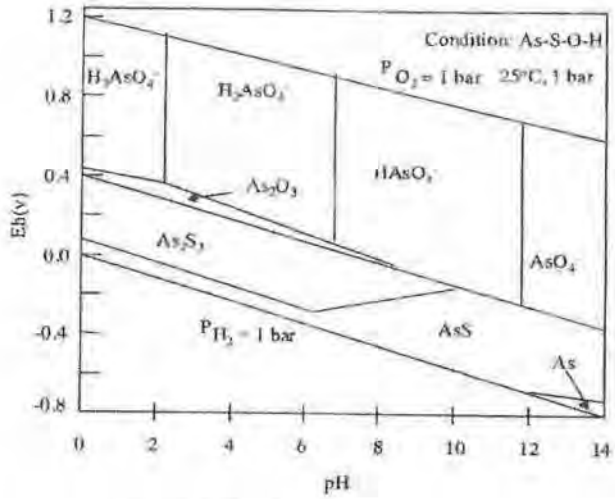


Fig 2.10: Pourbaix diagram van arseen.

De reacties van arseen in bodems worden voornamelijk bepaald door de oxidatietoestand, voor de meeste bodems is deze oxidatietoestand van As "+3" en "+5". As(III) is mobiel en oplosbaar zodat deze vorm het meeste toxisch is (Bradl, 2005). Arsenaationen worden gemakkelijk geïmmobiliseerd door bodemcomponenten zoals kleien, fosfaten, humus, calcium en in de belangrijkste mate door gehydrateerde Fe- en Al-oxiden (Kabata-Pendias, 2001).

In water is de meest voorkomende vorm As(V) indien voldaan is aan de volgende condities: hoog opgelost zuurstof, alkalische pH, hoge redox potentiaal, beperkte hoeveelheid organische stof. As(III) wordt eerder gevormd tijdens tegenovergestelde condities (Bradl, 2005).

Verschillende bacteriën versnellen de oxidatie van arseniet naar arsenaat tesamen met de methylering en alkylering van arseenverbindingen. Methylering van arseenverbindingen speelt een belangrijke rol in de vorming van vluchtig arseen waarbij overgang van het bodemcompartiment naar het luchtcompartiment mogelijk wordt.

3 Metaalimmobilisatie

De remediatie van metaalgecontamineerde bodems door inmengen van additieven beoogt een daling van de metaalmobilisatie. De inmenging stelt als doel de reductie van de metaaloplosbaarheid tot een punt waar er een beperkte sensitiviteit is voor wijzigingen in fysico-chemische bodemparameters. Bijkomend wordt een erg lage toegankelijkheid en verhoogde resistentie voor zowel chemische als biologische processen beoogd.
Een groot aantal types van additieven zijn gekend: fosfaten, kalk, Fe en Mn-oxiden, organisch materiaal en aluminosilicaten (Vangronsveld et al., 1998, Tels 1987).
Uitgaande van een voorafgaandelijk project (EFRO 1999) werden twee veelbelovende additieven geselecteerd zijnde 'cycloonas type H' en staalgrit. De toevoeging van specifieke bodemadditieven om een significante daling van metaalgehalten in oplossing te induceren wordt toegepast bij de lange termijn immobilisatie van metalen (Mench et al., 1994a, 1994b, 2000; Vangronsveld et al., 1995, 1996; Geebelen et al., 2002, 2003; EFRO project, 1999).

3.1 Beringiet en 'cycloonas type H'

Omwille van uitputting van de beringiet voorraad wordt een cycloonas gebruikt welke sterk vergelijkbaar is wat betreft vorming en eigenschappen met het vroegere beringiet.

Beringiet is een gemodificeerd aluminosilicaat, ontstaan uit het "fluidized bed burning" proces (800°C) bij de verbranding van kolenafval afkomstig van de koolmijn in Beringen.
Dit verbrande materiaal bevat 30% koolstof, de overige anorganische fractie bestaat hoofdzakelijk uit schisten. Volgende mineralen zijn aanwezig in deze schist:

- Kwarts: SiO_2
- Illiet: $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2.xH_2O$, het meest voorkomende kleimineraal in deze schist.
- Kaoliniet: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
- Chloriet: $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
- Calciet: $CaCO_3$
- Dolomiet: $(Ca,Mg)CO_3$
- Anhydriet : $CaSO_4$
- Sideriet: $FeCO_3$
- Pyriet: FeS_2

Onderstaand worden de structuren van illiet (fig 3.1a), chloriet (fig. 3.1b) en kaoliniet (fig. 3.1c) schematisch voorgesteld.

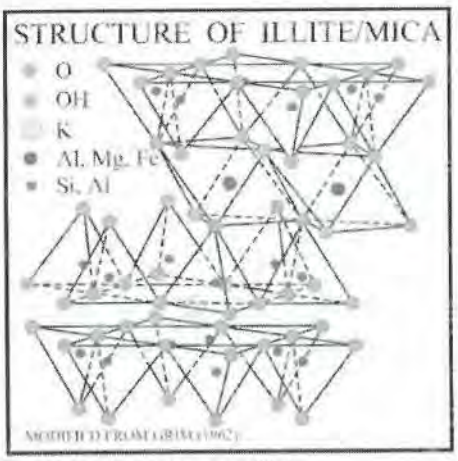


Fig. 3.1a: Structuur van illiet

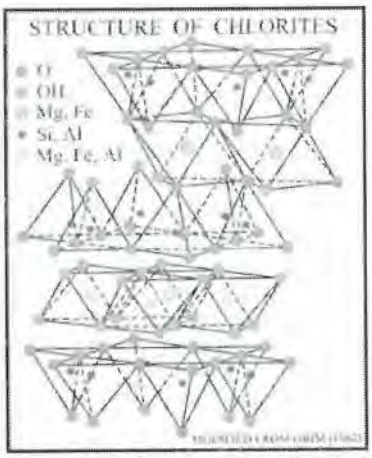


Fig. 3.1b: Structuur van chloriet

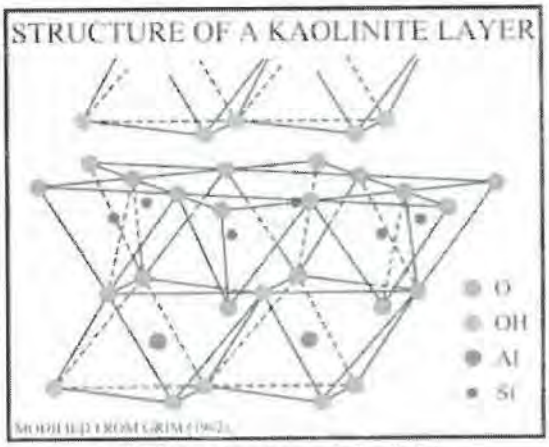


Fig. 3.1c: Structuur van kaoliniet

Tijdens de verbranding treedt er gedeeltelijke afbraak en herkristallisatie van de schisten op. Hierdoor wordt een nieuw kristallijn mineraal gevormd. Dit mineraal, ettringiet, heeft volgende samenstelling: $6CaO.Al_2O_3.3SO_4.31H_2O$ (zie figuur 3.2). Ook andere mineralen van de pyroauriet ($Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$) en de hydrotalciet ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$) familie worden gevormd.

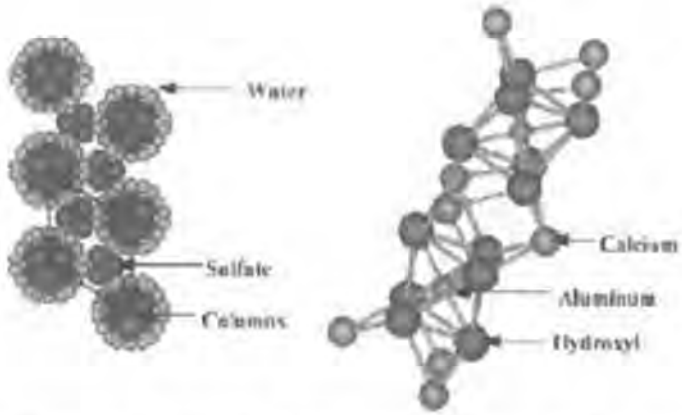


Fig. 3.2: De structuur van ettringiet. In het rechtergedeelte van de figuur wordt een kolom (uit het linkergedeelte van de figuur) uitvergroot.

Door de thermische behandeling bij 800°C, reduceren de zwel en krimp karakteristieken (in aan- of afwezigheid van water) in aanzienlijke mate alhoewel de gelaagde structuur behouden blijft. De inwendige oppervlakken zijn beter bereikbaar voor nucleatie en microprecipitatie, gevolgd door kristallisatie. Hierna kunnen de cycloonassen (<0.2 mm) afgescheiden worden door gebruik van een cycloon. De eigenschappen van de cycloonassen zijn verschillend van de andere fracties, nl. vliegassen en bodemassen. De cycloonassen hebben een hoge immobilisatiecapaciteit voor verschillende metalen hetgeen verwacht wordt daar de bovenstaande mineralen gekend zijn voor hun hoge sorptie capaciteit. De cycloonassen bevatten dezelfde elementen als de oorspronkelijke schisten nl. voornamelijk SiO_2 en Al_2O_3. Door de aanwezigheid van MgO en CaO is de pH van het product ongeveer 11. Deze oxiden zijn gevormd door calcinatie van $CaCO_3$ en van $(Ca,Mg)CO_3$ uit het oorspronkelijke schist. Zo kunnen de overeenkomende calciumionen en magnesiumhydroxiden gevormd worden bij contact met water wat tegelijkertijd de hoge bufferingcapaciteit verklaart.

De hoge metaalimmobilisatiecapaciteit van cycloonas wordt toegeschreven aan een combinatie van drie sorptie mechanismen nl. chemische precipitatie, ionuitwisseling en kristalgroei. Volgend driestaps sorptieproces wordt verondersteld:

1) Adsorptie op de goed bereikbare plaatsen van het gemodificeerde klei. Deze plaatsen zijn ontstaan door toedoen van het "kalk effect" van $Ca(OH)_2$ en $Mg(OH)_2$. Hierbij worden waterstofionen geabsorbeerd zodat er plaatsen vrij komen op de klei welke beschikbaar zijn voor de binding van andere kationen. Deze stap treedt snel op (uren).

2) Coprecipitatie met Al, Fe en Mn oxiden, hetgeen karakteristiek is voor gemodificeerde oppervlakken (langzamer, dagen).
3) Kristalgroei op en metaaliondiffusie in het oppervlak van het cycloonas. Deze laatste stap is verantwoordelijk voor de permanente daling in de metaal extraheerbare fractie door chemicaliën en planten (zeer langzaam, jaren).

De optimale beringietconcentratie ingemengd in metaalgecontamineerde bodems wordt bepaald door de efficiëntie van het additief om metalen te immobiliseren en het eventuele effect op de essentiële elementen welke beschikbaar zijn voor de plant. Voor een zink gecontamineerde bodem is deze optimale concentratie 5%. Bij inmengen met het andere cycloonas (type H) wordt eenzelfde concentratie aangehouden.
De optimale beringiet concentratie kan variëren in functie van het bodemtype en graad van contaminatie. In zandige bodems is de verhoging van de bodemwater-retentie-capaciteit een bijkomend voordeel van cycloonas toevoeging. Ook de in het beringiet aanwezige calcium en fosfaat, opneembaar door de plant, zorgt voor een betere groei van de planten in vergelijking met de onbehandelde niet gecontamineerde bodems.

3.2 Staalgrit

Ijzer en mangaan (hydr)oxiden zijn opgebouwd uit een kubische en hexagonale anionische pakking waarbij elke anionische laag gemiddeld eenzelfde hoeveelheid kationen bevat. De hoge reactiviteit van de (hydr)oxiden is het resultaat van het voorkomen van hydroxyl groepen. Deze zijn ideaal om bindingen te vormen tussen metalen daar de OH-OH afstand overeenkomt met de coördinatie van de metalen (Mench et al., 1998)

In tegenstelling tot beringiet is de invloed van staalgrit op de pH minder groot, zodat gebruik in gecontamineerde bodems mogelijk is zonder negatieve effecten op de beschikbaarheid van nutriënten teweeg te brengen.
Staalgrit is een industrieel product dat voornamelijk ijzer bevat (97%). Andere elementen zijn: Mn (0,6-1%), Si (0,8-1,2%), C (0,8-1,2%) en Cr (0,2-0,5%). Staalgrit corrodeert gemakkelijk met de vorming van Fe- en Mn-oxiden tot gevolg. Door de oxidatie van Fe kunnen metaalionen coprecipiteren in het 'in-situ' gevormde ijzer(hydr)oxide.
Ook 'coating' van bodempartikels door Fe en Mn oxiden treedt op waarbij een groot oppervlak gecreëerd wordt voor reactie met elementen in het bodemwater.

In tabel 3.3 wordt een vergelijking gemaakt tussen cycloonas en staalgrit wat betreft hun totale concentratie aan targetelementen (Zn, Cd, Cu, Pb en As) en de totale concentratie aan Ca, Mg, K, Na, P en S (Geebelen 2002).

Tabel 3.3: Totale concentraties in cycloonas en staalgrit. Concentratie uitgedrukt in mg/kg.

	Zn	Cd	Cu	Pb	As
cycloonas	152	<1	41	38	<2
staalgrit	79	60	834	75	<2

	Ca	Mg	K	Na	P	S
cycloonas	46376	8280	11018	2362	91	13344
staalgrit	205	<1	62	<1	107	403

Geebelen 2002

3.3 Invloed van de additieven over een lange periode

De duur van de immobilisatie is belangrijk om de bruikbaarheid van een additief in te schatten. Door effecten als biologische activiteiten, invloed van het klimaat (water, temperatuur), en ander abiotische factoren zoals zure regen wordt het erg moeilijk om het effect van een additief op het veld in functie van de tijd in te schatten. Variërende condities in de bodem zoals pH en Eh kunnen aanleiding geven tot opgeloste metalen. Het voorkomen van organisch materiaal afkomstig van planten verhoogt de metaalimmobilisatiecapaciteit van een bodem. Door dit organische materiaal kan de metaalvorm overgaan van een ionische naar een complexe vorm. Dit resulteert in een verlaagde opname van metalen door planten en waarschijnlijk ook door bodemorganismen. De verlaagde opname door planten en dus het verlaagde voorkomen van metalen in de biomassa, resulteert in een lagere fytotoxiciteit en een verlaagde transfer van metalen naar herbivoren.

4 Materialen en methoden

Het experimentele programma is onderverdeeld in drie delen (additieven, controle- en Maatheidebodem). Gelijkaardige experimenten worden uitgevoerd voor elk van de drie onderdelen. In bijlage wordt een schematisch overzicht van de experimenten gegeven (schema 3 tot 6).
Om meer inzicht te verkrijgen in de werking van additieven worden niet enkel proeven uitgevoerd met additief-ingemengde bodems (zowel gecontamineerde als controlebodem) maar ook met de additieven apart.
Een voorbehandeling van de controlebodem en de additieven is nodig opdat een vergelijkbare hoeveelheid metalen in acht genomen wordt voor elk van de drie delen.

Na voorbehandeling worden verschillende één-staps extracties en een 'aqua regia' ontsluiting op de stalen uitgevoerd. Vervolgens worden enkele parameters, zoals pH, geleidbaarheid en metaaliongehalten (Zn, Cd, Cu, Pb en As), bepaald in de extracten en 'aqua regia' ontsluitingen. Aan de hand van de verschillende 'één staps' extracties wordt een inschatting gemaakt van de mobiele en mobiliseerbare fractie. Tesamen met de beginconcentratie ('aqua regia' ontsluiting) leidt dit tot de formulering van een immobilisatie-efficiëntie voor de gebruikte additieven.
Alle metingen worden in 16-voud uitgevoerd teneinde een statistische analyse mogelijk te maken.

4.1 Voorbehandeling additieven (zie schema 1 en 2 in bijlage).

Aan de hand van experimenten op bodem/additief mengsels kan een uitspraak gedaan worden betreffende het immobiliserend vermogen van de additieven. Maar ook de bodem zelf gedraagt zich als een reservoir van metalen. Om inzicht te verkrijgen omtrent de interactie van de additieven met metalen worden gelijkaardige experimenten op additief/bodemwater mengsels uitgevoerd.

De additieven krijgen een voorbehandeling waarbij er opgeloste metalen aan het additief toegevoegd worden. Dit gebeurt door het in contact brengen van de additieven met een 'metaalbeladen' oplossing. De hoeveelheid metaalionen in deze oplossing is gerelateerd aan de totale metaalhoeveelheid in de gecontamineerde bodem.
Om de 'metaalbeladen' oplossing aan te maken wordt in eerste instantie bodemwater bereid. Een niet gecontamineerde referentiebodem wordt gedurende 24 uur geschud met millipore water in een verhouding van 1:10

(m/v). Na affiltreren over een millipore filter (0,45 µm) wordt een oplossing bekomen met een geleidbaarheid van 80 µS/cm en een pH van 7,00. Met behulp van dit bodemwater wordt een oplossing van de 5 targetelementen aangemaakt. De volgende chemicaliën worden hiervoor gebruikt: $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $Cd(NO_3)_2.4H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ en As_2O_5. De selectie van de producten gebeurde op basis van hun oplosbaarheid en de benodigde hoeveelheid. Verder heeft het gebruik van nitraten het voordeel dat er een minimum aan interacties met het metaalion plaatsvindt hetgeen wel kan gebeuren bij gebruik van bijvoorbeeld acetaten of chloriden. Toevoegen van de diverse zouten aan het bodemwater induceerde een pH-verlaging van de 'metaalbeladen' oplossing tot 2,8.
Voor zink werd slechts de helft van het benodigde gewicht afgewogen.

Het verzadigen van de additieven (CA, SG en CASG), met behulp van de 'metaalbeladen' oplossing, gebeurde per additief in 16-voud zodat er een steekproef van 48 (=3*16) stalen ontstaat. De hoeveelheid additief dat per monster in contact dient gebracht te worden wordt op volgende wijze berekend:
Een vergelijking wordt gemaakt met de bodemexperimenten. Bij de bodemexperimenten zal 2,5 g bodemstaal geëxtraheerd worden met 25ml extractiemiddel. Vermits bij inmenging van de additieven telkens 5% cycloonas of 1% staalgrit (of de combinatie) gebruikt werd, kan uitgerekend worden hoeveel additief in contact komt met het extractiemiddel.
Voor de additiefexperimenten wordt eenzelfde verhouding additief/extractiemiddel gebruikt als bij de bodemexperimenten. Zodoende kan berekend worden hoeveel gram verzadigd additief dient aangemaakt, opdat er voldoende materiaal beschikbaar is om alle extracties en de 'aqua regia' ontsluiting te kunnen uitvoeren.
Bij de praktische uitvoering wordt men geconfronteerd met enige beperkingen. In de eerste plaats dient er een extractie uitgevoerd te worden op een relatief grote massa aan verzadigd additief om de weegfout van de additieven te beperken. Een grotere hoeveelheid van verzadigd additief verreist echter een groot volume aan 'metaalbeladen' oplossing. Daartoe wordt het volgende compromis toegepast. Per cycloonas staal wordt er 2,5g cycloonas in contact gebracht met 10 ml 'metaalbeladenoplossing'. Voor staalgrit werd er 0,5g behandeld en voor de gecombineerde groep was er 2,5g + 0,5g nodig.

Na toevoegen van het metaalion-bodemwater aan de additieven worden de stalen geschud gedurende één week. Vervolgens worden de stalen afgefiltreerd over een millipore filter. In tegenstelling tot de bodem wordt er geen droog/nat cyclus op de behandelde additieven uitgevoerd daar de hoeveelheden veel te klein zijn. Onafhankelijkheid van de stalen wordt bekomen door het afzonderlijk voorbehandelen van de additieven. Vervolgens blijven de stalen gedurende 5

weken open aan de lucht staan. Na deze periode volgt het vermalen van de stalen in een mortier om de homogeniteit van de monsters te bevorderen.

4.2 Voorbehandeling bodem

4.2.1 Maatheidebodem

Bodemstalen worden genomen van een zwaar gecontamineerde industriële site (Maatheide; Lommel). Na homogenisatie en drogen aan de lucht, wordt de bodem gezeefd met behulp van een 2mm zeef. Het inmengen van de twee additieven wordt uitgevoerd zodat vier verschillende groepen ontstaan: blanco, CAbodem (= bodem +5% cycloonas), SGbodem (= bodem +1% staalgrit) en CASGbodem (= bodem +5% cycloonas +1% staalgrit). Om homogene stalen te verkrijgen werd er gebruik gemaakt van een mixer. Met het oog op een statistische verwerking wordt per groep een steekproef genomen van 16 onafhankelijke stalen. Alle monsters worden onderworpen aan een droog/nat cyclus gedurende 5 weken. Na deze periode worden de stalen opnieuw gedroogd en bewaard in polyethyleen potjes alvorens over te gaan tot extracties.

Van deze bodem werd zowel de kationen uitwisselingscapaciteit (CEC) als de hoeveelheid organische stof bepaald. Voor deze laatste parameter werd de methode van Anne (Cottenie et al., 1979) gebruikt. Bij de bepaling van CEC wordt de bodem verzadigd met ammonium, waarna de weerhouden fractie gemeten wordt; dit resulteert in een CEC waarde van 5,3 cmol/kg.
Voor de organische stof bepaling wordt een terugtitratie met Mohr's zout uitgevoerd. De Maatheidebodem bevat 4,82%C.

4.2.2 Controlebodem

De staalname gebeurt door het verzamelen van ruim voldoende bodem uit de Teut (Zonhoven) en Bilzen. Hierna volgt een droging van de bodems aan de lucht door het uitspreiden ervan, waarna een zeving met een 2 mm zeef uitgevoerd wordt. Elke bodem moet zeer goed gemixt worden zodat er een homogene bodem ontstaat.
De Teut bodem wordt omwille van zijn te zandige karakter en het pH-verschil met de Maatheidebodem, gemengd met bodem uit een tuintje te Bilzen. De mengverhouding moet nagegaan worden door vermenging van de twee soorten bodems en controle van de pH. Op deze manier wordt de referentiebodem bekomen. Na testexperimenten blijkt dat bij gebruik van een verhouding 5 delen Teut / 3 delen Bilzen de waterextracten een pH-waarde opleveren, vergelijkbaar

met deze van de Maatheidebodem. De pH-bepaling gebeurd door 25ml milliporewater toe te voegen aan 10g bodem. Na 16 uur schudden wordt het geheel gefiltreerd. In de gefiltreerde oplossing wordt de pH gemeten.
Voor andere belangrijke parameters zoals kleigehalte, CEC, ... wordt geen correctie uitgevoerd.

Aan de gehomogeniseerde referentiebodem wordt eenzelfde oplossing van metaalionen toegevoegd als deze gebruikt bij het voorbehandelen van de additieven (zie hoofdstuk 4.1). Een verhouding van 200ml oplossing op 1 kilo bodem wordt gebruikt. Na conditioneren gedurende 20 dagen wordt de bodem goed gemengd en gehomogeniseerd met behulp van de mixer. De aldus bekomen bodem, de controlebodem, wordt opgesplitst in 4 delen waarna er aan drie van de vier delen additief kan toegevoegd worden. Eén deel wordt vermengd met 5% cycloonas, het volgende deel krijgt 1% staalgrit, aan het laatste deel wordt de combinatie van beide additieven toegevoegd.
Vervolgens wordt uit alle bodemgroepen een steekproef van 16 stalen genomen. De onafhankelijke stalen worden aan een droog/nat cyclus onderworpen gedurende 5 weken. Na deze periode worden de stalen opnieuw gedroogd en bewaard in polyethyleen potjes alvorens over te gaan tot extracties.
Ook voor de referentiebodem wordt de CEC en het percentage organische stof bepaald. Een vergelijking tussen beide bodems wordt gemaakt in tabel 4.1. en 4.2.

Tabel 4.1: Bodemtextuur, CEC (in cmol/kg), % C, en pH van Maatheide- en referentiebodem

bodem	pH	CEC	%C	bodemtextuur
Maatheide	6,7	5,3	4,82	zandig
referentie	6,5	5,0	5,02	zandig

Tabel 4.2: Totaal metaalgehalte (Zn, Cd, Cu, Pb en As) in mg/kg Maatheide- en referentie- en controlebodem.

bodem	Zn	Cd	Cu	Pb	As
Maatheide	10136	34	1051	1456	140
referentie	5	<0,5	<0,5	<2,5	<2,5
controle	2970	15	431	685	35

4.3 Eénstapextracties en 'aqua regia' ontsluiting

De additiefinmenging in metaalgecontamineerde bodems dient een lange termijn immobilisatie (irreversibiliteit van de immobilisatie) als doel te stellen. Een interessante benadering van de tijdsafhankelijke immobilisatie is het 'drie

niveau' concept (Thöming et al., 1998). Dit concept is gebaseerd op drie verschillende fracties; de mobiele fractie, de mobiliseerbare fractie en de (pseudo) totale fractie aan zware metalen (Gupta et al., 1996). Deze fracties worden bepaald a.d.h.v. extractie-experimenten. Een groot aantal extractiemiddelen worden gebruikt (Quevauviller et al., 1996, Hlavay et al., 2004). Er worden vier extractiemiddelen geselecteerd (zie tabel 4.3).

Tabel 4.3: Overzicht van de gebruikte extractiemiddelen

Extractiemiddel	Doel	fractie
Water	Water oplosbare metalen	mobiel
Calciumnitraat	Uitwisselbare fractie	mobiel
Zure extractie	Carbonaat en uitwisselbare fractie	mobiliseerbaar
EDTA	Chelatie van metalen	mobiliseerbaar

Onderstaand wordt de werkwijze alsook de keuze voor een bepaald extractiemiddel toegelicht.

Water extracten

De wateroplosbare fractie aan metalen wordt bekomen door schudden van 2,5 g bodem met 25 ml millipore water gedurende 24 uur. In een eerste benadering wordt er gefiltreerd over een Whatman 40 filter maar dit levert fysisch verschillende stalen op welke gekenmerkt worden door een grote spreiding van gemeten metaalconcentraties tussen de verschillende replica's. Om deze reden wordt er overgeschakeld naar het filtreren over millipore filters wat omslachtiger doch betrouwbaarder blijkt te zijn. Na filtratie over een 0,45µm millipore filter worden pH en geleidbaarheid gemeten. Metaalconcentraties (Zn, Cd, Cu, Pb en As) worden bepaald met behulp van inductief gekoppeld argon plasma atoom emissie spectroscopie (ICP-AES) van Perkin Elmer (Optima 3000DV). Eén blanco extractiemiddel ondergaat dezelfde sequentie evenals de blanco's bestaande uit de extractie van de additieven.
Ook voor de andere extractiemiddelen wordt een zelfde procedure toegepast.

Calciumnitraat extracten

Een verscheidenheid aan extractiemiddelen komen in aanmerking om de uitwisselbare fractie aan zware metalen in bodem te bekomen (Hlavay et al., 2004). Enkele voorbeelden worden gegeven:

- NH_4OAc 1M; gebufferd op pH 7
- $Ca(NO_3)_2$ 0,1M
- $CaCl_2$ 0,01M

In vergelijking met NH_4OAc is het $Ca(NO_3)_2$ een ongebufferde oplossing waarbij Ca^{2+} meer competitief is dan NH_4^+ voor zware metaal desorptie van negatief geladen kleideeltjes. Bovendien heeft het acetaat een licht chelaterend effect wat het mobiliserend vermogen vergroot. De $CaCl_2$ oplossing laat toe een extractie uit te voeren bij de ionensterkte van de gemiddelde bodemoplossing. Het tegenion Cl^- kan echter een neerslag vormen met het aanwezige gemobiliseerde lood.
Zodoende werd om de uitwisselbare fractie aan metalen te bekomen, geopteerd voor de calciumnitraat oplossing waarbij er geen storend chelaterend of neerslageffect optreedt.

Zure extractie
De zure extractie levert een surplus in vergelijking met de calciumnitraat extractie. Voor deze laatste werd enkel een maat bekomen van de uitwisselbare fractie: de fractie aan metalen die gesorbeerd zijn aan negatief geladen kleideeltjes. Een bijkomende hoeveelheid zware metalen wordt gemobiliseerd bij een zure extractie, nl. de carbonaat gebonden metalen. Om interfererende chelaterende effecten (zoals bij gebruik van natriumacetaat) uit te sluiten wordt er geopteerd voor een HNO_3 oplossing.
In eerste benadering werd gekozen voor een zure extractie met een oplossing van HNO_3 pH 4,2 ter vergelijking met zure regen. Maar bij evaluatie van de resultaten bleek er slechts een kleine fractie aan metalen meer uitgeloogd te worden in vergelijking met de overeenkomende waterextracten. Na statistische evaluatie bleken zelfs voor beide extracten dezelfde trends voor te komen. Een verklaring wordt gegeven door de zeer lage concentratie aan gebruikt zuur. De buffercapaciteit van de bodem is voldoende om deze mildere zure omstandigheden te neutraliseren.

Er werd geopteerd voor gebruik van een 0,5M HNO_3 oplossing (Tipping et al., 2003) Deze oplossing werd gebruikt bij de zure extractie van Maatheidebodem. Bij evaluatie van deze resultaten bleek dat nagenoeg de totale hoeveelheid aan metalen geëxtraheerd werd. Vermits bij de additiefexperimenten, door het afwezig zijn van een bijkomend immobiliserend effect van de bodem, een nog grotere fractie aan metaalionen verwacht wordt, wordt hier geopteerd voor een ander extractiemiddel. Indien er geen mildere condities toegepast worden kan er waarschijnlijk geen bijkomende informatie uit de zure extractie van de voorbehandelde additieven gehaald worden daar de contacttijd van de additieven met de targetelementen relatief kort is.

Daarom wordt voor de zure extractie van de additieven een zodanig concentratie geselecteerd zodat er nog uitloging optreedt, opdat vergelijkingen per element tussen de additiefgroepen mogelijk blijft. De uitloging in zuur milieu dient beperkt te blijven zodat onderscheid met de 'aqua regia' ontsluiting (levert de

beginconcentratie op) eveneens nog mogelijk is. Na een vergelijkende test (0,1M versus 0,01M HNO_3) wordt er gekozen voor een 0,01M HNO_3 oplossing. Resultaten van de vergelijking worden in onderstaande tabel 4.4 weergegeven. Per voorbehandeld additieftype wordt een vergelijking gemaakt tussen de zure extracties en de beginconcentratie.

Tabel 4.4: Concentraties aan metaalionen in extracten en beginconcentratie van 'metaalbeladen' additieven. Als extractiemiddel werd een oplossing van 0,1 M en 0,01M HNO_3 gebruikt. De ontsluiting gebeurde met koningswater.

	Zn (g/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (g/kg)	Pb (g/kg)	As (mg/kg)
cycloonas 0,01M	29	125	8,4	2,2	18
cycloonas 0,1M	26	145	7,8	5,5	769
beginconcentratie	28	142	7,4	9,9	717
staalgrit 0,01M	22	68	5,7	11	<
staalgrit 0,1M	24	66	5,3	15	<
beginconcentratie	102	318	21	55	2704
combinatie 0,01M	23	93	0,21	1,3	<
combinatie 0,1M	30	137	2,8	5,6	598
beginconcentratie	33	130	2,5	11	637

Op de stalen van de controle- en Maatheidebodem worden in duplo zure extracties (0,01M HNO_3) uitgevoerd om vergelijking met de 'metaalbeladen' additieven mogelijk te maken. Van beide bodems worden, per groep, twee stalen gekozen die met de 0,01 M oplossing geëxtraheerd worden.

EDTA extractie

NH_4OAc-EDTA is een extractie gebaseerd op een zoutoplossing in combinatie met een chelator. Er wordt gebruik gemaakt van een 0,5 mol/l ammoniumacetaatoplossing die 0,02 mol/l EDTA bevat. De pH van deze oplossing bedraagt 4,65. Door complexatie van het extractiemiddel met ijzer worden de metalen, die geïmmobiliseerd werden door de ijzer(oxy)hydroxiden, vrijgesteld. (Tack 1996).

'aqua regia' ontsluiting (beginconcentratie)

De totale concentratie metalen aanwezig in de bodem wordt bepaald door ontsluiting van een halve gram bodem met koningswater in een microgolfoven (Milestone MLS-1200 MEGA. Het programma wordt vermeld in tabel 4.5).

Tabel 4.5: Programma microgolfoven ter ontsluiting van de bodemstalen

Tijdsduur	Vermogen (W)
5 minuten	250
5 minuten	400
5 minuten	600
10 minuten	800
10 minuten	Koeling door luchtventilatie

Na affiltreren en aanlengen worden de metaal concentraties (Zn, Cd, Cu Pb en As) in de ontsluitingen bepaald met behulp van ICP – AES.

4.4 Bepaling van chemische parameters

4.4.1 Conductiviteit en pH

Omwille van het groot aantal stalen worden de geleidbaarheid en pH via een semi-automatische methode bepaald. Hiertoe worden pH- en geleidbaarheidsmeter gekoppeld met een computer. Met behulp van Lab View software kan een programma aangemaakt worden waarbij de pH-meting in functie van de tijd gevolgd kan worden. Aflezen gebeurt indien er gedurende één minuut slechts een pH-wijziging van 0,01 eenheid optreedt. Alvorens de meting te starten wordt het toestel gekalibreerd met pH-bufferoplossingen van 4 en 7 (Merck).
Een temperatuurscorrectie wordt uitgevoerd aan de hand van de geleidbaarheidsmetingen waar ook de temperatuur wordt opgemeten. Er worden drie pH elektrodes gebruikt (Mettler Toledo) om de metingen vlot te laten verlopen.

4.4.2 Bepaling van Zn, Cd, Cu, Pb en As in extracten en 'aqua regia' ontsluitingen

Metaalconcentraties worden bepaald met behulp van ICP-AES. Het gebruikte toestel is een Optima 3000 dual vieuw van Perkin Elmer. Deze snelle en eenvoudige techniek wordt aangewend om vloeibare stalen te analyseren. Andere voordelen zijn het simultane karakter van de meting, zijn multi-element karakter, en een groot lineair dynamisch bereik hetgeen een bruikbare kalibratielijn oplevert. Omwille van de hoge temperaturen in het plasma is deze methode bijna vrij van chemische interferentie. Het principe van deze techniek wordt beknopt beschreven. De toelichting van de gebruikte methoden

(kalibratie, Quality Check,...) volgt na een beschrijving van het toestel. Ook mogelijke interferenties alsmede restricties van de aangewende ICP techniek worden opgesomd.

4.4.2.1 Principe

Door gebruik van een AES techniek, welke steunt op de absorptie en emissie van licht door een target atoom, kan zowel kwalitatieve als kwantitatieve informatie betreffende een staal bekomen worden. De geëmitteerde hoeveelheid aan elektromagnetische straling is een maat voor de concentratie aan atomen in het staal (kwantitatief). De golflengte van het uitgezonden licht is gerelateerd aan de identiteit van het emitterende atoom (kwalitatief).

De emissie van specifieke spectraallijnen bij welbepaalde golflengten, die de karakterisatie van het atoom toelaten, vindt zijn oorsprong in het atoommodel. Door absorptie van elektromagnetische straling of botsing met andere partikels - zoals ionen, elektronen, atomen of moleculen - kan het atoom een aangeslagen (geëxciteerde) toestand bereiken. Vermits deze toestand minder stabiel is als de grondtoestand, zal het elektron terugvallen naar een lager energieniveau waarbij emissie van een foton met een welbepaalde golflengte optreedt. De golflengte is afhankelijk van het energieverschil tussen de bovenste en onderste orbitaal waartussen de transitie optreedt (zie fig. 4.1)

Aangezien elke element zijn eigen karakteristieke energieniveaus bezit, en zijn eigen karakteristieke set van emissie golflengten heeft, is elementspecifieke meting van de stalen mogelijk.

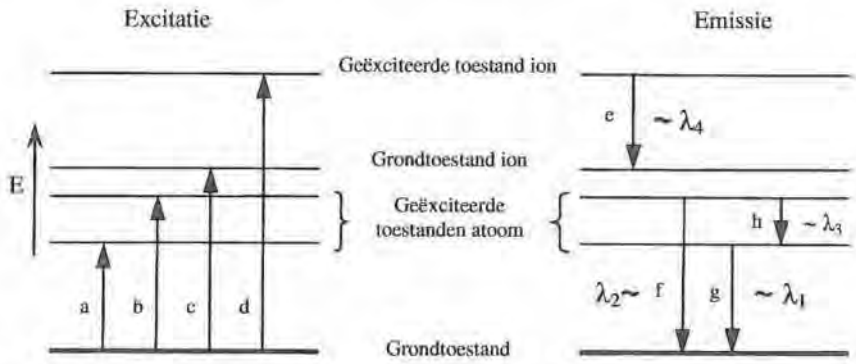


Fig. 4.1: Energie transities: a en b stellen excitaties voor, c geeft een ionisatie weer, d is een ionisatie-excitatie, e is een ion-emissie, en f, g en h zijn atoom-emissies.

Ionisatie treedt op indien de geabsorbeerde energie voldoende hoog is om een volledig verlies van het elektron toe te laten. Ionen kunnen in analogie met atomen, energie absorberen/emitteren bij overgang van hun grondtoestand naar de geëxciteerde toestand en vice versa.

4.4.2.2 Beschrijving van het toestel

Een schematisch overzicht van het toestel wordt gegeven in figuur 4.2.

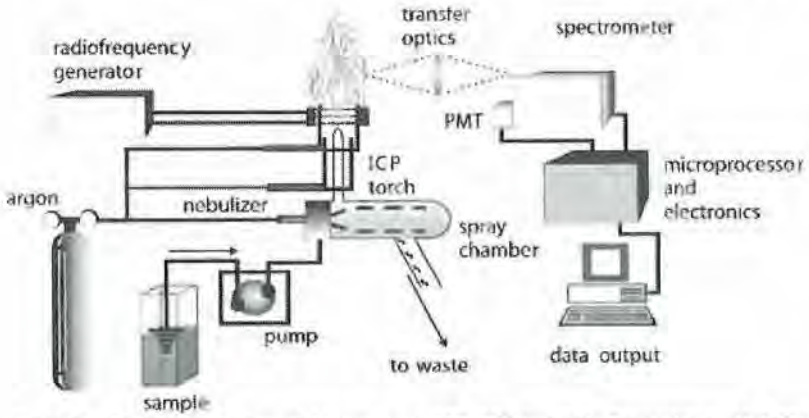


Fig. 4.2: Schematisch overzicht van een ICP-AES toestel. Opmerking: Het Optima 3000 toestel wat gebruikt werd tijdens de metingen, bezit geen Photo Multiplier Tube (PMT) maar een Charge Coupled Device (CCD) detector.

De oplossing wordt door middel van een peristaltische pomp aangezogen en naar de verstuivingkamer getransporteerd. In deze kamer wordt het vloeibaar staal met behulp van een Meinhard verstuiver omgezet tot een aërosol. Bij vorming van de aërosol ontstaan zowel grote als kleine druppeltjes. De grote druppels worden via de afvoer verwijderd om de stabiliteit van het plasma niet in gevaar te brengen. De aërosol met kleine druppeltjes wordt verder getransporteerd en met behulp van argongas in het plasma geïnjecteerd. Het plasma wordt met behulp met een radiofrequente generator gecreëerd aan het uiteinde van de ICP-toorts. Het plasma kan beschouwd worden als een zeer hete (8000 K) gaswolk van atomen, moleculen, elektronen en ionen waar desolvatatie, atomisatie, excitatie en ionisatie optreedt, zie voorbeeld voor cadmium in figuur 4.3.

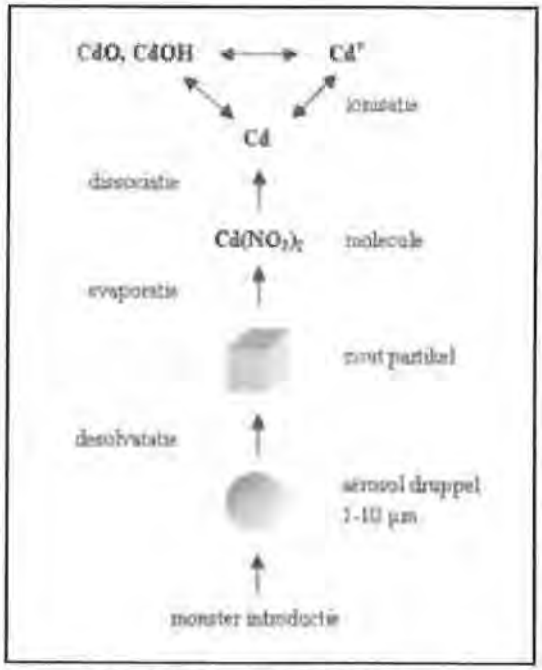


Fig. 4.3: Processen in het plasma.

Door gebruik van hoge temperaturen in het plasma, is er voldoende energie zodat een groot aantal overgangen van elektronen in de grondtoestand met laagste energie naar geëxciteerde toestanden voor verschillende elementen op hetzelfde tijdstip mogelijk wordt. De geëxciteerde atomen en ionen kunnen hun specifieke straling uitzenden op bijna hetzelfde moment. Hierdoor kunnen per element verschillende emissiegolflengtes geselecteerd worden, en dit voor een groot aantal elementen op hetzelfde tijdstip.
Er zijn twee mogelijkheden om deze emissies waar te nemen: axiaal of radiaal. Daar bij een axiale meting minder interferenties en hogere intensiteiten bekomen worden, wordt enkel deze opstelling gebruikt.

Om een differentiatie te kunnen maken tussen al de geëmitteerde stralingen met verschillende golflengtes wordt een spectrometer aangewend waarbij het licht gedetecteerd wordt door een Charge Coupled Device detector. Een CCD is een chip bestaande uit een reeks van condensatoren verbonden door elektronische schakelaars. Na inval van een foton op het oppervlak van een CCD kunnen de hieruit voortkomende elektronen geaccumuleerd worden door de condensatoren. Vervolgens kunnen de ladingen verder getransporteerd worden door het beurtelings open en dicht zetten van de schakelaars. Het gedetecteerde

signaal wordt omgezet naar een elektronisch signaal resulterend in elementspecifieke emissielijnintensiteiten.

Het inductief gekoppeld plasma.

Het plasma wordt gegenereerd aan het uiteinde van een toorts. De toorts is opgebouwd uit drie concentrische kwartsbuizen waardoor argongas stroomt (zie figuur 4.4).

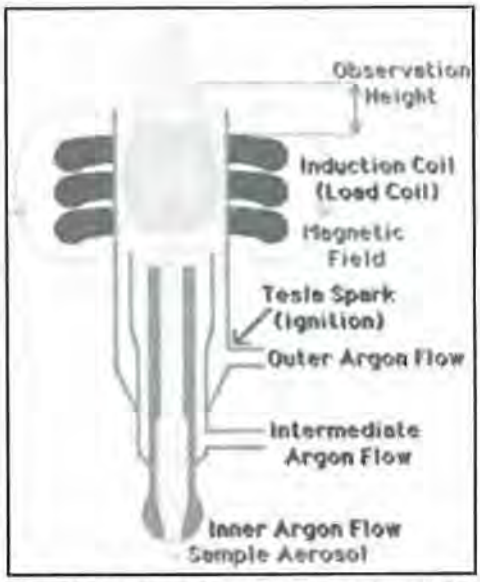


Fig. 4.4: Schematisch voorstelling van een toorts met RF-spoel.

Rond de toorts bevindt zich een watergekoelde inductiespoel die verbonden is met een radiofrequente generator. Met behulp van deze generator kan een hoogfrequente wisselstroom door de koperen spoel gestuurd worden. Ten gevolge van de hoogfrequente stroom wordt aan de top van de toorts een wisselend magnetisch veld gecreëerd.
Aangezien een plasma elektrisch geladen deeltjes bevat kan het plasma elektriciteit geleiden en worden beïnvloed door een magnetisch veld. De aanwezige elektronen in het plasma zullen onder invloed van het magnetisch veld worden versneld en in cirkelvormige banen gaan bewegen.
Tengevolge van botsingen tussen de versnelde elektronen en argonatomen worden elektronen onttrokken waardoor het plasma in stand kan worden gehouden. Deze kettingreactie blijft doorgaan zodat het aangevoerde argongas omgezet wordt naar een plasma bestaande uit elektronen en argonionen.

Aangezien er aanvankelijk nog geen plasma aanwezig is dient het door middel van een 'vonk' opgestart te worden. Hiervoor wordt een kortstondige hoogspanningsvonk gebruikt, die een minieme fractie van het argongas ioniseert. De op deze wijze ontstane elektronen en argonionen worden door de gasstroom tot in de zone onderhevig aan het magnetisch veld gevoerd. Hier wordt het plasma door inductie (zoals hierboven beschreven) verder ontwikkeld en in stand gehouden.

Een maat voor de gevormde ionendensiteit kan bekomen worden m.b.v. de Sahavergelijking. Voor een element M wordt de Saha-evenwichtsconstante gegeven door:

$$K_M = \frac{n_i n_e}{n_a} = \left[\frac{2\pi m_e k T_{ion}}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{2Z_i}{Z_a}\left[\frac{I}{kT_{ion}}\right]$$

n_i: de ionendensiteit of M^+-densiteit
n_e: de elektronendensiteit
n_a: de atomendensiteit of M-densiteit
m_e: de massa van het elektron
k: de Boltzmann constante
T_{ion}: de ionisatietemperatuur
h: de constante van Planck
Z_i: de ionaire partitiefunctie
Z_a:de atomaire partitiefunctie
I: de ionisatiepotentiaal

Opmerking:

Een aantal elementen kunnen niet bepaald worden met de Optima 3000. Argon kan niet gemeten worden vermits dit als draag- en koelgas gebruikt wordt. Ook H en O leveren problemen op indien water als solvent gebruikt wordt.
Ook elementen welke een grote hoeveelheid energie nodig hebben voor excitatie kunnen problemen opleveren. Onder deze elementen worden F, Cl en de edelgassen gerekend.
Daar wij slechts geïnteresseerd zijn in Zn, Cd, Cu, Pb en As leveren deze restricties geen problemen op.

4.4.2.3 Analysemethode

Alvorens een kwantitatieve metaalbepaling van een staal mogelijk wordt, wordt een kalibratie van het ICP toestel uitgevoerd. Hiertoe worden blanco en standaarden in een overeenkomende matrix als de stalen bereid zodat de kans

op matrixeffecten gereduceerd wordt. Een standaardreeks gaande van 10 ppb tot 100 ppm Zn, Cd, Cu, Pb en As wordt aangewend om de kalibratielijn op te nemen. Deze reeks wordt bereid door het al dan niet verdunnen van zowel 50 als 100 ppm standaarden. Softwarematig (Winlab 32) kan een methode waarin targetelementen, concentraties, golflengtes en meetcondities aangemaakt en ingegeven worden. Na intensiteitsmeting van karakteristieke golflengten voor elk element, wordt de intensiteit uitgezet ten opzichte van de concentraties van de standaarden. Zo worden meestal drie kalibratielijnen per element opgenomen. Voor arseen en lood werd als laagste kalibratie standaard 50 ppb genomen daar zij een verminderde gevoeligheid hebben dan de overige 3 elementen.

Vlak na het bekomen van de kalibratielijn wordt opnieuw een blanco gemeten om geheugeneffecten op te sporen. Ook een Quality Check (QC) wordt uitgevoerd met behulp van de zopas verkregen kalibratielijn. De QC, duidt op het meten van een onafhankelijk bereide oplossing met gekende concentratie. Meestal wordt deze controle uitgevoerd na meting van een twintigtal stalen. Een afwijking van tien procent voor standaarden met een relatief lage concentratie wordt nog toegelaten. Bij een overschrijding van de tolerantiegrenzen wordt opnieuw een kalibratielijn opgenomen.

Kritische evaluatie van de emissielijnen, met betrekking tot spectrale interferenties, gebeurt met behulp van de software. Achtergrond-correcties kunnen uitgevoerd worden om de accuraatheid van het eindresultaat te vergroten.
Per staal moet voor elk element een kalibratielijn opgesteld worden komende van, indien mogelijk, twee standaarden met een concentratie groter en twee standaarden met een concentratie kleiner dan de concentratie van het staal. Stalen met een vergelijkbare concentratie kunnen samen berekend worden.

Met behulp van de kalibratielijnen wordt de concentratie aan target elementen in de stalen berekend. Per element werden in de methode meerdere golflengten geselecteerd maar voor de concentratiebepaling wordt slechts één golflengte gekozen, er wordt geen gemiddelde gemaakt.
De keuze van golflengte is afhankelijk van een aantal parameters zoals o.a. de correlatiecoëfficiënt van de kalibratielijn voor een welbepaalde golflengte van een gemeten element. Ook het voorkomen van interferenties bepaalt de keuze van de golflengte. Indien meerdere golflengtes per element geselecteerd werden in de methode, kan een uitschieter gemakkelijk geïdentificeerd worden.
De procentuele Relatieve Standaard Deviatie (%RSD) van de gemeten intensiteit wordt eveneens vermeld. Iedere concentratiewaarde is immers een gemiddelde van drie gemeten replica's. De %RSD op het gemiddelde meetresultaat zou kleiner moeten zijn dan 5%.

Indien lage concentraties gemeten worden is het aangewezen een gevoelige emissielijn (golflengte) te selecteren. Voor hoge concentraties wordt een minder gevoelige emissielijn geselecteerd met lineair dynamisch bereik (= het gebied waarin de kalibratielijn een lineair verloop kent).

Indien de meetmethode geformuleerd is (software), is concentratiebepaling met behulp van ICP-AES weinig arbeidsintensief, zeker indien de automatische staalaanvoer kan gebruikt worden. Toch blijft het nodig om de resultaten kritisch te bekijken. In acht name van hoger vermelde factoren kan een enorm verschil in resultaat teweeg brengen (kalibratielijn; %RSD; golflengte, interferenties,...).

4.4.2.4 Interferenties

Spectrale interferenties

Spectrale interferenties kunnen voorkomen indien bij het opnemen van een spectrum, de beoogde piek van een te bepalen element niet of slechts gedeeltelijk geresolveerd is van een interfererende piek. Hierdoor wordt, foutief, een verhoging van het signaal waargenomen hetgeen leidt tot een element specifieke kwantitatieve overschatting. Vermits de spectrale interferentie een laterale verhoging van de kalibratiecurve teweeg brengt wordt ook gesproken van een additieve interferentie.
Spectrale interferentie treedt op voor één bepaald element en voor één bepaalde golflengte. Voor de meeste elementen kunnen meerdere gevoelige golflengtes geselecteerd worden zodat een accurate bepaling mogelijk wordt.

Niet spectrale interferenties

Ten gevolge van matrixeffecten kunnen niet spectrale interferenties voorkomen hetgeen kan leiden tot signaalonderdrukking of verhoging. Ze zijn het resultaat van hoge concentraties van bepaalde elementen in de staalmatrix. In tegenstelling tot de spectrale interferenties treden niet spectrale interferenties op voor alle elementen ook al is dit storende effect niet evengroot voor alle gemeten elementen. Er wordt ook gesproken van een multiplicatieve interferentie daar door het optreden van een niet spectrale interferentie de helling van de kalibratiecurve verandert. In onderstaande paragrafen worden enkele mogelijke oorzaken van matrixeffecten opgesomd.

Fysische effecten
Storingen kunnen optreden doordat de fysische eigenschappen van de standaarden en analyseoplossingen zoals viscositeit, oppervlaktespanning en dichtheid verschillen. Ten gevolge van een verschil in viscositeit tussen de te

meten oplossing en de standaardoplossingen kan er een verschil optreden in verstuivingsefficiëntie of in druppelgroottedistributie van de gegenereerde aërosol. Hierdoor kunnen gelijke concentraties in standaarden en monster leiden tot een verschil in intensiteit van de gemeten piek.

Verschuiving van de zone met een maximale metaalion densiteit
Door introductie van een zwaar beladen matrix kan de ionisatietemperatuur dalen waardoor de zone met een maximale metaalion densiteit verschuift. Deze verschuiving van de optimale meetzone naar een regio daarbuiten kan een verandering van het signaal teweegbrengen.

Verschuiving ionisatie evenwicht
Elementen met een lage ionisatie-energie en dus gemakkelijk ioniseerbaar, zorgen voor een stijging van de elektronendichtheid in het plasma. Tengevolge hiervan zal de signaalintensiteit van de te bepalen elementen dalen. Targetelementen met een hoge ionisatie-energie zijn meer onderhevig aan dit storend effect dan gemakkelijk ioniseerbare targetelementen.

Ambipolaire diffusie
Geladen deeltjes (ionen en elektronen) zijn onderhevig aan diffusie en bewegen van het centrum van het plasma naar gebieden met een lagere concentratie aan ionen en elektronen, zijnde de buitenrand van het plasma. Daar elektronen een kleinere massa bezitten en sneller bewegen, wordt er in eerste instantie een elektrisch veld gecreëerd. De diffusie van positieve ionen wordt onder invloed van het opgewekte elektrisch veld versterkt in tegenstelling tot de difussie van elektronen welke worden afgeremd.
Invoeren van een gemakkelijk ioniseerbaar element in het plasma resulteert in een stijging van elektronendichtheid zodat bovenstaand effect in sterke mate optreedt. Door de difussie van positieve ionen uit het centrum treedt een intensiteitsdaling van het gemeten pieksignaal op zodat de concentratie wordt onderschat.

Specifieke effecten
Een stijging van signaalintensiteit van targetelementen met hoge ionisatie-energie kan optreden indien de matrix elementen bevat met energieniveaus overeenkomstig aan die van het targetelement. Ten gevolge hiervan kunnen andere ionisatiemechanismen optreden van het type: $M^+ + T \rightarrow M + T^{+*}$.
Hierbij staat M voor een matrixelement en T voor een targetelement. Door botsing van targetelementen met ionen afkomstig van de matrixelementen kan een bijkomende vorming van targetionen in aangeslagen toestand optreden.

5 Statistische voorwaarden en begrippen

Dit hoofdstuk licht enkele statistische begrippen en technieken toe. Statistische toetsen, die bij evaluatie van experimentele data worden ingezet, worden beknopt besproken opdat een correcte statistische analyse en evaluatie mogelijk wordt. Er moet steeds aan een serie condities voldaan zijn alvorens bepaalde (parametrische) testen mogen uitgevoerd worden. Als niet voldaan wordt aan de voorwaarden blijft statistische analyse, mits inachtname van enkele restricties, toch nog mogelijk.
Met het oog op een correcte statistische analyse "is bezinnen alvorens te beginnen" aangeraden. Er wordt gestreefd naar een zo reëel mogelijke voorstelling van de spreiding tussen de gemeten waarden van de variabelen. Er dient aandacht besteed te worden aan parameters die aanleiding kunnen geven tot additionele toevallige fouten. Per extractiemiddel worden alle stalen in één run behandeld om aan deze voorwaarde tegemoet te komen. Ook het voorkomen van lege cellen (geen data) wordt zo veel mogelijk vermeden.
Er wordt gewerkt met het gebruiksvriendelijk programma SPSS 12.0 (Statistical Package of Social Science). Grafieken en resultaten kunnen hieruit gemakkelijk gekopieerd en verder verwerkt worden.

5.1 Inleidende begrippen

Meetniveau
Meetgegevens kunnen naargelang hun karakteristieken ingedeeld worden in vier meetniveaus. Dit is belangrijk met het oog op het toepassen van de juiste statistische toets. De verschillende methoden stellen namelijk andere eisen aan het meetniveau van de variabelen:

- Nominaal meetniveau. Bij een nominale schaal krijgen de eigenschappen een willekeurige waarde. Een nominale schaal wordt gebruikt als een eigenschap eigenlijk niet meetbaar is, enkel identificeerbaar. Is een meting slechts van een nominaal meetniveau dan wordt de variabele een nominale of een categoriale variabele genoemd. Hierbij dienen de scores (=meetwaarde) enkel maar ter onderscheiding van de verschillende categorieën. Rekenen met de scores is niet zinvol. De variabele "additieftype" is van nominaal meetniveau.
- Ordinaal meetniveau. Bij een ordinale schaal krijgen de eigenschappen niet meer een willekeurige waarde, maar geeft de schaal een rangorde weer. Een hogere waarde op de schaal geeft aan dat een eigenschap groter, beter, gevoeliger, ...is. Echter, er wordt slechts gemeten of een

eigenschap meer of minder voorkomt en niet in welke mate de eigenschap meer of minder voorkomt. Zodoende is het ook met een ordinale variabele niet zinvol om rekenkundige operaties uit te voeren.

- Interval meetniveau. Een intervalvariabele is een variabele waarvan de waarden niet alleen een orderelatie hebben, maar waar ook de afstand tussen de waarden betekenis heeft. Door dat laatste wordt tellen zinvol. De schaal heeft echter slechts een arbitrair nulpunt, zodat vermenigvuldigen niet zinvol is. Een voorbeeld hiervan is de variabele graden celcius.
- Ratio meetniveau. Een ratiovariabele is een variabele waarvan de waarden een orderelatie hebben, en bovendien op een schaal liggen waarop de afstand tussen waarden meetbaar en vergelijkbaar is en waarop het nulpunt niet arbitrair is. De variabele concentratie is hiervan een voorbeeld.

Kwadratensom

De kwadratensom is een maat voor de variantie of spreiding en wordt berekend door de sommatie van kwadraten. Deze laatste term omvat het kwadrateren van de afstanden tot het gemiddelde. Afhankelijk van welk gemiddelde als referentie genomen wordt, worden verschillende types van kwadratensommen (ks) gedefinieerd. Enkele voorbeelden zijn opgesomd.

- De totale kwadratensom, deze omhelst de afwijkingen ten opzichte van het algemeen gemiddelde (het gemiddelde van een variabele voor alle data). De totale kwadratensom kan worden opgedeeld in verschillende delen. De omschrijving van deze delen vindt zijn oorsprong in de gebruikte analysetechniek. Zo kan bij een ANOVA toets (zie paragraaf 5.4.2) de totale variantie opgesplitst worden in twee delen: de binnenvariantie en de tussenvariantie.
- De binnenkwadraatsom beschrijft de variantie binnen de groepen als gevolg van de afwijkingen binnen elke groep ten opzichte van het groepsgemiddelde.
- De tussenkwadraatsom beschrijft de variantie tussen de groepen als gevolg van de afwijkingen van de groepsgemiddelden ten opzichte van het algemeen gemiddelde.

Bij een regressieanalyse wordt de totale variantie (kwadratensom) opgesplitst in enerzijds een variantie verklaard door het regressiemodel en anderzijds een residu (error) variantie. In het regressiemodel wordt een regressielijn gefit volgens de methode van kleinste kwadraten van residuen (zie paragraaf 5.4.4).

Boxplot
Een boxplot is een grafische voorstelling van data, waarbij er een snel overzicht verkregen wordt van de dataverdeling. Om een boxplot te vormen worden de data (scores) in oplopende volgorde geplaatst. Na verdeling van de opeenvolgende scores in vier even grote subgroepen, kunnen de waarden tussen de hoogste en laagste score van twee opeenvolgende subgroepen bepaald worden. Deze waarden worden de drie kwartielen genoemd. In een boxplot zijn zodoende de mediaan (q_2), het eerste kwartiel (q_1) en het derde kwartiel (q_3) terug te vinden. De box van de boxplot loopt tussen het eerste en het derde kwartiel, de mediaan is hierin door een dwarsstreep aangegeven. Ook uitschieters, groter dan 1,5 keer de interkwartielafstand (q_3-q_1), worden na tekenen van een boxplot zichtbaar. Uitschieters worden in de boxplot weergeven door bolletjes (> 1,5*interkwartiel afstand) of sterretjes (> 3*interkwartiel afstand), al naargelang de waarde van de uitschieter. De stelen aan de box lopen tot de uiterste score die geen uitschieter is.

Spreidingsdiagram
Een spreidingsdiagram of strooiïngsdiagram laat toe de samenhang tussen twee variabelen (minimaal van het ordinaal meetniveau) te bepalen. Bij dit type van diagram staat de ene variabele op de horizontale as en de andere op de verticale, terwijl de waarnemingen onder de vorm van een puntenwolk worden afgebeeld. Spreidingsdiagrammen geven niet alleen een goed inzicht in de mate waarin twee variabelen samenhangen maar ook in de vorm van de samenhang (bv. rechtlijnig of kromlijnig, stijgend of dalend).

5.2 De normale verdeling

Veel in de natuur voorkomende verdelingen op een variabele hebben een klokvorm (Gauss curve). Omdat de verdeling zoveel voorkomt werd de naam 'normale verdeling' toegekend. Verscheidene statistische testen volgen een normale verdeling, of een afgeleide vorm ervan. Conclusies worden getrokken aan de hand van deze normale verdeling, hetgeen het belang van de verdeling aantoont.

De vorm van de klokcurve wordt bepaald door een functie met slechts twee parameters: gemiddelde μ en standaarddeviatie σ.

$$f(x)=\left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}\right]$$

Indien een variabele de normale verdeling volgt wordt 68% van zijn waarden terug gevonden in het volgende gebied: het gemiddelde ± 1 standaarddeviatie. Het gebied bepaald door $\mu \pm 2\sigma$, omsluit 95% van de scores. Anders gezegd kan gesteld worden dat bij een normale verdeling waarnemingen met een kleinere gestandaardiseerde waarde dan -2σ of een grotere dan $+2\sigma$, slechts een relatieve frequentie hebben van 5% of minder. Een gestandaardiseerde waarde duidt aan dat de waarde uitgedrukt is in termen van zijn verschil ten opzichte van het gemiddelde, hetgeen vervolgens gedeeld wordt door de standaarddeviatie.

Controle normaliteit

Aangezien parametrische statistische testen uitgaan van een normale verdelingsvorm, is het nodig dat de variabelen normaal verdeeld zijn binnen de populatie. De beschrijving van de variabele distributie, met name de overeenkomst ervan met een normale verdeling, is zodoende een belangrijk uitgangspunt alvorens statistische testen worden toegepast. Het achterhalen van de verdelingsvorm van variabelen kan op verschillende manieren gebeuren.

Indicaties van normaliteit kunnen nagegaan worden a.d.h.v. beschrijvende statistiek. Indien bijvoorbeeld de scheefheid, die een maat is voor de afwijking van de verdeling inzake symmetrie, duidelijk verschilt van nul, kan gesteld worden dat de verdeling asymmetrisch is. Normaliteit wordt dientengevolge niet bekomen, daar normale verdelingen perfect symmetrisch zijn. Indien de kurtosis, of spitsheid, duidelijk verschillend is van nul, is de verdeling platter of spitser dan de normale. De kurtosis van de normale verdeling is nul.

Meer nauwkeurige informatie kan verkregen worden na het uitvoeren van normaliteitstesten. Voornoemde testen duiden aan, door gebruik van een waarschijnlijkheidsgetal, of de variabele een normale verdeling volgt. Voorbeelden van deze testen zijn: Shapiro-Wilks' W test (steekproef kleiner dan 2000) en de Kolmogorov-Smirnov test voor grote steekproeven.

Een grafische controle is o.a. mogelijk onder de vorm van een histogram (dit is een staafdiagram van de geclassificeerde scores). Bij gebruik van SPSS kan een optie aangevinkt worden zodat de normale curve bovenop het histogram verschijnt hetgeen vergelijking van de twee distributies toelaat.

Het tekenen van normale verdelingdiagrammen is een andere visuele methode om na te gaan in hoeverre de waargenomen verdeling van een variabele de normale verdeling benadert. In het diagram wordt de waargenomen verdeling als een puntenlijn getoond en de standaard normale verdeling als een rechte lijn. Des te dichter de puntenlijn aansluit bij de rechte lijn, des te meer de waargenomen verdeling overeenkomt met de normale verdeling. Veel gebruikte

normale verdelingsdiagrammen zijn de normale waarschijnlijkheidsplot (PP-plot) en normaal kwantiel plot (QQ plot). Voor beide soorten staat op de verticale as de standaard normale verdeling, enkel de horizontale as verschilt. Bij een PP-plot staat op de horizontale as de cumulatieve proportionele verdeling van een variabele. De QQ-plot plaatst de waargenomen waarden van de variabele, ingedeeld in klassen met een gelijke klassenbreedte, op de horizontale as.

Geen normale verdeling, hoe erg is dit?
Via zogenaamde Monte-Carlo experimenten werden inbreuken op de normaliteitregel onderzocht. Bij deze experimenten werd aan de hand van computer gegenereerde data nagegaan hoe groot de invloed is van het al dan niet naleven van theoretische randvoorwaarden. Datasets werden gecreëerd en onderworpen aan een groot aantal statistische testen. Op deze manier kan empirisch onderzocht worden welk type van fout gemaakt wordt en hoe groot deze is, indien niet voldaan wordt aan specifieke veronderstelling van een welbepaalde statistische test.
Ook testen die een onderliggende normale verdeling veronderstellen werden uitvoerig onderzocht, zodat hun gevoeligheid ten opzichte van inbreuken op de normale verdeling van de geanalyseerde variabelen kan aangetoond worden.
Uit die studies blijkt dat het niet voldoen aan de normaliteit voorwaarde niet zo een sterke invloed heeft als voorheen gedacht. Toch blijft een normale verdeling van de te onderzoeken variabelen prefereerbaar. Eventueel kan er overgeschakeld worden naar transformatie van de scores hetgeen mogelijk leidt tot en normale verdeling van de getransformeerde scores. Deze manipulatie wordt normaliseren genoemd.

In vele gevallen kunnen er, indien de steekproef groot genoeg is, toch nog testen gebaseerd op normale verdelingen gebruikt worden. Deze stelling is gebaseerd op een zeer belangrijk principe: de centrale limietstelling, (eerst gebruikt door Pólya, 1920, Duitsland 'Zentraler Grenzwertsatz'). Bij een stijging van de steekproefgrootte zal de verdeling van een kengetal (vb. gemiddelde) een normale verdeling benaderen, zelfs indien de verdeling van de variabele in kwestie niet normaal is.

5.3 Levene's toets

Afhankelijk van de veronderstellingen die gemaakt worden over de varianties binnen datagroepen, worden de statistische toetsen aangepast. Er kan aangenomen worden dat de varianties in twee populaties gelijk of ongelijk zijn, hetgeen getest kan worden met de Levene's toets.

De nulhypothese van de Levene's toets stelt dat de varianties in de beide populaties gelijk zijn. Bij deze toets wordt voor elke waarneming het verschil met het groepsgemiddelde berekend, waarna met deze verschillen een variantieanalyse wordt uitgevoerd.
Het resultaat van de toets wordt weergegeven in de vorm van de F-waarde (zie 5.4.2.) en de bijbehorende overschrijdingskans. Een zeer lage overschrijdingskans, bijvoorbeeld kleiner dan 0,05, leidt tot het verwerpen van de nulhypothese van gelijke varianties in beide populaties

5.4 Statistische testen

Er zijn een groot aantal statistische testen ontwikkeld die de grootte van de samenhang tussen variabelen nagaan. De keuze van een welbepaalde test is afhankelijk van het aantal beschouwde variabelen, type van meetniveau (ordinaal, interval, ...), aard van de onderzochte relatie, enz.
Meestal wordt er één bepaald principe gevolgd: de geobserveerde relatie wordt op de een of andere manier vergeleken met de 'maximum indenkbare relatie' tussen die specifieke variabelen. Met andere woorden, de statistische testen maken gebruik van de verhouding tussen enerzijds de diversiteit die gemeenschappelijk is voor de geselecteerde variabelen en anderzijds de globale diversiteit van de variabelen.

Een voorbeeld hiervan wordt gegeven door de volgende verhouding: (het gedeelte van de variabiliteit van zink concentraties verklaarbaar door inachtname van de additiefwerking)/(de totale diversiteit van gemeten zink concentraties). Dit kan geformuleerd worden als volgt:

$$\frac{\text{variabiliteit}_{\text{additiefwerking}}}{\text{variabiliteit}_{\text{totaal}}}$$

In bovenstaande paragraaf werd uitgelegd dat statistische testen nagaan of er een maat van samenhang is tussen twee variabelen, bv. de relatie tussen inmengen van een welbepaald additief aan gecontamineerde bodem en de zink concentratie in waterextracten. Vervolgens rijst de vraag: hoe significant is deze relatie? Hoe groot moet het verklaarde deel zijn (ten opzichte van de totale variabiliteit van de variabele) opdat de relatie significant genoemd kan worden?

Het al dan niet significant zijn van een relatie is o.a. afhankelijk van de steekproefgrootte. Indien een groot aantal stalen wordt beschouwd kunnen zelfs zeer kleine relaties tussen variabelen significant bevonden worden. Dit in tegenstelling tot een kleine steekproef waar in sommige gevallen een grote

samenhang niet significant kan aangetoond worden. Als voorbeeld kan hier gedacht worden aan een muntstuk die slechts een bias van 1% vertoont. Indien er een zeer groot aantal worpen uitgevoerd wordt kan deze onregelmatigheid blootgelegd worden. Voor een steekproef van 5 worpen en een bias van 50% kunnen de resultaten onbetrouwbaar geacht worden ondanks de grote relatie. Een compromis dient gemaakt te worden tussen de grootte van de steekproef en de hoeveelheid extra experimenteel werk er per staal bijkomt.
Er is een functie nodig die, afhankelijk van de steekproefgrootte, de samenhang tussen de grootte en significantie van relaties tussen twee variabelen weergeeft. Deze functie geeft voor een gegeven steekproef de waarschijnlijkheid weer dat er, door toeval, een relatie met een bepaalde grootte (of meer) blootgelegd wordt, hoewel er geen relatie is tussen de variabelen in de populatie. Bijgevolg geeft deze functie een significantie niveau (p) en de waarschijnlijkheid om de nulhypothese waarbij er geen relatie verondersteld wordt voor de populatie, verkeerdelijk te verwerpen.
Kennis van de vorm van deze functie bij een welbepaalde steekproef blijkt ontzettend belangrijk te zijn om het significantieniveau te bepalen. Gelukkig zijn de meeste van deze waarschijnlijkheidsfuncties gerelateerd aan de normale verdeling, hetgeen bepaling van het significantie niveau voor een bepaalde steekproefgrootte mogelijk maakt. Opnieuw wordt hier de draagwijdte van de normale verdeling met zijn karakteristieke vorm onderstreept.

5.4.1 De t-toets

De t-test voor één steekproef wordt gebruikt om vast te stellen of het steekproefgemiddelde overeenkomt met een andere waarde en aldus informatie te verkrijgen over de mate van representativiteit van de steekproef. Die controlewaarde kan een norm zijn of het nationale gemiddelde of de uitkomst van een ander onderzoek. Bij deze toets wordt er gewerkt met een interval- of ratiovariabele waarbij de waarnemingen verondersteld worden afkomstig te zijn uit een aselecte steekproef uit een normaal verdeelde populatie.

De t-toets bij twee groepen (t_2 toets) wordt gebruikt om vast te stellen of de gemiddelden van twee groepen aan elkaar gelijk zijn. De toets betreft steeds de gemiddelden van een interval- of ratiovariabelen waarbij de veronderstelling gemaakt wordt dat de waarnemingen voor beide groepen afkomstig zijn uit aselecte steekproeven uit een normaal verdeelde populatie.
De nulhypothese H_0 stelt dat de twee gemiddelden gelijk aan elkaar zijn, de alternatieve hypothese H_1 kan op twee manieren geformuleerd worden al naargelang wat er getest wordt. In het ene geval wordt verondersteld dat de gemiddelden niet gelijk zijn en wordt een tweezijdige toets uitgevoerd. In het

andere geval bestaat het vermoeden dat het gemiddelde van de ene groep groter (of kleiner) zal zijn dan dat van de andere groep en luidt de alternatieve hypothese dat het gemiddelde van de ene groep groter (kleiner) is dan dat van de andere (éénzijdige toets).
Als niet wordt voldaan aan de veronderstellingen van de t-toets (interval- of ratiovariabelen, normaal verdeeld) moet worden uitgeweken naar andere toetsen. Bij nominale variabelen wordt de chi-kwadraattoets gebruikt en bij ordinale variabelen de Mann-Whitney of de Kolmogorov-Smirnov toets, zie paragraaf 5.4.3.

SPSS voert twee verschillende t-toetsen uit al naargelang de veronderstelling die gemaakt wordt over de varianties in de twee groepen. Met behulp van de Levene's test kan getoetst worden of de varianties in beide populaties al dan niet gelijk zijn (homoscedasticiteit).
De t-waarde wordt berekend op basis van de varianties van beide groepen. Ook voor het berekenen van het aantal vrijheidsgraden (df) worden de varianties van beide groepen gebruikt. Uitgaande van de Student t-verdeling wordt de overschrijdingskans of p-waarde berekend. Dit is de kans dat het verschil, aangetroffen tussen de twee gemiddelden van beide groepen, wordt aangetroffen in steekproeven met dezelfde omvang als de gemiddelden in werkelijkheid gelijk zijn.
Nota: De t-verdeling, ook Student-verdeling geheten (naar het pseudoniem "Student" van William Sealey Gosset), is een kansverdeling die is afgeleid van de normale verdeling. De grafiek van de kansdichtheid van de t-verdeling lijkt wat vorm betreft veel op de standaardnormale verdeling, maar is 'breder'. Hoe kleiner het aantal vrijheidsgraden is, hoe 'breder' de grafiek van de kansdichtheid. Hoe groter de steekproef hoe beter de benadering van een normaliteitsverdeling.

5.4.2 Variantieanalyse met één factor: One way ANOVA

Variantieanalyse vergelijkt gemiddelden van verschillende groepen met elkaar zodat verschillen tussen de groepen blootgelegd worden. Indien het onderscheid tussen de groepen gemaakt wordt op basis van slechts één variabele (factor) kan one way ANOVA toegepast worden. Wordt de classificatie in groepen bepaald door twee of meer variabelen (bijvoorbeeld additief en extractiemiddel), dan dient de opdracht General Linear Model zich aan.

Er zijn enkele voorwaarden waaraan voldaan moet zijn alvorens variantieanalyses mogen aangevat worden. De waarnemingen, of scores, in de verschillende groepen dienen afkomstig te zijn van onafhankelijke, aselecte

steekproeven uit normaal verdeelde populaties. Een andere voorwaarde is dat de varianties in de verschillende groepen gelijk zijn aan elkaar (homoscedasticiteit). Ook moeten de afhankelijke Y-variabelen van interval meetniveau zijn.
Twee soorten variabelen worden gebruikt bij variantieanalyse: de variabelen waarvan de groepsgemiddelden worden vergeleken en de variabelen die de groepsindeling bepalen. Deze variabelen worden respectievelijk afhankelijke variabelen en factoren genoemd.

In de praktijk zal nooit geheel aan voorwaarden van normaliteit en homoscedasticiteit voldaan zijn. Toch blijkt het resultaat van de ANOVA in heel veel gevallen wel degelijk bruikbaar te zijn. De toetsprocedure blijkt ten aanzien van de meeste voorwaarden robuust te zijn, dus bestand tegen schending van bovenstaande voorwaarden.

De variantieanalyse toetst de nulhypothese dat alle gemiddelden gelijk zijn aan elkaar. De alternatieve hypothese stelt dat de gemiddelden van de verschillende groepen niet gelijk zijn.
De spreiding tussen de groepsgemiddelden wordt uitgedrukt in de tussenvariantie. Deze waarde is altijd groter dan nul daar de gemiddelden van toevallig getrokken steekproeven altijd wel iets van elkaar zullen verschillen, zelfs indien deze steekproeven getrokken werden uit populaties met hetzelfde gemiddelde. Zijn de populatie gemiddelden wel verschillend, dan heeft de tussenvariantie naast de voornoemde toevallige component ook een systematische component, waardoor de tussenvariantie naar verwachting groter uitvalt.
De tussenvariantie wordt vergeleken met de binnenvariantie zodat het al dan niet aanwezig zijn van een systematische component kan opgemerkt worden. De binnenvariantie, waarin de systematische component zeker niet aanwezig is, geeft de spreiding weer van de scores binnen de afzonderlijke groepen. Binnen één groep zijn de objecten immers allemaal onderworpen aan dezelfde omstandigheid (vb. additieftype), zodoende kunnen verschillen binnen een groep niet te wijten zijn aan het verschil in omstandigheden.

De F-functie
Het vergelijken van de tussenvariantie met de binnenvariantie gebeurt via een verhouding en levert de F-waarde op (f = tussenvariantie/binnenvariantie). Vandaar dat in plaats van variantieanalyse ook wel van de F-toets wordt gesproken.

De varianties zijn gedefinieerd met behulp van kwadratensommen (ks). De kwadratensom (ks_g) tussen de groepen wordt berekend door het verschil tussen elk groepsgemiddelde ($\hat{y}$) en het totale gemiddelde ($\bar{y}$) te kwadrateren:

($ks_g = \Sigma g^2 = \Sigma(\hat{y} - \bar{y})^2$).

Als de nulhypothese van gelijke gemiddelden in elke groep helemaal waar zou zijn, zou de kwadratensom tussen de groepen nul zijn.
De grootte van de binnenvariatie is gebaseerd op de kwadratensom binnen de groepen (ks_e), deze wordt berekend door het verschil tussen elke waarneming (y) en het groepsgemiddelde ($\hat{y}$) te kwadrateren:

$$ks_e = \Sigma e^2 = \Sigma(y - \hat{y})^2$$

Vervolgens wordt er nog een totale kwadratensom (ks_d) gedefinieerd als zijnde het kwadraat van de verschillen tussen alle waarde (y) en het totale gemiddelde ($\bar{y}$):

$$ks_d = \Sigma d^2 = \Sigma(y - \bar{y})^2$$

De totale kwadratensom is de sommatie van de kwadratensom 'tussen' en 'binnen' de groepen: $ks_d = ks_g + ks_e$
Om over te gaan van deze kwadratensommen naar varianties moet er gedeeld worden door het aantal vrijheidsgraden.

Het aantal vrijheidsgraden tussen de groepen wordt bepaald door het aantal groepen (k) en is gelijk aan het aantal groepen minus 1. Binnen de groepen is het aantal vrijheidsgraden gelijk aan het totale aantal waarnemingen (n) minus het aantal groepen (k). Voor de totale kwadratensom zijn er 'het totale aantal waarnemingen (n) minus 1' aantal vrijheidsgraden.

Indien de nulhypothese juist is, de (populaties hebben hetzelfde gemiddelde), dan bevat de tussenvariantie geen systematische component. Zodoende hebben tussen- en binnenvariantie dezelfde toevallige spreidingsbronnen en zullen ongeveer de zelfde waarde aannemen. De F-waarde zal dan naar verwachting zo goed als 1 zijn.
Is de alternatieve hypothese juist, dan wordt voor de tussenvariantie een grotere waarde verwacht, waardoor F een waarde groter dan 1 aanneemt. Zodoende wordt bij een grote gerealiseerde F-waarde de nulhypothese verworpen. Hoe groot moet deze F-waarde zijn opdat aangenomen mag worden dat de populatiegemiddelden, die de invloed van de factor (vb. additief) weergeven, verschillend zijn? Hoe wordt het kritisch punt bepaald, waarbij de nulhypothese wordt verworpen? Dit gebeurt als volgt:

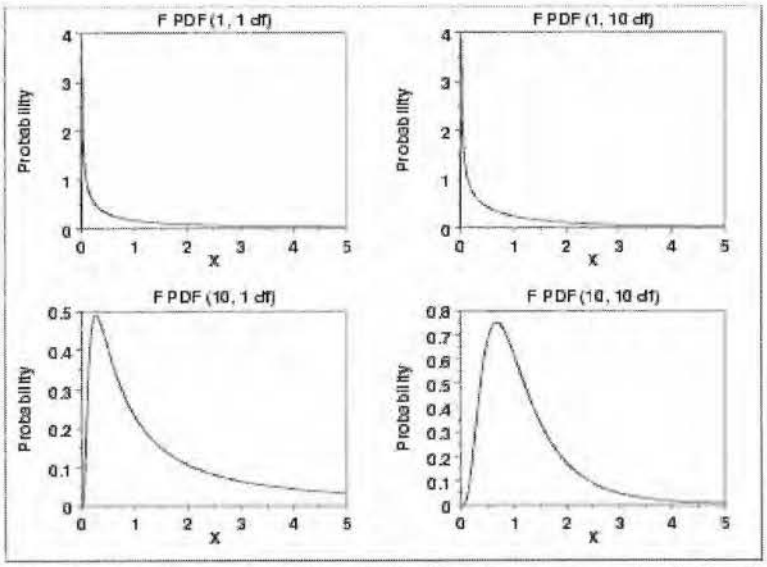
Na bepalen van de F-waarde wordt er gekeken hoe groot de kans is om deze F-waarde, of een grotere, te bekomen, indien de populatiegemiddelden gelijk zijn

(juiste nulhypothese). Is deze overschrijdingskans, ook wel p-waarde genoemd, kleiner of gelijk aan een vooraf bepaalde α-waarde, dan wordt het resultaat significant genoemd en wordt aangenomen dat de populatiegemiddelden verschillen van elkaar. Of beter gezegd, minimaal twee groepsgemiddelde zijn ongelijk aan elkaar.

De toetsingsgrootheid F volgt bij inachtname van bepaalde voorwaarden (zie eerst paragraaf van hoofdstuk 5.4.2, voorwaarden opdat een ANOVA mag uitgevoerd worden) een Fisher-verdeling. Dit werd aangetoond door de statisticus Ronald A. Fisher (1890-1962). De vorm van de F-verdeling wordt bepaald door twee parameters: df_1 en df_2.

$$f(x) = \frac{\left\{\Gamma\left(\frac{v+w}{2}\right)\right\}}{\left\{\left[\Gamma\left(\frac{v}{2}\right)*\Gamma\left(\frac{w}{2}\right)\right]*\left(\frac{v}{w}\right)^{\frac{v}{2}}*x^{\left(\frac{v}{2}\right)-1}*\left[1+\left(\frac{v}{w}\right)x\right]^{\frac{(v+w)}{2}}\right\}}$$

Deze twee parameters geven het aantal vrijheidsgraden weer van de varianties die de F-waarde bepalen. Immers de F-waarde is de verhouding van tussen- en binnenvariantie die beide χ^2 verdeeld zijn met als vrijheidsgraad resp. $df_1 = k-1$ en $df_2 = n-k$. In onderstaande figuur 5.1 wordt bij wijze van voorbeeld een plot van vier Fisher dichtheidsfuncties weergegeven, de invloed van de vormparameters wordt duidelijk.



Figuur 5.1: Fictief voorbeeld: vier Fisher dichtheidfuncties. De vorm van de functie wordt bepaald door vrijheidsgraden: df_1 en df_2. Notatie: $F(df_1;df_2)$.

De F-waarde, (waarde voor de verhouding tussen-/binnenvariantie), wordt afgelezen op de X as (f_g). De oppervlakte onder de curve, voor F-waarden > f_g wordt berekend; d.i. de overschrijdingskans die vergeleken wordt met een vooraf bepaalde α-waarde, meestal 5%. Het resultaat wordt niet significant bevonden indien de overschrijdingskans groter is dan α. Uit bovenstaande figuur 5.1 blijkt dat het aantal groepen bij de variantieanalyse (df_1) een grote invloed heeft op de vorm van de curve. Immers, bij een F-waarde van bv. 2 wordt er een veel kleinere overschrijdingskans bekomen indien $df_1 = 1$ in vergelijking met de situatie $df_1 = 10$. Met andere woorden, indien er slechts een zeer klein aantal groepen vergeleken wordt kan een mogelijk verschil tussen de populatiegemiddelden eerder aangetoond worden dan in de overeenkomende situatie met een groot aantal groepen. Variantieanalyse van een groot aantal groepen gebeurt best met grote steekproeven. Zodoende wordt de kans dat het verschil tussen de groepen aangetoond wordt, indien er ook echt een verschil is, verhoogd. Voor grote groepsomvangen hoeven de gemiddelden niet eens zoveel te verschillen opdat het verschil tussen de groepsgemiddelden meer dan toevallig geacht wordt. Voor kleine groepen juist wel.

De correlatieratio eta^2 (η^2) is een maat gebaseerd op de verschillen tussen de groepsgemiddelden. Deze verschillen zijn een indicatie voor de mate waarin Y van X afhangt. Eta^2 is de proportionele reductie in de kwadratensom van

voorspellingsfouten in Y na gebruik van de invloed van X, en geeft dus de proportie aan die verklaard wordt door de factoren.

Zoeken naar het verschil

De ANOVA test geeft aan of de nulhypothese al dan niet juist wordt geacht. Wordt de nulhypothese verworpen dan zijn minstens twee groepsgemiddelden verschillend. Vervolgens lijkt het logisch te onderzoeken welke gemiddelden van elkaar verschillen.

Het vergelijken van slechts twee steekproefgemiddelden, komende van twee populatiegroepen, kan eenvoudigweg gebeuren met behulp van een t_2-toets (zie hoofdstuk 5.4.1). Deze test zal gebruikt worden bij een vraagstelling zoals: heeft het additief cycloonas een groter immobiliserend vermogen dan staalgrit? Zulke hypotheses zijn voor het experiment gedefinieerd en kunnen *gepland* worden getoetst, hiervoor behoeft geen ANOVA test uitgevoerd.

In ons experiment echter werden door de factor additieftype vier groepen gecreëerd. Hier luidt de vraag: is er een verschil tussen de groepen, hebben alle additieftypes een verschillend effect? En indien er een verschil is, tussen welke additieven is er dan een verschil? Om deze laatste vraag te kunnen beantwoorden worden er na het bekomen van een significant ANOVA resultaat, post hoc toetsen uitgevoerd. Er wordt *achteraf* getoetst welke paren van groepen significant van elkaar verschillen. Hierbij worden alle groeps-paren onderling met elkaar vergeleken en vastgesteld of het verschil al dan niet significant is. Het uitvoeren van t_2-toetsen is in dit geval af te raden daar de kans op een type I fout sterk vergroot, dit is de kans om de nulhypothese verkeerdelijk te verwerpen. De t-test vergelijkt de twee gemiddelden uitgaande van het feit dat er slechts twee groepen zijn. In tegenstelling hiermee houdt de post hoc toets er rekening mee dat meer dan twee steekproeven genomen zijn. Stel dat er vier groepen gevormd zijn, voor alle tweetallen onderling met elkaar te vergelijken zijn er 6 t-testen nodig. Indien voor elke test een alfa waarde van 0,05 aangehouden wordt bedraagt de totale waarde 6*0,05 = 0,3. Hoe groter het aantal groepen is, hoe groter de kans wordt om verschillen tussen de groepen te vinden. Dit wordt met een algemene term aangeduid als: het probleem betreffende 'multiple comparisons'.

Post hoc testen

SPSS kent een groot aantal meervoudige vergelijkingstoetsen die kunnen worden gebruikt onder de veronderstelling van gelijke groepsvarianties (homoscedasticiteit). Het onderscheid zit in de wijze waarop de gecorrigeerde α wordt bepaald. Het gebruik van een gecorrigeerde alfa waarde houdt wel in dat bij een toenemend aantal groepen grotere verschillen tussen de gemiddelden nodig zijn om significant te worden betiteld. In figuur 5.2 wordt het groot aantal meervoudige vergelijkingstoetsen geïllustreerd aan de hand van het

dialoogkader voor Post Hoc testen bij de opdracht One-way ANOVA. Drie post hoc toetsen worden kort toegelicht:

Fig. 5.2: Het Post Hoc dialoogkader bij de opdracht One-Way ANOVA om te toetsen welke groepen van elkaar verschillen.

Bonferroni: hierbij wordt gezorgd dat de kans op een foutieve verwerping van de nulhypothese van gelijke gemiddelden bij twee groepen onder alle gemaakte vergelijkingen niet groter is dan 0,05. De Bonferroni toets corrigeert door de overschrijdingskans te delen door het aantal gemaakte vergelijkingen.
Tukey: HSD methode (Honestly Significant Differences). Levert, in vergelijking met de Bonferroni test kleinere p-waarden op. Zodoende is de Tukey methode krachtiger.
Scheffé: dit is de meest conservatieve van alle meervoudige vergelijkingstoetsen hetgeen inhoudt dat deze toets het grootste verschil tussen twee gemiddelden vereist voordat de toets het verschil als significant markeert. De Scheffé toets is ook geschikt indien bij de vergelijking niet enkel alle tweetallen vergeleken worden, maar ook alle combinaties van groepen. Scheffé heeft bewezen dat, bij het verkrijgen van een significant ANOVA resultaat, er met zijn methode tenminste een tweetal groepen of combinatie van groepen significant verschillend moet zijn bij de gehanteerde alfa.
Indien blijkt uit de Levene test dat aan de voorwaarde van gelijke varianties niet voldaan is, geeft SPSS de mogelijkheid om andere post hoc testen te kiezen (zie figuur 5.2).

5.4.3 Niet-parametrische toetsen

Indien niet voldaan is aan de voorwaarden voor parametrische testen, kan overgeschakeld worden naar niet-parametrische testen. Deze testen steunen niet op de schatting van parameters (zoals gemiddelde en standaarddeviatie) om de verdeling van een variabele in een populatie te beschrijven. De methoden worden daarom ook wel parametervrije, of verdelingsvrije methoden genoemd. Echter, deze testen zijn minder krachtig (een kleinere kans om een verschil te ontdekken indien er inderdaad een verschil is) en zijn minder flexibel met betrekking tot het soort conclusies die kunnen gemaakt. SPSS maakt het mogelijk om verschillende types van niet-parametrische testen uit te voeren. Onderstaand wordt een korte beschrijving gegeven van de testen die van toepassing zijn op onze datamatrix.

- De Kolmogorov-Smirnov toets dient zich aan indien voor één variabele de waargenomen verdeling vergeleken dient te worden met een theoretische verdeling. Veel toetsen, zoals de t-toets of variantieanalyse, veronderstellen dat de steekproef afkomstig is uit een normaal verdeelde populatie. Met de Kolmogorov-Smirnov toets kan vastgesteld worden of de gegevens in de steekproef overeenkomen met de normale verdeling (of een andere theoretische verdeling). Deze toets kan ook gebruikt worden om na te gaan of twee steekproeven uit dezelfde populatie komen of uit een populatie met dezelfde verdeling, zie volgende toets.
- De Mann-Whitney (= Wilcoxon toets) en de Kolmogorov-Smirnov voor het vergelijken van de gemiddelden van *twee* groepen die onafhankelijk van elkaar zijn. Deze twee niet-parametrische testen worden doorgaans gebruikt als niet wordt voldaan aan de veronderstellingen van de t-toets. Dit geldt met name voor de voorwaarden van de t-toets dat de variabele interval- of ratio-geschaald (zie 5.1) is en de populatie normaal verdeeld. Indien voldaan wordt aan de voorwaarden van de t-toets, verdient deze laatste de voorkeur omdat deze toets beter in staat is werkelijke verschillen tussen groepen op te sporen.
- De Kruskal-Wallis en mediaantoets voor het vergelijken van de gemiddelden van twee of *meer* onafhankelijke groepen. Bij Kruskal-Wallis worden hiervoor de rangnummers gebruikt. Bij de mediaantoets wordt gebruik gemaakt van het feit of een waarneming boven of onder de gezamenlijke mediaan ligt. De kracht van de mediaantoets is kleiner dan die van de Kruskal-Wallis toets daar deze laatste meer informatie gebruikt. Omdat de Kruskal-Wallis toets van toepassing is op de additief gegevens, wordt hij in de volgende paragraaf verder uitgediept.

Kruskal-Wallis toets voor verschil in centra

De niet-parametrische, verdelingsvrije toets van Kruskal-Wallis dringt zich op indien er getoetst wordt naar significante verschillen in hoogte van scores bij onafhankelijke gevormde groepen. Doorgaans wordt ze enkel gebruikt als niet wordt voldaan aan de voorwaarden voor variantieanalyse. Als wel wordt voldaan aan de voorwaarden van variantieanalyse verdient die toets de voorkeur omdat variantieanalyse dan beter in staat is werkelijke verschillen tussen groepen op te sporen (grotere power). Dit komt omdat variantieanalyse meer informatie gebruikt, bijvoorbeeld de werkelijke verschillen tussen waarnemingen in plaats van de rangorde.

De Kruskal-Wallis toets is een uitbreiding van de Mann-Whitney toets, in die zin dat bij de laatstgenoemde toets slechts twee groepen en bij de Kruskal-Wallis toets meerdere groepen kunnen worden onderscheiden. Getoetst wordt of de verschillende steekproeven afkomstig zijn uit dezelfde populaties met dezelfde mediaan. Zoals de Mann-Whitney toets een goed alternatief is voor de t-toets, zo vormt de Kruskal-Wallis toets een goed alternatief voor variantieanalyse. Voor de Kruskal-Wallis toets moet een variabele minstens ordinaal geschaald zijn.

Bij een Kruskal-Wallis toets worden de waarnemingen van de gezamenlijke groep in oplopende volgorde gerangschikt. Na het rangscoren van de gehele groep wordt per groep de som en het gemiddelde van de rangscores bepaald.

Indien de nulhypothese bij een Kruskal-Wallis toets juist is, worden slechts geringe verschillen (door toeval) tussen de groepsranggemiddelden verwacht. Bij het wel aanwezig zijn van systematische verschillen, dit is de alternatieve hypothese, worden grotere verschillen tussen de ranggemiddelden verwacht.

Op basis van de rangnummers wordt de Kruskal-Wallis H-waarde berekend. Hierin wordt de grootte van de verschillen tussen de groepsranggemiddelden, en dus de variantie tussen die gemiddelden, verwerkt. Omdat de verdeling van H wordt beïnvloed door waarnemingen met hetzelfde rangnummer, voert SPSS hiervoor een correctie uit.

Om deze H-waarde al dan niet significant te bevinden is er een kansverdeling van H onder de nulhypothese nodig. De kansverdeling van H wordt bij een voldoende grote groepsomvang benaderd door een chi-kwadraat verdeling met als vrijheidsgraad het aantal groepen minus 1. Indien het Kruskal-Wallis toetsresultaat significant bevonden wordt kunnen post hoc paren van groepen vergeleken worden. Hiertoe moet, net zoals bij een ANOVA toets, een gecorrigeerde alfa waarde aangewend worden. Dit is de aanpassing van α volgens de Bonferroni methode (zie 5.4.2; post hoc testen).

5.4.4 Correlatie- en regressieanalyse

Correlatieanalyse

Correlatie- en regressieanalyse zijn twee technieken die kunnen worden gebruikt als een (lineair) verband tussen twee (of meer) interval- of ratiogeschaalde variabelen wordt verondersteld. Correlatieanalyse geeft een maat van de samenhang tussen twee variabelen, waarbij het mogelijk is om te corrigeren voor de invloed van andere variabelen. Regressieanalyse probeert een numerieke verklaring te geven van de afhankelijke variabele door een of meer onafhankelijke variabelen.

De bivariate Pearson correlatiecoëfficiënt

De analyse maakt duidelijk in welke mate twee variabelen met elkaar samenhangen en welke richting dit verband heeft; positief of negatief. Naast de voorwaarde van een interval- of ratiogeschaalde variabele moet de steekproef afkomstig zijn uit een bivariate normale verdeling. Dit houdt in dat voor elke waarde van de ene variabele, de andere variabele normaal verdeeld moet zijn, en omgekeerd.

Deze correlatiecoëfficiënt meet niet elke samenhang tussen twee variabelen maar enkel de lineaire samenhang. Dus indien variabelen sterk met elkaar samenhangen op een niet lineaire manier (bv. een parabool of een cirkel), wordt een correlatiecoëfficiënt van bijna nul bekomen. Een kleine correlatiecoëfficiënt betekent dus niet automatisch dat er geen samenhang is. Hiertoe wordt er in eerste instantie een spreidingsdiagram (strooiingsdiagram) getekend waarna duidelijk wordt of een Pearson correlatiecoëfficiënt berekening zinvol is.

De correlatiecoëfficiënt geeft de striktheid van het lineaire verband tussen twee variabelen weer. Een, absoluut gezien, hogere correlatiecoëfficiënt betekent dat de punten in het spreidingsdiagram zich dichter bij een rechte lijn aansluiten. Een ander belangrijk kenmerk van de correlatiecoëfficiënt is dat deze, in tegenstelling tot bijvoorbeeld de chi-kwadraattoets, ook informatie geeft over de richting van het verband. Indien twee variabelen positief gecorreleerd zijn, zal bij een stijging van de ene variabele ook een stijging van de andere waargenomen worden.

Hoe hoger de correlatiecoëfficiënt hoe sterker het lineair verband tussen twee variabelen. Maar ook hier rijst de vraag of het verband significant is. Zijn de twee variabelen onafhankelijk van elkaar of bestaat er een verband tussen beide variabelen? Om deze hypothese te testen wordt een t-toets uitgevoerd. Hier luidt de nulhypothese dat de correlatiecoëfficiënt in de populatie niet van nul afwijkt, de alternatieve hypothese stelt dat er wel een verband bestaat tussen beide variabelen, dus een correlatiecoëfficiënt verschillend van nul. Bij de t-toets is het aantal vrijheidsgraden gelijk aan het aantal waarnemingen minus 2. De

toets berekent een t-waarde met een bijbehorende overschrijdingskans, de p-waarde.

Spearman correlatiecoëfficiënt en Kendall's tau

Als niet wordt voldaan aan de veronderstellingen van de Pearson correlatiecoëfficiënt (bivariate normale verdeling en interval- of ratiovariabelen) moet worden uitgeweken naar een andere maatstaf. Als de variabelen minimaal ordinaal zijn worden onder meer de Spearman correlatiecoëfficiënt en Kendall's tau gebruikt. Beide zijn voorbeelden van niet-parametrische maatstaven en zijn zeker aan te bevelen indien er een niet lineair maar uitgesproken krom (stijgend of dalend) verband opgemerkt wordt bij evaluatie van het spreidingsdiagram. Ook bij het voorkomen van uitschieters kunnen deze twee maatstaven soelaas bieden.

De Spearman correlatiecoëfficiënt lijkt sterk op de Pearson correlatiecoëfficiënt, alleen wordt de correlatie ditmaal berekend op basis van de rangorde van de waarnemingen, in plaats van de waarnemingen zelf.

Kendall maakt voor zijn maat tau gebruik van de onderliggende ligging van elk tweetal punten in het spreidingsdiagram. Twee types van paren worden in acht genomen: consistente (concordante) paren en inconsistente (inconcordante paren). Consistente paren zijn paren waarbij het ene punt op beide variabelen de hoogste score heeft in tegenstelling tot het andere punt welke op beide variabelen de laagste score heeft. Dit puntenpaar ligt in de richting van de positieve correlatie. Een puntenpaar wordt inconsistent genoemd als het ene punt de hoogste score heeft op de ene variabele en het ander punt de hoogste score heeft op de andere variabele. Dit puntenpaar ligt in de richting van negatieve correlatie. Omdat er bij positieve correlatie veel meer consistente paren zullen zijn dan inconsistente, en bij negatieve correlatie juist omgekeerd, definieerde Kendall tau als de proportie consistente minus de proportie inconsistente paren. Tau is de maat die het minst gevoelig is aan uitschieters buiten de richting van het verband.

Partiële correlatie

Bivariate correlatieanalyse geeft inzicht in het verband tussen twee variabelen. Soms wordt dit verband echter vertekend door de invloed van een derde variabele. Om de werkelijke samenhang tussen de twee variabelen te bepalen moet er gecorrigeerd worden voor het effect van de interfererende variabele.

Chi-kwadraat

De chi-kwadraat toets wordt gebruikt om vast te stellen of twee nominale variabelen onafhankelijk van elkaar zijn. De nulhypothese veronderstelt dat er geen verband is tussen de twee nominale variabelen, de alternatieve hypothese stelt dat er wel een verband bestaat. De chi-kwadraat toets is een onafhankelijkheidstoets die weinig informatie geeft over de mate of richting van

het verband. Het aantal vrijheidsgraden bepaalt de vorm van de chi-kwadraat verdeling. Het aantal vrijheidsgraden wordt als volgt berekend: (aantal rijen-1)*(aantal kolommen-1). De chi-kwadraattoets vergelijkt de waargenomen frequentie met de verwachte of theoretische frequentie. Het mogen toepassen van de chi-kwadraattoets is mede afhankelijk van de hoogte van de verwachte frequenties. De toets mag worden gebruikt indien voldaan is aan de volgende twee voorwaarden: alle verwachte frequenties moeten minimaal 1 zijn en maximaal 20% van de verwachte frequenties mag kleiner zijn dan 5.
De toets berekent de overschrijdingskans, ook p-waarde genoemd, dit is de kans dat, als twee variabelen onafhankelijk van elkaar zijn, een op toeval gebaseerde steekproef de berekende chi-kwadraat zou opleveren. Veelal wordt als grens een significantieniveau α van 0,05 gehanteerd.

Regressieanalyse
Regressieanalyse wordt gebruikt om een lineair verband te schatten tussen een afhankelijke variabele en één of meer onafhankelijke variabelen. De afhankelijke variabele geeft het te verklaren verschijnsel weer en krijgt daarom de naam verklaarde variabele. De onafhankelijke variabelen vormen de verklaring van dit verschijnsel en worden daarom ook wel de verklarende variabelen genoemd. In tegenstelling tot correlatieanalyse wordt bij regressieanalyse een causaal verband verondersteld, de onafhankelijke variabelen vormen de oorzaak van de afhankelijke variabelen. In de correlatie wordt vooral uitgedrukt *hoe sterk* Y van X afhangt, in regressie alleen *hoe*.

Regressieanalyse levert een vergelijking op waarmee de afhankelijke variabele kan voorspeld worden op basis van de onafhankelijke variabele(n). Indien er slechts één onafhankelijke variabele is, is de regressievergelijking van de volgende vorm:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + e$$

In deze formule geeft Y de afhankelijke variabele weer, de onafhankelijke (verklarende) variabele wordt aangeduid met X. De β's, de regressiecoëfficiënten, zijn de parameters die met regressieanalyse worden geschat. β_0 is de constante, β_1 is de helling van de regressielijn. De e in de vergelijking staat voor de foutenterm, dit is het verschil tussen de werkelijke waarde van Y en de door het model voorspelde waarde van Y. Dit verschil wordt kan ook aangeduid worden met de term 'residu'.
Indien gesproken wordt van multiple lineaire regressie, worden meerdere X variabelen in de vergelijking opgenomen.

De twee belangrijkste veronderstellingen bij regressieanalyse betreffen het meetniveau van de variabelen en de vorm van het verband. Er wordt

verondersteld dat zowel de afhankelijke als de onafhankelijke variabelen interval of ratio zijn. Uitzonderingen zijn mogelijk bij gebruik van dummy variabelen. Dit zijn variabelen met de waarde 1 of 0 al naargelang een bepaalde gebeurtenis zich wel of niet heeft voorgedaan. Daarnaast veronderstelt regressieanalyse een lineair verband. Bij het niet voldoen aan deze voorwaarden kan regressieanalyse toch gebruikt worden indien de te schatten vergelijking door transformatie rechtlijnig kan gemaakt worden.
Ook condities betreffende normaliteit zijn hier van tel. Voor elke waarde van de onafhankelijke variabele moet de afhankelijke variabele normaal verdeeld zijn. Ook moet de variantie van de afhankelijke variabele voor elke waarde van de onafhankelijke variabele gelijk zijn (homoscedasticiteit).

Door uitvoer van de lineaire regressie in SPSS wordt een meervoudige correlatiecoëfficiënt (R) bekomen. Deze coëfficiënt kan worden geïnterpreteerd als de enkelvoudige correlatiecoëfficiënt tussen de waargenomen en geschatte (met behulp van de regressievergelijking) waarden van de afhankelijke variabele. Als de vergelijking slechts één onafhankelijke variabele bevat, is de meervoudige correlatiecoëfficiënt gelijk aan de bivariate Pearson correlatiecoëfficiënt. Het kwadraat van de R waarden, de determinatiecoëfficiënt (R^2), geeft weer welk deel van de variantie van de afhankelijke variabele wordt verklaard door de onafhankelijke variabele. Een R^2 die bijna gelijk is aan nul betekent dat er geen *lineair* verband bestaat. R^2 is net zoals η^2, een maat gedefinieerd via de zogenaamde 'proportionele reductie in voorspellingsfouten'. Deze term geeft weer dat nagegaan wordt hoe groot de voorspellingsfouten zijn zonder dat X gekend is, en vervolgens hoe groot de voorspellingsfouten zijn indien de afhankelijkheid van Y met X wel in rekening gebracht wordt. Voor R^2 vormt het lineaire model met de kleinste kwadratensom de basis van de analyse.

Bij deze variantieanalyse luidt de nulhypothese als volgt: alle regressiecoëfficiënten, met uitzondering van de constante, zijn gelijk aan nul. Met andere woorden, de R^2 in de populatie is gelijk aan nul. De alternatieve hypothese stelt dat er ten minste één regressiecoëfficiënt ongelijk is van nul.
Bij het toetsen van deze hypothese wordt de totale variantie van de afhankelijke variabele verdeeld over twee componenten. Een deel van de variantie wordt verklaard door de onafhankelijke variabelen in de regressievergelijking, het andere deel, het residu, wordt niet verklaard. Variantieanalyse vergelijkt de verklaarde variantie met de niet verklaarde variantie. Dit wordt gedaan met behulp van een F-toets. De F-waarde wordt berekend door deling van de gemiddelde kwadratensommen van de regressievergelijking (het verklaarde deel) door het residu (het niet verklaarde deel). Ook hier is de vorm van de F-curve afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden. Voor de regressievergelijking is

dat gelijk aan het aantal onafhankelijke variabelen, voor het residu is dat het aantal waarnemingen minus het aantal onafhankelijke variabelen minus 1.
Na berekening van de F-waarden kan ook de overeenkomende overschrijdingskans nagegaan worden. Indien de p-waarde kleiner is dan een voorop gestelde alfawaarde kan de nulhypothese verworpen worden. Dit houdt in dat minstens één regressiecoëfficiënt, alsook de R^2, significant van nul verschilt.
De regressiecoëfficiënt geeft aan met hoeveel eenheden de afhankelijke variabele toeneemt als de betreffende onafhankelijke variabele met één eenheid toeneemt. Echter, hij geeft niet het relatieve belang van een variabele weer, daar de coëfficiënten afhankelijk zijn van de eenheden waarin de variabelen zijn gemeten. Enkel als alle onafhankelijke variabelen in dezelfde eenheden zijn gemeten, geven de regressiecoëfficiënten een maat van het relatieve belang van de variabelen. De gestandaardiseerde coëfficiënten geven wel een indicatie van het relatieve belang van de verschillende variabelen.

Tot slot wordt een t-toets op de regressiecoëfficiënten uitgevoerd. Hier luidt de nulhypothese dat de betreffende regressiecoëfficiënt gelijk is aan nul, de alternatieve hypothese hierentegen stelt dat de regressiecoëfficiënt verschilt van nul. De t-waarde is de regressiecoëfficiënt gedeeld door de standaardfout van de regressiecoëfficiënt. Het aantal vrijheidsgraden voor de t-toets is het aantal waarnemingen minus het aantal onafhankelijke variabelen minus 1. Een p-waarde wordt berekend waarna de nulhypothese al dan niet kan verworpen worden.

Met behulp van SPSS kunnen een aantal diagrammen geconstrueerd worden zodat inzicht in de verdeling van de residuen verkregen wordt. Op deze wijze kan nagegaan worden in hoeverre voldaan is aan de met betrekking tot de residuen gemaakte veronderstellingen. Hiertoe moeten de residuen onafhankelijk van elkaar zijn, normaal verdeeld zijn met een gemiddelde van nul en een constante variantie hebben. Voorbeelden hiervan worden behandeld bij de statistische evaluatie van de chemische analyse gegevens.

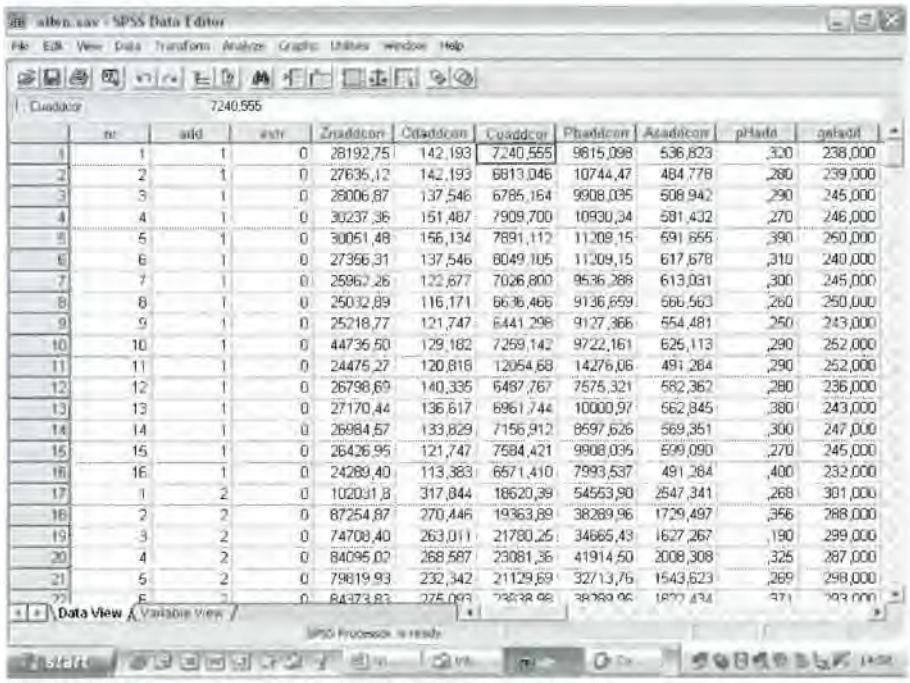
6 De statistische strategie als regulator van experimenten voor metaalimmobiliseerbare additieven

Er wordt getracht, aan de hand van verscheidene bodem- en additiefexperimenten, inzicht te verkrijgen in het gedrag van metaalgecontamineerde bodems. Eénstapsextracties met vier verschillende types van extractievloeistoffen worden op bodemmonsters en verzadigde additieven uitgevoerd. De extractievloeistoffen zijn zodanig geselecteerd dat karakterisatie van de uitgeloogde fracties een meerwaarde kan opleveren onder de vorm van het voorspellen van de metaalbiobeschikbaarheid in metaalgecontamineerde bodems. Vermits dit leidt tot de generatie van een groot aantal gegevens zal in dit hoofdstuk aan de hand van voorbeelden hun statistische verwerking toegelicht worden.
Het grote aantal gegevens volgt uit de inachtname van de twee onafhankelijke parameters 'additief' en 'extractiemiddel' die hun invloed hebben op de afhankelijke variabelen concentratie (Zn, Cd, Cu, Pb en As), pH-waarde en geleidbaarheid. Zulk een verzameling van meetgegevens wordt gegenereerd voor elk van de drie verschillende staalsoorten (Maatheidebodem, controlebodem en 'metaalbeladen' additieven). Al deze gegevens worden als een datamatrix in een toepasbare vorm gegoten waarbij statistische analyse in SPSS (Statistical Package of Social Science) mogelijk wordt. Aan de hand van een gedeelte van de uitgebreide datamatrix, voornamelijk de gegevens komende van de additiefexperimenten, kunnen statistische begrippen en technieken toegelicht worden.
Na het verwerven van inzichten in statistische restricties en mogelijkheden wordt er een eerste stap gezet naar de toepassing van de statistische methode naar volgende experimenten toe. De experimentele methode kan op zodanige wijze aangepast worden dat toepassen van een statistische strategie leidt tot het formuleren van antwoorden op voorafgestelde vragen betreffende de invloed van bepaalde parameters op de uitgeloogde metaalconcentratie.

6.1 Opbouw datamatrix

De datamatrix wordt gevormd door per deelexperiment de gegevens in kolommen te plaatsen waarbij deze kolommen de waarden voor onafhankelijke en afhankelijke variabelen weergeven. De onafhankelijke variabelen 'additief' en 'extractiemiddel' bepalen in welke groep een gegeven terecht komt. Beide variabelen zijn nominaal van aard, waarbij de scores (=gegevens) enkel dienen ter onderscheiding van de verschillende categorieën.

Een codering wordt toegepast zodat de verwerking van gegevens in SPSS mogelijk wordt. In de 'additief' kolom wordt code nul ingegeven indien geen additief toegevoegd werd, code 1 duidt op het gebruik van 5% cycloonas (CA), code 2 op het inmengen van 1% staalgrit (SG) en code 3 werd gebruikt om de mix van beide additieven (CASG) weer te geven.
Ook voor de onafhankelijke variabele 'extractiemiddel' werd een hercodering uitgevoerd. Code 0, 1, 2, 3 en 4 duiden op gegevens afkomstig van respectievelijk: de 'aqua regia' ontsluiting (de beginconcentratie), het gebruik van water, calciumnitraat, zuur en EDTA als extractiemiddel. Hierna volgen de kolommen met de scores voor de metaalconcentratie (Zn, Cd, Cu, Pb en As), waarna de datamatrix voorlopig afgesloten wordt met de scores voor pH en conductiviteit.
In figuur 6.1 wordt een voorbeeld gegeven van een datamatrix in SPSS.



	nr	add	extr	Znaddcon	Cdaddcon	Cuaddcor	Phaddcon	Asaddcon	pHadd	geladd
1	1	1	0	28192,75	142,193	7240,555	9815,098	536,823	,320	238,000
2	2	1	0	27635,12	142,193	6813,046	10744,47	484,778	,280	239,000
3	3	1	0	26006,87	137,546	6785,164	9908,035	508,942	,290	245,000
4	4	1	0	30237,36	151,487	7909,700	10930,34	581,432	,270	246,000
5	5	1	0	30051,48	156,134	7891,112	11209,15	591,655	,390	260,000
6	6	1	0	27356,31	137,546	8049,105	11209,15	617,678	,310	240,000
7	7	1	0	25962,26	122,677	7026,800	9536,288	613,031	,300	245,000
8	8	1	0	25032,89	116,171	6636,466	9136,659	566,563	,260	250,000
9	9	1	0	25218,77	121,747	6441,298	9127,366	554,481	,250	243,000
10	10	1	0	44736,50	129,182	7259,142	9722,161	625,113	,290	252,000
11	11	1	0	24475,27	120,818	12054,68	14276,06	491,264	,290	252,000
12	12	1	0	26798,69	140,335	6487,767	7575,321	582,362	,280	236,000
13	13	1	0	27170,44	136,617	6961,744	10000,97	562,845	,380	243,000
14	14	1	0	26984,57	133,829	7156,912	8597,626	569,351	,300	247,000
15	15	1	0	26426,95	121,747	7584,421	9908,035	599,090	,270	245,000
16	16	1	0	24289,40	113,383	6571,410	7993,537	491,264	,400	232,000
17	1	2	0	102031,8	317,844	18620,39	54563,90	2547,341	,268	301,000
18	2	2	0	87254,87	270,446	19363,89	38289,96	1729,497	,356	288,000
19	3	2	0	74708,40	263,011	21780,25	34665,43	1627,267	,190	299,000
20	4	2	0	84095,02	268,587	23081,36	41914,50	2008,308	,325	287,000
21	5	2	0	79819,93	232,342	21129,69	32713,76	1543,623	,269	298,000
22	6	2	0	84373,83	275,093	23838,86	38269,96	1827,434	,371	293,000

Fig 6.1: De datamatrix van de additiefexperimenten in SPSS.

Tijdens de statistische analyse wordt gewerkt met de gecorrigeerde metaalconcentraties. Hiertoe werden de blancowaarden, zijnde de concentratie aan metaalionen in extracten en 'aqua regia' ontsluiting van het onbehandelde additief, in rekening gebracht. Ook de omgerekende parameters zoals o.a. de procentuele uitgeloogde fractie worden aan de datamatrix toegevoegd.

6.2 Voorafgaande beschouwingen

Per staalsoort (Maatheidebodem, controlebodem, 'metaalbeladen' additieven) worden 16 substalen genomen en afzonderlijk behandeld zodat er per soort 16 onafhankelijke monsters ontstaan en aan de voorwaarde van onafhankelijkheid voldaan wordt. Statistische verwerking van de resulterende gegevens gebeurt in drie delen, d.i. per staalsoort. In een eerste fase van de statistische analyse worden de data globaal bekeken (boxplot, strooiïngsdiagram,....) en beschreven aan de hand van gemiddelden en standaarddeviaties.
Vervolgens worden, na controle van de randvoorwaarden betreffende normaliteit, zowel parametervrije als parametrische testen uitgevoerd en met elkaar vergeleken.
De datamatrix komende van de additiefexperimenten wordt gebruikt om de statistische verwerking toe te lichten. Aanvullend wordt een vergelijking gemaakt met de Maatheidebodem daar de statistische verwerking hiervan lichtjes anders is. Er wordt gestart met de resultaten van de 'aqua regia' ontsluitingen, die de beginconcentratie opleveren, waarna ook de evaluatie van enkele extractie-experimenten aan bod komen.

6.3 Data-exploratie en beschrijvende statistiek (uitgewerkt aan de hand van de beginconcentratie van 'metaalbeladen' additieven)

6.3.1 Data-exploratie

Het berekenen van gemiddelden, het visualiseren van uitschieters en het uitvoeren van een t_2-toets kan aan de hand van de gegevens komende van de additiefexperimenten toegelicht worden.

Door het uitvoeren van 'aqua regia' ontsluitingen kan de totale beschikbare hoeveelheid aan metaal bepaald worden. In eerste instantie wordt een gemiddelde per additiefgroep berekend. Bij deze berekening moet beslist worden of uitschieters al dan niet in de berekening en verdere analyse opgenomen worden. Indien de extreme waarde kan zijn voort gevloeid uit manipulaties met stalen en dergelijke is de verwijdering ervan meer aannemelijk, d.w.z. dat niet eender welke extreme waarde zomaar uit de analyse mag verwijderd worden. Hierbij dient opgemerkt dat het meten van meerdere targetelementen en uitvoeren van meerdere extracties op één staal een voordeel biedt bij het determineren van anomalieën.

Uitschieters worden zichtbaar na het tekenen van boxplots (zie hoofdstuk 5). In figuur 6.2 worden de boxplots van de variabele 'beginconcentratie' (gegevens verkregen door 'aqua regia' ontsluiting van de additieven, schema 3 stap A in bijlage) per additieftype weergegeven.
Een strooiïngdiagram (=spreidingsdiagram) is een andere wijze van voorstellen die in de hiernavolgende hoofdstukken ook gebruikt zal worden en is weergegeven in figuur 6.3. Bij een spreidingsdiagram is het mogelijk om alle afzonderlijke waarden visueel voor te stellen.
Een boxplot laat geen individuele data zien, met uitzondering van de uitschieters (uitbijters). Deze laatste voorstellingswijze geeft wel al een direct beeld van de ligging van het gemiddelde en de spreiding van de data er rond.

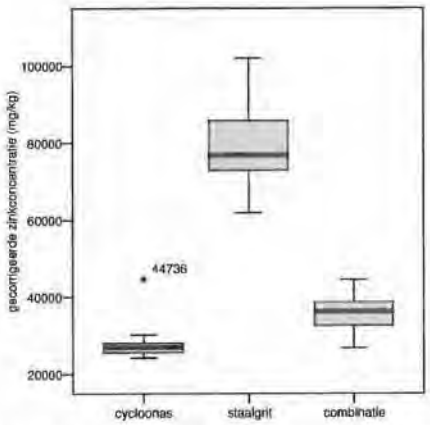


Fig. 6.2: Boxplot van de beginconcentratie (mg Zn/kg) in de verzadigde additieven. Boxplots werden geconstrueerd per additieftype.

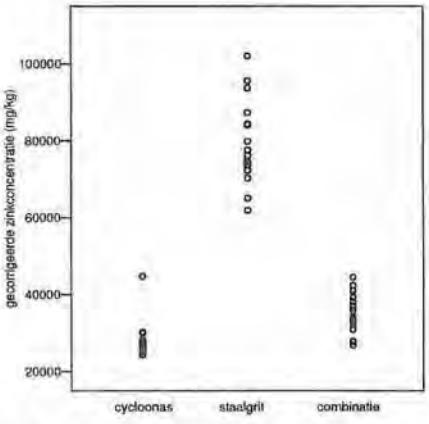


Fig. 6.3: Spreidingsdiagram van de beginconcentraties (mg Zn/kg) in verzadigde additieven.

Uit figuur 6.2 blijkt dat er enkel voor cycloonas een duidelijke uitbijter waarneembaar is, nl de score 44736 mg Zn/kg cycloonas (= staal 6, zie bijlage tabel 12.1). Voor de andere beschouwde elementen Cd, Cu, Pb en As, wordt in dit staal geen extreme waarde vastgesteld. Ook in de extracten van dit staal worden geen verhoogde waarden waargenomen, hetgeen laat vermoeden dat het hier om een uitbijter gaat.

De gemiddelde totale zinkconcentratie per kilo additief wordt met en zonder weglaten van de uitschieter berekend door het statistisch programma SPSS zodat onderstaande tabel 6.1 bekomen wordt.

Tabel 6.1: Beschrijvende statistiek betreffende de beginconcentratie van 'zink beladen' additieven. Zn concentraties zijn weergegeven als mg/kg additief.

additief	Minimum	Maximum	gemiddelde	SD	RSD
cycloonas met uitschieter	24289	44736	28035	4778	17
cycloonas zonder uitschieter	24289	30237	26923	1791	6,6
staalgrit	61883	102032	79535	11036	14
cycloonas +staalgrit	26743	44494	35602	4940	14

Er is een grote spreiding waarneembaar tussen de gemeten beginconcentratie (zink) van één reeks. Vooral voor de reeksen waar het additief staalgrit tussenkomt blijken grote verschillen tussen de replica's voor te komen. Zodoende introduceert de onafhankelijke voorbereiding verschillen in beginconcentratie van de replica's per additieftype.
Enerzijds heeft dit een negatieve invloed op de standaarddeviatie van het gemiddelde maar anderzijds kunnen door het voorkomen van deze spreiding binnen een groep, nog andere trekken duidelijk worden. Immers, indien er waarden voorkomen die erg van het gemiddelde afwijken, kan de overeenkomende pH of geleidbaarheid een samenhang zichtbaar maken. Zodoende is voor het bepalen van een significant verschil tussen de groepen, een kleine standaarddeviatie vereist.
Het opsporen van correlaties tussen bepaalde variabelen echter, is mogelijk indien een groter concentratiebereik in acht genomen wordt.

Staalgrit heeft, in vergelijking met de andere additiefgroepen, een grotere hoeveelheid zink gesorbeerd uit de 'metaalbeladen' oplossing. Dit zou kunnen leiden tot de conclusie dat staalgrit, met betrekking tot het immobiliserend vermogen, de beste keuze is. Echter, indien rekening gehouden wordt met het verschil in benutte additiefdosis, kunnen gemiddelde gesorbeerde zinkpercentages berekend worden van 34 ± 2% (CA), 20 ± 3% (SG) en 54 ± 7% (CASG). Na beschouwing van de gesorbeerde zinkfractie blijkt het gecombineerde additief, gevolgd door cycloonas, het grootste immobiliserend vermogen te bezitten. Zodoende kan gesteld worden dat de procentuele gesorbeerde fractie een betere variabele is dan de concentratie (in mg/kg additief) om het immobiliserend vermogen in te schatten.
Er dient opgemerkt dat voor de experimenten met Maatheidebodem eenzelfde verhouding aan additieven werd gebruikt. Om een vergelijking mogelijk te maken werd ook voor de experimenten met behandelde additieven deze differentiatie in gebruikte additiefmassa behouden.

Bovenstaand werd middels de constructie van boxplots, uitschieters gedetecteerd zodat een zo nauwkeurig mogelijke waarde bekomen werd. Aan de hand van deze gemiddelden worden de additieven met elkaar vergeleken. In eerste instantie kan gesteld worden dat voornamelijk het verschil tussen cycloonas en het gecombineerde additief dient onderzocht.

6.3.2 t_2-toets

Uit de resultaten betreffende de beginconcentraties blijkt dat de verschillen tussen de gemiddelde gesorbeerde zinkhoeveelheid relatief groot zijn zodat besloten kan worden dat er een significant verschil is tussen de additieven. Toch wordt er nog een statistische toets uitgevoerd om deze laatste (samen met de testen omtrent normaliteit en homoscedasticiteit) toe te lichten. In eerste instantie wordt gedacht aan een t_2-test waarbij getest wordt of het verschil in gemiddelde zinkconcentraties tussen bv. de additieven cycloonas en cycloonas/staalgrit significant is.

Alvorens met een parametrische toets zoals de t_2-test te starten dient voldaan te zijn aan een aantal randvoorwaarden. De t_2-toets test of de gemiddelden van twee groepen aan elkaar gelijk zijn. Gemiddelden berekenen is enkel zinvol als men te maken heeft met interval of ratiovariabelen (def. §5.1). Een bijkomende voorwaarde is dat de waarnemingen voor beide groepen afkomstig zijn uit aselecte steekproeven uit een normaal verdeelde populatie.

Normaliteit kan gecontroleerd worden door bijvoorbeeld een Shapiro-Wilk test, die voor kleine steekproeven (< 2000) in aanmerking komt. Een Shapiro Wilk test toetst de nulhypothese die stelt dat alle gecorrigeerde beginconcentraties (zink) van de behandelde additieven normaal verdeeld zijn, (zie tabel 6.2). Na uitvoeren van de toets wordt, afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden, een p-waarde bekomen. Indien deze p-waarde kleiner is dan het vooropgestelde verwerpingscriterium (α = 0,05) kan de nulhypothese verworpen worden. Daar de p-waarde voor alle groepen groter is dan 0,05 blijft de nulhypothese, zijnde het bestaan van een normale verdeling, van kracht.

Tabel 6.2: Shapiro-Wilk test voor de variabele 'zinkconcentratie'. Voor de drie additieftypes wordt de waarde van de toets en het aantal vrijheidsgraden (df) gegeven. De overeenkomstige p-waarde is in de derde kolom terug te vinden.

additief	Shapiro-Wilk		
	toets	df	p-waarde.
cycloonas	0,953	15	0,581
staalgrit	0,966	16	0,770
combinatie	0,984	16	0,985

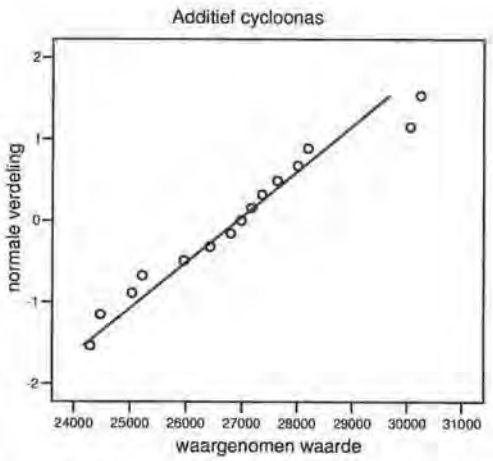


Fig. 6.4: QQ-plot van de zinkconcentraties in het ontsloten metaalbeladen additief cycloonas.

Alternatief of bijkomend kunnen visuele voorstellingen onder de vorm van bv. een QQ-plot of een histogram aangewend worden. Een voorbeeld van een QQ-plot is gegeven in figuur 6.4 waarin duidelijk wordt dat de waargenomen waarden vrij goed overeenkomen met de waarden verwacht bij inachtname van een normale verdeling vermits de punten min of meer op een rechte gelegen zijn.
Lichte afwijkingen van de normaliteit leiden niet noodzakelijk tot verkeerde conclusies, daar de meeste van deze parametrische testen redelijk robuust zijn tegen schending van de normaliteitsvoorwaarde.
Vermits er tijdens de experimenten slechts 16 stalen uit de gehele populatie genomen werden, zou het kunnen dat de steekproefgrootte eenvoudig weg te klein is om een normale verdeling te zien.

Een t_2-toets voor onafhankelijke stalen wordt uitgevoerd op de data van de twee betrokken additieftypes. De nulhypothese luidt dat de twee gemiddelde beginconcentraties (zink) van beide additieftypes gelijk zijn. De alternatieve hypothese stelt dat het gemiddelde van de ene groep verschillend is van de andere groep. Indien het vermoeden bestaat dat het gemiddelde van de ene groep groter zal zijn dan dat van de andere groep luidt de alternatieve hypothese dat het gemiddelde van groep één groter is dan dat van groep twee, en kan er éénzijdig getoetst worden.

De data die na uitvoeren van de t_2-toets door SPSS gegenereerd worden zijn van de volgende vorm, zie tabel 6.3. Aan de hand van een Levene's test wordt de nulhypothese, een gelijke variantie voor de twee populaties, getoetst. Bij

deze toets wordt voor elke waarneming het verschil met het groepsgemiddelde berekend, waarna met deze verschillen een variantieanalyse wordt uitgevoerd. Het resultaat van de toets wordt weergegeven in de vorm van een F-waarde en de bijbehorende p-waarde. Indien de p-waarde groter is dan 0,05, de alfawaarde, blijft de nulhypothese van kracht. Indien er eenzijdig wordt getoetst moet de p-waarde gedeeld worden door twee.
Na evaluatie van de Levene's test blijkt dat men de nulhypothese dient te verwerpen. De twee groepen cycloonas en staalgrit/cycloonas hebben een verschillende variantie. Hiervan werd al een indicatie gegeven bij evaluatie van de varianties in de beschrijvende tabel 6.1. SPSS voert de t_2-toets uit voor beide mogelijke uitkomsten van de Levene's test.

Tabel 6.3: Output in SPSS na het uitvoeren van de t_2-toets. Het al dan niet significant zijn van het verschil tussen de twee gemiddelde Zn concentraties na behandeling met cycloonas en gecombineerd additief wordt getoetst.

	Levene's test		t-test			
	F-waarde	p-waarde	t-waarde	df	p-waarde	Verschil tussen twee gemiddelde Zn concentraties
Gelijke varianties	10,21	0,003	-6,41	29	0,000	-8679
Geen gelijke varianties			-6,58	19	0,000	-8679

In tabel 6.3 kan de t waarde voor de situatie waar geen gelijke variantie verondersteld is, afgelezen worden. Afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden wordt een p-waarde berekend. Vermits deze p-waarde kleiner is dan de vooropgestelde alfa waarde van 0,05 kan de nulhypothese verworpen worden.

Uitvoering van een t_2-toets leidt tot de conclusie dat de groepen cycloonas en gecombineerd additief significant van elkaar verschillen met betrekking tot hun gemiddelde beginconcentratie (zink). Dit is inderdaad een bevestiging van de verwachtingen daar de gemiddelde concentratie van beide groepen relatief ver van elkaar gelegen zijn zodat uitvoeren van een t_2-toets niet noodzakelijk maar wel nuttig is opdat enkele begrippen (normaliteitsvoorwaarde, homoscedasticiteit) verklaard konden worden.

De datamatrix van gemeten beginconcentraties (zink) gebruikt om enkele begrippen, statistische toetsen en voorstellingswijzen te illustreren. In de volgende paragraaf wordt aan de hand van de zinkconcentratie in waterextracties van 'metaalbeladen' additieven, de invloed van verschillende parameters (pH, beginconcentratie,...) op de uitgeloogde fractie onderzocht.

6.4 *Samenhang tussen variabelen; correlatie en regressie. (gebruikte dataset: waterextracten van 'metaalbeladen' additieven)*

Alvorens de invloed van bepaalde parameters (pH, beginconcentratie) op de uitgeloogde hoeveelheid zink na te gaan, moeten in eerste instantie gemiddelden per groep berekend worden. Hierbij blijken een aantal uitschieters voor te komen waarvan de oorzaak niet geheel duidelijk is. Daarom zal bij onderzoek naar het al dan niet significant zijn van het verschil tussen de groepsgemiddelden, rekening gehouden worden met de uitschieters. Dit kan een overgang naar niet parameterische technieken impliceren.

6.4.1 Significant verschil tussen cycloonas en gecombineerd additief?

Uit vorige projecten (EFRO project, 1999) is al gebleken dat staalgrit in vergelijking met cycloonas een kleiner retentievermogen bezit met betrekking tot zink. Wel bestond er twijfel rond het al dan niet significant zijn van het verschil in immobiliserend vermogen tussen cycloonas en het gecombineerde additief. Door gebruik van statistische toetsen kan aangetoond worden of gemiddelden significant van elkaar verschillen.

Er wordt gestart met het tekenen van een boxplot (figuur 6.5). De grootste hoeveelheid Zn wordt teruggevonden in de waterextracten van staalgrit, wat deels te wijten kan zijn aan de hoge initiële opname (per kilo additief) in vergelijking met de andere twee additieven.
Opnieuw kan gezocht worden of er een significant verschil is tussen de gemiddelden van cycloonas/staalgrit en cycloonas aan de hand van een t_2-toets. Hiertoe is het weglaten van de waarden 3746 en 3738 mg Zn per kg gecombineerd additief twijfelachtig, daar deze waarden zeer kort bij elkaar en niet eens zo ver van het gemiddelde gelegen zijn (staal 5 en 6 tabel 12.2 in bijlage). Dit vermindert de waarschijnlijkheid dat de waarden voortkomen uit experimentele fouten of toevaltreffers zijn.

Echter, er werd voorheen al vermeld dat het uitdrukken van de resultaten in mg/kg additief kan leiden tot verkeerde conclusies vermits er bij het in contact brengen van de additieven met de 'metaalbeladen' oplossing gewerkt is met een verschil in beginmassa van het additief. Daartoe worden de resultaten, in mg/kg additief, omgerekend naar percentages t.o.v. de totale uitloogbare hoeveelheid. Er dient opgemerkt dat hiervoor gebruik gemaakt wordt van een experimentele waarde (de gemiddelde beginconcentratie) zodat rekening moet gehouden met

de onzekerheid hierop. De bepaling van een accuraat gemiddelde voor de beginconcentratie is essentieel daar bij het afwijken van deze waarde een over- of onderschatting van de uitgeloogde fractie optreedt.
De boxplot van de berekende procentuele waarde is terug te vinden in figuur 6.6. De overeenkomst tussen beide boxplot-figuren is duidelijk.

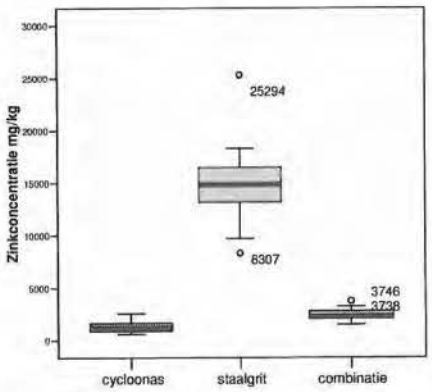


Fig. 6.5: Boxplot van de gemeten zinkconcentraties (mg/kg) in de waterextracten.

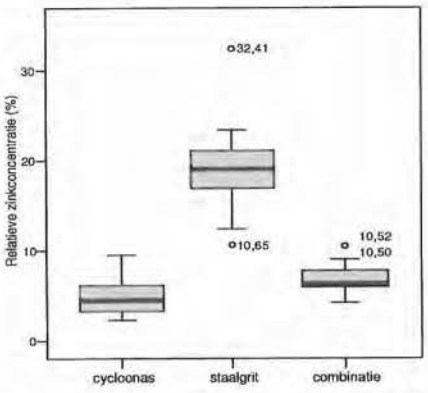


Fig. 6.6: Boxplot van relatieve zinkconcentraties (%) in de waterextracten.

Uit figuur 6.6 blijkt dat een grotere fractie aan zink in een gemakkelijk uitwisselbare vorm gebonden wordt door staalgrit in vergelijking met de andere additieven. Dit komt overeen met de verwachtingen.
Het verschil in gemiddelde procentuele zinkwaarden tussen cycloonas en het gecombineerde additief is veel kleiner, dit verschil tussen beide moet statistisch getoetst worden.

Gemiddelde waarden voor zinkconcentraties in waterextracten worden weergegeven in tabel 6.4. Invloed van uitschieters op het relatieve gemiddelde van staalgrit wordt duidelijk in de vijfde rij waarbij de extremen (staal 16 en 1 in tabel 12.3 in bijlage) uit de berekening werden gelaten. Ook voor het gecombineerde additief worden twee uitschieters opgemerkt. Het al dan niet opnemen van deze uitschieters in de statistische analyse kan tot een geheel andere conclusie leiden. Immers, door in achtname van de extremen, wordt een grotere spreiding op het (opnieuw berekende) gemiddelde bekomen. De grotere spreiding op het gemiddelde kan het mogelijk verschil tussen de groepen maskeren.
De uitschieters blijven terugkomen, ook bij volgende extracten. Hun waarde is gelinkt aan hun hoge (of juist lage) beginconcentratie in de verzadigde

additieven en is zodoende te wijten aan de onafhankelijke voorbereiding van de stalen.
Verdere statistische analyse, de t_2-test, gebeurt met en zonder deze extremen zodat hun invloed duidelijk wordt.

Tabel 6.4: Gemiddelde zinkconcentraties (mg/kg additief, %) in de waterextracten berekend per additieftype.

Additieftype	Variabele	Aantal data	Gemid.	%RSD
cycloonas	zinkconcentratie (mg/kg)	16	1312	40
cycloonas	relatieve zinkconcentratie (%)	16	4,87	40
staalgrit	zinkconcentratie (mg/kg)	16	14986	26
staalgrit	relatieve zinkconcentratie (%)	16	19,2	26
staalgrit	relatieve zinkconcentratie (%), zonder uitschieters	14	18,9	16
cycloonas+staalgrit	zinkconcentratie (mg/kg)	16	2450	26
cycloonas+staalgrit	relatieve zinkconcentratie (%)	16	6,88	26
cycloonas+staalgrit	relatieve zinkconcentratie (%), zonder uitschieters	14	6,36	19

Opvallend is de grote spreiding (40% RSD) tussen de herhalingen van de waterextracties van het verzadigde (= 'metaalbeladen') cycloonas. Daar voor de gemiddelde beginconcentratie slechts een RSD van 6,6% bekomen werd, kan de grote spreiding op de resultaten van de waterextracten niet te wijten zijn aan een verschil in beginconcentratie. Ook voor de twee andere additieftypes wordt, na extractie, een grotere spreiding tussen de replica's waargenomen. Beide hebben een RSD van 26%. In het algemeen vertonen alle waterextracten een grotere spreiding dan de andere extracten. Evenwichtsinstelling is bij extractie met water blijkbaar moeilijker en leidt tot hoge spreiding.

t_2-toets

De voorbehandeling van de additieven gebeurt op zodanige wijze dat onafhankelijkheid van de staalname bekomen wordt. Immers, het voorbehandelen van de additieven omvat het nemen van een steekproef uit de 'metaalbeladen' oplossing waarna deze vloeistofstalen toegevoegd werden aan het additief. Dit kan vertaald worden als het nemen van een onafhankelijke steekproef (met grootte 48) uit een normaal verdeelde populatie. Deze steekproef wordt lukraak in drie verdeeld en onderworpen aan drie verschillende condities. De oorspronkelijke populatie waar de steekproef uit genomen wordt is normaal verdeeld daar dit de potentiële steekproefname met een grootte van 16 uit de 'metaalbeladen' bodemwateroplossing omvat.
Met een Shapiro-Wilk test kan nagegaan of de relatieve zinkconcentraties per additiefgroep normaal verdeeld zijn (tabel 6.5). Normaliteit wordt verondersteld

indien de p-waarde komende uit de statistische toets groter is dan 0,05 zodat de nulhypothese van gelijke variantie niet verworpen wordt.

Tabel 6.5: Shapiro-Wilk test ter controle van de normaliteit van de variabele: relatieve zinkconcentratie (%).

Additieftype (factor)	Shapiro-Wilk test		
	toets	aantal waarden	p-waarde
cycloonas	0,936	16	0,304
staalgrit	0,923	16	0,190
staalgrit zonder de twee uitschieters	0,968	14	0,852
cycloonas+staalgrit (A)	0,878	16	0,036
cycloonas+staalgrit (B) zonder de twee uitschieters	0,932	14	0,321

Normaliteit voor de variabele 'zinkconcentratie (%)' wordt enkel bekomen voor de additieven cycloonas en staalgrit. Dit wordt bevestigd door de QQ-plots. Voor het gecombineerde additief echter wordt geen normaliteit bekomen hetgeen te wijten is aan de extremen (10,52 en 10,50% zink in het waterextract). In de tabel is dit terug te vinden door de overgang in p-waarde van 0,036 naar 0,321 bij het weglaten van de twee extremen. Immers bij een p-waarde <0,05 wordt de nulhypothese (normaliteit) verworpen.
De staalgrit groep wordt gekenmerkt door een duidelijk groter percentage aan zink in de uitgeloogde fractie dan de andere twee groepen. Er wordt nagegaan of er voor deze laatste twee een significant verschil is tussen de gemiddelden. Zowel een parametrische als een parameter-vrije analyse van de data met en zonder de uitschieters betreffende het gecombineerde additief wordt uitgevoerd. De twee situaties (zie A en B in de tabel) worden, in onderstaande paragrafen verder uitgediept.

(A) Inachtname van de twee extreme waarden in de gecombineerde groep

Een Levene's toets levert een p-waarde van 0,65 welke de vooropgestelde alfawaarde van 0,05 ruim overschrijdt. Daar dit leidt tot het behoud van de nulhypothese kan gesteld worden dat beide groepen eenzelfde variantie hebben. Toepassen van de t_2-toets, ongeacht het feit dat normaliteit niet bekomen is, met inachtname van de gelijkheid in variantie levert een p-waarde van 0,005.
Dit wordt bevestigd door een parametervrije analyse. Na toepassen van de Kolmogorov-Smirnov test wordt een p-waarde van 0,004 bekomen hetgeen duidt op een significant verschil tussen gemiddelde 'procentuele hoeveelheid uitgeloogd zink' van de gecombineerde- en cycloonasgroep.

(B) Analyse zonder de twee extreme waarden in de gecombineerde groep

Na verwijderen van de twee uitschieters (10,52 en 10,50%), en zodoende het bekomen van een normale verdeling voor de variabelen, wordt bij controle van de homoscedasticiteit een p-waarde van 0,048 bekomen. Gelijke variantie wordt ten gevolge hiervan nipt verworpen. Om een mogelijk verschil tussen de twee belangstellende groepen te onthullen wordt een t_2-test gebruikt. Een overschrijdingskans van 0,017 wordt bekomen wat het mogelijk maakt om de gemiddelden als significant verschillend van elkaar te bestempelen.
Daar homoscedasticiteit slechts nipt bekomen werd, wordt een controle uitgevoerd met een parametervrije test. Het uitvoeren van een Kolmogorov-Smirnov test geeft een p-waarde van 0,014 zodat ook de parametervrije methode het verschil tussen de twee groepen, cycloonas en het gecombineerde additief, bevestigt.

Zowel de analyse van situatie A als B geeft eenzelfde resultaat. Het al dan niet normaal zijn van de data, of het weglaten van de extremen, geeft geen verschil in eindconclusie. Er kan een significant verschil vastgesteld worden tussen de gemiddelde procentuele zinkconcentratie van de groepen cycloonas en cycloonas/staalgrit.
De invloed van een aantal factoren (pH, geleidbaarheid, beginconcentratie) op de concentratie aan Zn in de waterextracten wordt vervolgens onderzocht.

6.4.2 Beginconcentratie: totaal beschikbare metaalconcentratie uitgaande van verzadigde additieven

Waarschijnlijk is de uitgeloogde fractie afhankelijk van de variantie op de gemiddelde totale hoeveelheid gesorbeerd metaal per additief, hetgeen ten dele een verklaring kan zijn voor de optredende spreiding tussen de replica's.
Hiervoor kan een experiment opgezet worden waarbij 16 staalgrit stalen, binnen een vooropgestelde concentratierange, verzadigd worden, waarna een ontsluiting volgt ter bepaling van de beginconcentratie. Ook waterige extracties kunnen uitgevoerd worden waarna zowel de beginconcentratie aan zink als de zinkconcentratie in de extracten kan bepaald. Dit experiment werd al uitgevoerd als een gedeelte van de proef met drie additieftypes, al werd hier in een zeer nauw concentratiegebied gewerkt. Aldus wordt getracht om uitgaande van deze beperkte dataset na te gaan in hoeverre de spreiding in beginconcentratie invloed heeft op de spreiding in zinkwaarden van waterige extracten.
Na tekenen van een spreidingsdiagram dat per staal de beginconcentratie uitzet tegen de zinkconcentratie in het extract, kan een correlatiecoëfficiënt berekend worden, zie figuur 6.7 en tabel 6.6. In principe is het voldoende om enkel de

correlatiecoëfficiënten te berekenen maar daar uitschieters een sterke invloed kunnen hebben op deze coëfficiënt kan het bekijken van een spreidingsdiagram nuttig zijn.

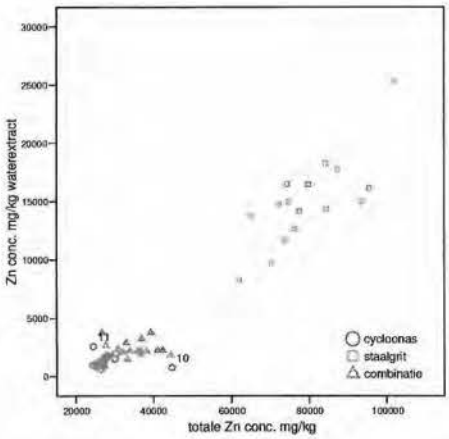


Fig. 6.7: Spreidingsdiagram: relatieve zinkwaarde in waterextracten versus de beginconcentratie, voor alle additieftypes.

Tabel 6.6: Lineaire correlatie-coëfficiënten die de samenhang tussen de zinkconcentraties in de water-extracten en de beginconcentratie weergeven.

additieftype	aantal waarden	Pearson correlatie
Cycloonas	16	-0,164
Cycloonas zonder uitschieters	14	0,726*
Staalgrit	16	0,773*
combinatie	16	-0,280
Allen samen	48	0,959*

**= significante correlatie*

In het spreidingsdiagram is een trend waarneembaar voor staalgrit. Tengevolge van de grote spreiding op de gemiddelde beginconcentratie, geïnduceerd door de voorbehandeling (het verzadigen van de additieven), is het mogelijk om correlaties met waterextract-concentraties waar te nemen. Indien er slechts een zeer kleine spreiding op de gemiddelde beginconcentratie is, zoals bij cycloonas, valt de correlatie visueel minder op. Bij cycloonas worden twee waarden waargenomen als zijnde uitschieters buiten het verband. Het blijkt om het tiende en elfde staal te gaan van de cycloonasreeks. Staal 10 is al bij evaluatie van de beginconcentraties gekenmerkt als een uitschieter (zie fig. 6.2, tabel 12.1 in bijlage), de totale concentratie van het staal lijkt te hoog te zijn zodat het punt buiten het verband gelegen is. Deze verhoogde concentratie leidt niet tot een hogere concentratie in de extracten van staal 10 (tabel 12.4 en 12.5 in bijlage). Voor staal 11 echter wordt er in sommige extracten wel veel zink terug gevonden wat niet overeenkomt met de beginconcentratie ervan. Dit doet vermoeden dat er een omwisseling gebeurd is bij de bepaling van de beginconcentratie.
Er kan gesteld worden dat de statistische evaluatie een meerwaarde oplevert daar ze de omwisseling van twee stalen onthult.

Correlatiecoëfficiënten worden berekend. De invloed van de beginconcentratie is niet voor alle additiefgroepen hetzelfde. Voor het gecombineerde additief is geen

duidelijke trend waarneembaar. De correlatiecoëfficiënt is niet significant. Cycloonas en staalgrit hierentegen vertonen een hoge Pearson correlatiecoëfficiënt. Vermits een correlatiecoëfficiënt (R) van 0,726 een R^2 oplevert van 0,527 kan 52,7% van de spreiding binnen de groep cycloonas verklaard worden door de variabele 'beginconcentratie'. Voor staalgrit is dit zelfs 59,7% (=0,778 * 0,778).
Uit bovenstaande blijkt dat voor het zichtbaar worden van een correlatie tussen twee variabelen er een zekere datarange (hier concentratiegebied) nodig is. Voor informatie betreffende samenhang van variabelen te bekomen dient de experimentele werkwijze aangepast te worden waarbij over een breder gebied data (bv. in triplo) gecollecteerd worden.

Indien alle data tesamen worden genomen, d.i. zonder onderscheid te maken tussen de verschillende additieftypes, blijkt er een zeer goede correlatie terug gevonden te worden. Er wordt dan aangenomen dat ook voor het gecombineerde additief dezelfde trend aanwezig is als voor de andere additieven maar dat dit door de bijkomende spreiding van de data gemaskeerd is, er wordt in dit kader nogmaals gewezen op de heterogeniteit van dit additief.

Indien alle data in het model gestopt worden, bekomt men een R^2 van 0,920. Algemeen kan de variabele 'beginconcentratie' 92,0% van de resultaten in waterextracten verklaren. Voor zink lijkt het erop dat de verhoogde concentratie in waterextracten van staalgrit t.o.v. de concentratie in extracten van cycloonas, toe te schrijven is aan de grotere sorptie van het staalgrit. De voorspellende waarde van de beginconcentratie is zeer groot, bijkomende verschillen tussen de additieven onderling worden hierdoor gemaskeerd.
Hierbij dient opgemerkt dat de gemiddelde beginconcentratie (zink) vooral bepaald wordt door het gebruikte additieftype. De bijkomende spreiding op het gemiddelde, per additieftype, is te wijten aan onafhankelijke voorbehandeling van de additieven, problemen omtrent heterogeniteit en fouten bij de manipulaties. Indien de variabele 'additieftype' en 'totale zinkconcentratie' samen in een verklarend model gestoken worden kunnen er problemen opduiken daar het additieftype de andere variabele in hoge mate verklaart (voor 92%).

In volgende paragraaf wordt de afhankelijkheid van de zinkconcentratie met de pH (geleidbaarheid) in functie van het additieftype onderzocht.

6.4.3 Invloed van pH en geleidbaarheid op de uitgeloogde hoeveelheid zink

Evaluatie van de boxplot betreffende de geleidbaarheid in waterige extracten laat toe de extremen visueel voor te stellen. Voor cycloonas werd een lage extreme waarde zichtbaar na meting van staal 11 (zie tabel 12.6 in bijlage). Dit staal bevat een hoge concentratie aan zink in het extract (tabel 12.4 in bijlage). Ook de twee stalen die bij waterige extractie van staalgrit gekenmerkt werden als uitschieters (staal 1 en 16, tabel 12.3 in bijlage) nemen bij meting van de geleidbaarheid een extreme waarde aan (tabel 12.6 in bijlage). Gemiddelde waarden van geleidbaarheid (en pH) worden onderstaand in tabelvorm voorgesteld.

Tabel 6.7: Gemiddelde pH en geleidbaarheid in waterige extracten van aangerijkte additieven. Gemiddelden over alle data (ook de uitschieters).

	cycloonas	staalgrit	cycloonas/staalgrit
pH	6,8 ± 0,1	5,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1
Geleidbaarheid (mS/cm)	0,66 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,69 ± 0,06

Bij het testen naar een werkelijk verschil tussen de geleidbaarheidsgemiddelden blijkt er geen onderscheid te zijn tussen het gecombineerde additief en cycloonas. Dit in tegenstelling met de pH-gemiddelden waar wel een verschil kan aangetoond worden. Hoge correlatiecoëfficiënten bewijzen de samenhang tussen de geleidbaarheid en de zinkconcentratie in de waterextracten (log Zn in mg/kg). De volgende R^2 waarden worden bekomen voor cycloonas, staalgrit en het gecombineerde additief: 0,659; 0,940; 0,641.

Het immobiliserend vermogen van de additieven is deels te wijten aan hun bufferende werking. Een pH-verhoging leidt tot een hogere retentie van metalen. Er wordt verwacht dat er een lineaire correlatie is tussen pH en het logaritme van de zinkconcentratie (mg/kg). Hiertoe wordt in eerste instantie een boxplot geconstrueerd om informatie te verkrijgen over de gemiddelde pH-waarden per groep, de spreiding tussen de replica's, en mogelijk extreme waarden (niet afgebeeld). Een drietal extreme waarden worden zichtbaar. Voor de staalgritgroep is dit staal 15 en 16 (tabel 12.7 in bijlage). Ook de groep gevormd door het gecombineerde additief vertoont een uitschieter, staal 1. Na verwijderen van deze drie gegevens worden de gemiddelde pH-waarden genoteerd. Voor de waterige extracten van aangerijkt cycloonas wordt de grootste gemiddelde pH-waarde opgetekend nl. 6,81±0,11 (tabel 6.7). De waterextracten van cycloonas/staalgrit hebben een gemiddelde pH-waarde van 6,61±0,06; het gemiddelde van staalgrit bedraagt 5,89±0,04. Het bufferende

vermogen van zowel het gecombineerd additief als cycloonas is duidelijk groter dan dit van staalgrit.
Vervolgens wordt er gezocht naar een correlatie tussen de pH en de uitgeloogde hoeveelheid zink. Hiertoe worden in eerste instantie een spreidingsdiagramma getekend zie figuur 6.8, waarin het logaritme van de concentratie uitgezet wordt ten opzichte van de pH.

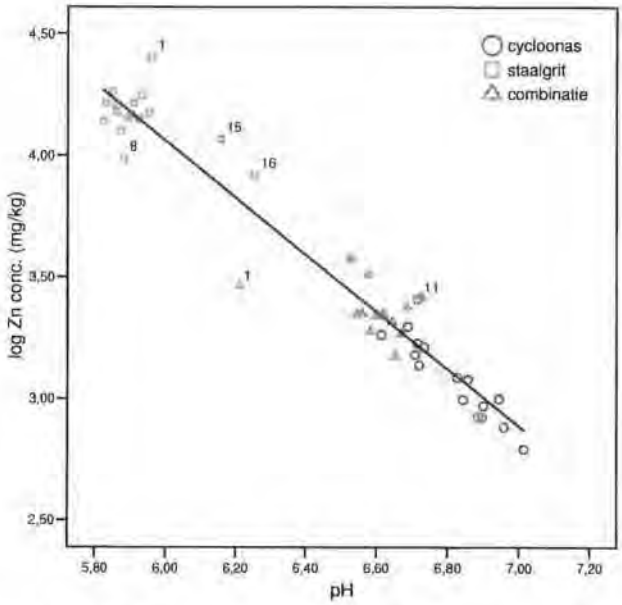


Fig. 6.8: Logaritme van de zinkconcentratie (mg/kg) in waterextracten in functie van de pH.

De data die op het eerste zicht buiten hun groep gelegen zijn worden gecodeerd aan de hand van hun staalnummer. Voor cycloonas is dit (opnieuw) staal 11, het gecombineerde additief heeft één staal (staal 1) dat duidelijk buiten de groep gelegen is. Voor staalgrit zijn er zelfs 4 punten. Omdat er gewerkt wordt binnen een relatief klein pH-gebied, is het moeilijk om correlaties per additieftype na te gaan. Enkel voor cycloonas is een significante (negatieve) correlatie aanwezig zijnde -0,946*-0,946 = 0,895, hiertoe werd staal 11 uit de berekening gelaten. Blijkbaar is enkel voor cycloonas, onder invloed van de voorbehandeling, een verschil tussen de replica's ontstaan hetgeen gereflecteerd wordt in een pH-verschil.
Echter indien alle data tesamen worden genomen, bedraagt de R^2 waarde van de regressielijn 0,944. Hierbij wordt ervanuit gegaan dat het pH-effect op de zinkconcentratie voor alle additieven hetzelfde is, of dat het pH-effect

overheersend is ten opzichte van een bijkomend verschil tussen de additieven, en dit in het pH-gebied van 5,8 tot 7,0.

Vervolgens kan een regressiemodel gefit worden met pH als onafhankelijke variabele. Er wordt een regressiemodel gefit uitgaande van alle data, dus zonder rekening te houden met de uitschieters. Dit model verklaart de (logaritmische) concentratie aan de hand van de pH-waarde in het waterige extract. De SPSS output is van de vorm:

Tabel 6.8: Regressieanalyse (Y=log Zn; X=pH), kwadratensommen, vrijheidsgraden df, F-toets en overschrijdingskans.

	kwadratensom	df	F-waarde	p-waarde.
regressie	10,12	1	779,8	0,000
residu	0,60	46		
totaal	10,72	47		

Beta coëfficiënten voor de regressie tesamen met hun p-waarde.

	beta-waarde	std. error	gestandaardiseerde betawaarde	t-toets	p-waarde
constante	11,11	0,27		40,9	0,000
pH	-1,17	0,04	-0,972	-27,9	0,000

Bij de regressieanalyse luidt de nulhypothese dat alle regressiecoëfficiënten, met uitzondering van de constante, gelijk aan nul zijn. Indien deze nulhypothese verworpen wordt is er tenminste één regressiecoëfficiënt verschillend van nul. Bij het toetsen van deze hypothese wordt de totale variantie van de variabele verdeeld over twee componenten. Het eerste deel wordt verklaard door de onafhankelijke variabele (pH) het andere, het residu, wordt niet verklaard. Regressieanalyse vergelijkt de verklaarde variantie, de regressie-kwadratensom, met de niet verklaarde variantie zijnde de residuelekwadratensom. De deling van beide kwadratensommen (regressie/residu) levert de F-waarde op. Afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden (df) wordt, uitgaande van de F-waarde, een overschrijdingskans berekend. Vermits deze p-waarde kleiner is dan 0,05, wordt de nulhypothese verworpen en wordt er gesteld dat minstens één regressiecoëfficiënt, nl die van de variabele pH, verschillend is van nul.

Vervolgens worden de regressiecoëfficiënten gegeven. Deze geven aan met hoeveel eenheden de afhankelijke variabele toeneemt als de betreffende onafhankelijke variabele met één eenheid toeneemt. De regressiecoëfficiënt geeft niet het relatieve belang van een variabele weer, vermits de coëfficiënten afhankelijk zijn van de eenheden waarin de variabelen zijn gemeten. Hiertoe worden de gestandaardiseerde betawaarden aangewend. Deze worden berekend

uitgaande van de gestandaardiseerde variabele en geven het relatieve belang van de verschillende variabelen weer.

Ten slotte wordt een t-toets op de regressiecoëfficiënten uitgevoerd (tweede deel van tabel 6.8). Hier wordt de nulhypothese getoetst of een welbepaalde regressiecoëfficiënt gelijk is aan nul. De t-waarde wordt berekend door de regressiecoëfficiënt te delen door de standaardfout ervan. Uitgaande van de t-waarde en het aantal vrijheidsgraden kan een overschrijdingskans bepaald worden. Vermits bij bovenstaande regressiemodel een zeer kleine p-waarde berekend wordt kan de nulhypothese verworpen worden, zodoende is de regressiecoëfficiënt ongelijk van nul.

Het aldus bekomen model, uitgaande van tabel 6.8 is van de vorm:

$\log Zn_{water} = 11{,}11 - 1{,}17 * pH.$

Dit model geeft aan dat het logaritme van de zinkconcentratie in de waterige extracten voorspeld kan worden door de waarde van de pH in het model in te vullen. Zoals hiervoor vermeld, wordt voor dit model een R^2 waarde van 0,944 bekomen. Dit betekent dat 94,4% van de variantie voor de zinkwaarde in waterextracten verklaard wordt door de variabele pH. De variabele pH op zijn beurt wordt voornamelijk bepaald door het additieftype.

Bovenstaand werd o.a. de begrippen correlatie en regressie toegelicht. Zoals vermeld is de zinkconcentratie in het waterextract gerelateerd aan de beginconcentratie, de pH en de geleidbaarheid. Ondanks het kleine meetinterval is er toch sprake van een verband tussen de variabelen. Al is het duidelijk dat voor het bekomen van informatie omtrent correlatie een regressie een andere experimentele aanpak nodig is (groter concentratiebereik).

In volgend hoofdstuk zal aan de hand van de calciumnitraatresultaten de ANOVA toets geïllustreerd worden. Correlaties tussen de concentraties in calciumnitraatextracten en enkele variabelen zoals pH-waarde, geleidbaarheid, beginconcentratie en concentratie in waterextracten komen aan bod, alsook problemen ten gevolge van collineariteit bij het fitten van een regressiemodel.

6.5 Calciumnitraatextractie van 'metaalbeladen' additieven: ANOVA toets en correlaties tussen targetelementen

6.5.1 ANOVA toets: is er een significant verschil tussen de gemiddelde pH-waarden?

De ANOVA toets wordt toegelicht aan de hand van de pH-metingen in calciumnitraatextracten van 'metaalbeladen' additieven. Als gemiddelde pH-waarde voor calciumnitraatextracten van cycloonas, staalgrit en het gecombineerd additief wordt achtereenvolgens 6,40 (±0,08), 6,30 (±0,06) en 6,41 (±0,05) opgetekend. Calciumnitraat 0,1M heeft een pH van 5,66 wat het pH-verhogend effect van de additieven onderstreept. Gemiddelden van de geleidbaarheid in mS cm^{-1} leveren eenzelfde beeld: 130,8 ± 0,3 (CA), 127,0 ± 0,5 (SG), 131,4 ± 0,8 (CASG).

In vergelijking met de waterextracten hebben de calciumnitraatextracten van staalgrit een duidelijk hogere pH-waarde (§6.4.3). Voor de andere twee additieven is het verschil tussen de gemiddelde pH-waarden onbeduidend. Uit figuur 6.9 wordt duidelijk dat de waarden voor het gecombineerde additief volledig vervat zitten in de spreiding tussen de waarde voor het additief cycloonas. Staalgrit hierentegen vertoont een lagere gemiddelde waarde. In de vorige paragraaf werd een t_2-toets uitgevoerd om vast te stellen of het verschil tussen de gemiddelden al dan niet significant is. Hiervoor moet getoetst worden naar het verschil tussen alle mogelijke paren. De kans op het verkeerdelijk verwerpen van de nulhypothese verhoogd daardoor. Om deze reden wordt overgegaan naar een ANOVA test.

Aangezien aan voorwaarden van normaliteit en homoscedasticiteit (gelijke variantie) moet voldaan zijn alvorens men een parametrische toets mag uitgevoeren, worden de randvoorwaarden gecontroleerd met behulp van de Shapiro-Wilk en de Levene's test. Na het bekomen van een gunstig resultaat wordt overgegaan tot de ANOVA toets, zie tabel 6.9.

Tabel 6.9: ANOVA output. De kwadraatsom (SS) van het verschil tussen en binnen de groepen wordt weergegeven, alsook de totale SS. Vrijheidsgraden (df), de waarde voor de F-toets en de overeenkomende p-waarde worden berekend.

	SS	df	F-toets	p-waarde
Tussen de groepen	0,108	2	12,7	0,000
Binnen de groepen	0,191	45		
totaal	0,299	47		

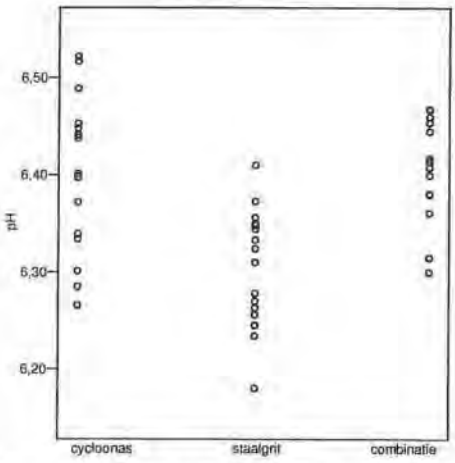


Fig. 6.9: Spreidingsdiagram. Illustratie van de pH-waarden in calciumnitraatextracten per additieftype.

Bonferroni post hoc testen. Kolom 1 en 2 geven weer welk additief opgenomen is in de test. De derde kolom geeft het verschil in gemiddelde en de laatste kolom geeft de p-waarde aan.

(I) additief	(J) additief	Verschil van gemiddelde (I-J)	p-waarde
cycloonas	staalgrit	0,095	0,000
	combinatie	-0,009	1,000
staalgrit	cycloonas	-0,095	0,000
	combinatie	-0,105	0,000
combinatie	cycloonas	0,009	1,000
	staalgrit	0,105	0,000

De ANOVA output geeft in eerste instantie aan of er een verschil is tussen tenminste één paar van de te vergelijken groepen. Dit wordt gedaan door het vergelijken van de tussenkwadratensom en de binnenkwadratensom.
De kwadratensom tussen de groepen is een maat voor de afstand tussen het gemiddelde van elke groep en het totale gemiddelde. Indien de nulhypothese, die stelt dat de gemiddelden van alle groepen gelijke zijn aan elkaar, waar zou zijn, zou de kwadratensom tussen de groepen nul moeten zijn.
De kwadratensom binnen de groepen is een maat voor de afstand tussen elke waarneming en het groepsgemiddelde.
De totale kwadratensom tenslotte is de som van beide kwadratensommen.

Met behulp van de kwadratensommen wordt een F-waarde berekend. Deze is gedefinieerd als de tussenvariantie gedeeld door de binnenvariantie, waaruit de

overeenkomende p-waarde, die afhankelijk is van het aantal vrijheidsgraden (df), afgeleid wordt. Deze overschrijdingskans is kleiner dan de vooropgestelde 0,05 zodat er geconcludeerd mag worden dat er inderdaad een significant verschil bestaat tussen tenminste één paar van de groepen. Om te weten waar dit verschil zit kan gebruik gemaakt worden van een Bonferroni post hoc test, deze test houdt rekening met het aantal vergelijkende testen die er gemaakt worden tussen de groepen. Dit wordt weergegeven in het tweede deel van tabel 6.9. Er worden telkens paarsgewijze vergelijkingen gemaakt tussen additief I en additief J. In de derde kolom staat het verschil van hun gemiddelden genoteerd. Vervolgens wordt berekend hoe groot de kans is om zulk een verschil te vinden aangenomen dat er geen werkelijk verschil tussen de gemiddelden van de groepen is. Deze overschrijdingskans (p-waarde) is weergegeven in de laatste kolom. Uitgaande van de resultaten kan gesteld worden dat het additief cycloonas en cycloonas/staalgrit zoals verwacht eenzelfde gemiddelde pH-waarde hebben, staalgrit hierentegen zondert zich duidelijk af van de andere twee additieven.

6.5.2 Regressie: pH als onafhankelijke parameter

Extracties met calciumnitraat worden uitgevoerd op de 'metaalbeladen' additieven. Er wordt gestart met het construeren van boxplots, zie figuur 6.10 en figuur 6.11. In tegenstelling tot de figuur waarin de concentraties uitgedrukt worden in mg/kg additief, zijn de boxen van de procentuele waarden allemaal kort bij elkaar gelegen, de gemiddelden verschillen niet veel van elkaar.

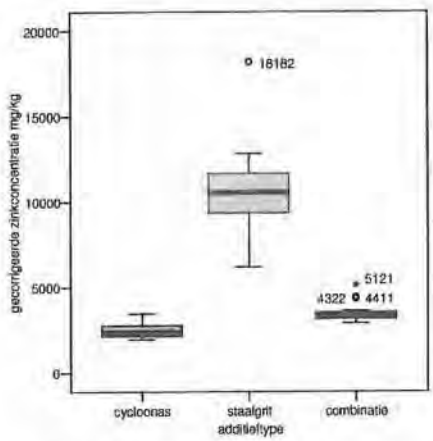


Fig. 6.10: Boxplot van zinkconcentraties (mg/kg) in calciumnitraat extracten van additieven.

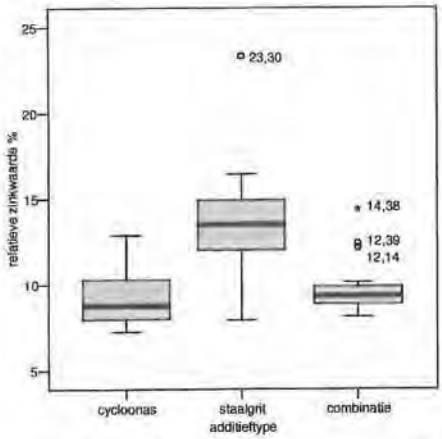


Fig 6.11: Boxplot van de procentuele zinkconcentraties (%) in calciumnitraat extracten van de additieven.

Gemiddelde waarden voor zinkbepalingen worden gegeven in tabel 6.10 en tabel 6.11. Twee situaties worden beschouwd, in situatie A wordt een gemiddelde waarde berekend van alle data, situatie B laat de uitschieters buiten beschouwing. Eén extreme waarde wordt zichtbaar voor staalgrit. Het betreft hier staal 1 (tabel 12.8 in bijlage). Deze extreme kan toe te schrijven zijn aan de hoge beginconcentratie (tabel 12.10 in bijlage). Drie calciumnitraatextracten van het gecombineerde additief bevatten een hoeveelheid aan zink die aanleiding geeft tot extremen in de boxplot tekening, zijnde staal 4, 5 en 6 (tabel 12.9 in bijlage). Ook voor deze eerste twee stalen wordt de verklaring gevonden in een hoge waarde van de beginconcentratie (tabel 12.11 in bijlage). De voorbehandeling (het verzadigen met metaalionen) van de stalen blijkt opnieuw aanleiding te zijn tot variatie in de extracten.

Tabel 6.10: Gemiddelde zinkconcentratie (mg/kg) in calciumnitraat extracten. A: uitschieters meegerekend, B: uitschieters weggelaten.

additieftype	gemid.(mg/kg)	SD
(A) cycloonas	2472	422
(A) staalgrit	10665	2701
(A) combinatie	3508	150
(B) staalgrit	10163	1874
(B) combinatie	3252	196

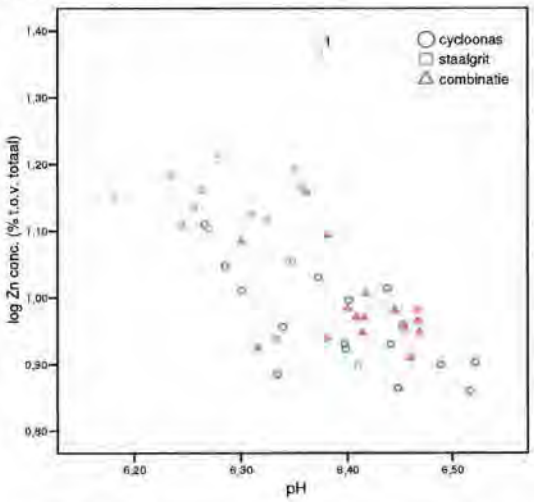
Tabel 6.11: Zinkconcentratie (%) in calciumnitraat extracten. A: uitschieters meegerekend, B: uitschieters weggelaten.

additieftype	gemid. (%)	SD
(A) cycloonas	9,2	1,6
(A) staalgrit	13,7	3,5
(A) combinatie	9,9	1,7
(B) staalgrit	13,0	2,4
(B) combinatie	9,1	0,6

Er kan een poging gedaan worden om de hoeveelheid zink uitgeloogd onder invloed van de calciumnitraatextractie te voorspellen uitgaande van de pH-waarden.
De pH in de extracten wordt in eerste plaats bepaald door het type van additief wat gebruikt wordt maar kan binnen de additiefgroep ook nog samenhangen met andere variabelen. In figuur 6.12 wordt de afhankelijkheid van het uitgeloogde percentage aan zink met de pH geïllustreerd.

Het pH-effect blijkt niet voor alle additieven hetzelfde te zijn en enkel voor cycloonas een significante correlatie op te leveren. Het is mogelijk dat voor alle additieven er toch eenzelfde effect optreedt, bij een pH-verandering in dit gebied, maar dat dit niet zichtbaar is per additieftype omwille van de spreiding op de data. De overeenkomende Pearson correlatiecoëfficiënten zijn, zowel per additieftype als voor alle additieven samen, weergegeven in tabel 6.12. Berekening van de coëfficiënt voor alle additieven tesamen wordt uitgevoerd met en zonder de extreme waarde die staal 1 van staalgrit oplevert.

Fig. 6.12: pH-effect op log zinkconcentratie (% t.o.v. totaal) in calciumnitraatextracten.



Tabel 6.12: Pearson correlatie coëfficiënten die de samenhang aangeven tussen pH en relatieve zinkwaarde in extracten. Coëfficiënten zijn gegeven per additieftype en voor alle additieven tesamen.

additieftype	Pearson correlatie
cycloonas	-0,699*
staalgrit	-0,555*
cycloonas + staalgrit	-0,458
alle additieven tesamen	-0,728*

*= significante correlatie

Vermits een Pearson correlatiecoëfficiënt van -0,728 wordt bekomen bij inachtname van alle additieven, verklaart de pH 53% van de variantie op de procentuele uitgeloogde hoeveelheid zink. In vergelijking met de waterextracten is de pH-afhankelijkheid veel minder voor het gebruik van calciumnitraat als extractiemiddel.

6.5.3 Additief invloed: η^2 waarde

Een ANOVA tabel kan gebruikt worden om na te gaan hoe groot de afhankelijkheid is tussen additieftype en de uitgeloogde hoeveelheid zink. Uitvoeren van deze test is ook nodig om vast te stellen of er inderdaad significante verschillen tussen de groepen zijn vermits dit niet duidelijk af te leiden is uit figuur 6.11.
Alvorens de ANOVA toets mag gestart worden moet aan bepaalde randvoorwaarden voldaan zijn. Homoscedasticiteit is geen probleem in tegenstelling tot de normale verdeling van de variabele, aan de voorwaarde van normaliteit blijkt niet voldaan te zijn voor staalgrit en cycloonas/staalgrit. Dit zou te wijten kunnen zijn aan de extremen die hun oorsprong vinden in de hoge of net lage beginconcentratie (bepaald m.b.v. een 'aqua regia' ontsluiting) en ten opzichte van het groepsgemiddelde. Uitvoeren van een Shapiro-Wilk test, na verwijderen van deze waarden, levert wel een normale verdeling op (def. zie §5.2).

Vervolgens kunnen verschillende pistes doorlopen worden: parametrische en parametervrije analyse van de datamatrix; met en zonder de extremen. Het resultaat blijft echter hetzelfde: de groepen cycloonas en cycloonas/staalgrit zijn niet significant verschillend van elkaar met betrekking tot de procentuele uitgeloogde fractie (wat figuur 6.11 laat vermoeden). Wel zijn ze beide te onderscheiden van de staalgrit groep.
Uit de ANOVA tabel kan de correlatieratio η^2 gehaald worden. Uitvoeren van een ANOVA toets levert zowel een kwadratensom tussen de groepen als binnen de groepen. Ook de totale kwadratensom wordt gegeven. Deling van de tussen kwadratensom door de totale kwadratensom levert de eta^2 waarde die hier 0,419 bedraagt. Dit betekent dat het additieftype voor 41,9% bijdraagt tot de verklaring van de zinkconcentratie in de calciumnitraatextracten. Dit percentage is aannemelijk vermits er geen onderscheid kan gemaakt tussen de data van cycloonas en het gecombineerde additief. Weglaten van uitschieters verhoogt het verklarend vermogen tot 54,9 %. Deze verhoging duidt het belang van de beginconcentratie (totale uitloogbare hoeveelheid) aan.

Ook voor de zinkconcentraties, uitgedrukt in mg/kg additief, wordt eenzelfde strategie toegepast (dit is de situatie die overeenkomt met boxplot 6.10). Ook hier wordt zowel een ANOVA als een parametervrije test uitgevoerd om te toetsen naar het significante verschil tussen de groepen. Analyse gebeurd met en zonder inachtname van de extremen maar leidde in alle gevallen tot hetzelfde resultaat: er is een significant verschil tussen alle groepen hetgeen in tegenstelling is tot de conclusies betreffende de procentuele zinkwaarde. Inderdaad is de afstand tussen de verschillende boxplots van de additiefgroepen groter dan de overeenkomende figuur voor de procentuele uitgeloogde fractie (figuur 6.10 versus 6.11). Bij inachtname van alle data wordt hier een eta^2 waarde van 0,845 bekomen wat een stuk hoger is dan de 0,419 bij de relatieve zinkwaarde.
Dus indien de resultaten uitgedrukt worden in mg/kg additief vertoont staalgrit gevolgd door het gecombineerde additief de hoogste zink concentratie in calciumnitraat extracten. Indien echter rekening gehouden wordt met de initiële gesorbeerde hoeveelheid zink (resultaten in procent ten opzichte van de beginconcentratie) blijkt er geen onderscheid te zijn tussen de cycloonas- en cycloonas/staalgritgroep. De variabele 'additief' bepaalt in veel mindere mate de uitgeloogde hoeveelheid metaal in vergelijking met de waterextracten.

Ook de afhankelijkheid tussen additieftype en pH kan nagegaan worden. Immers, er wordt verondersteld dat het verschil in immobilisatiecapaciteit van de additieven deels te wijten is aan hun buffercapaciteit waardoor in mindere mate pH-verandering tot stand komt. Daar de gemiddelde pH-waarden van de drie groepen niet sterk van elkaar verschillen wordt geen zeer grote waarde verwacht.

Om een maat te bekomen voor de afhankelijkheid wordt opnieuw overgegaan naar de correlatieratio eta^2, wat een waarde van 0,361 oplevert. Dit betekent dat slechts 36,1% van de pH-variantie door het additieftype bepaald wordt daar de verschillen tussen de gemiddelde pH-waarden van de drie groepen slechts klein zijn. De waterextracten echter, waar wel een significant verschil kon vastgesteld worden tussen de drie gemiddelden, levert een eta^2 op van 0,918.

6.5.4 Regressie en collineariteit

Naast de variabele 'pH' kan ook de variabele 'additieftype' in het regressiemodel opgenomen worden ter verklaring van de procentuele uitgeloogde zinkfractie in extracten. Hiertoe moeten ook de interactietermen tussen beide opgenomen worden. Immers, het zou kunnen dat er per additieftype een verschillende invloed is van de variabele 'pH'.
Om de variabele 'additieftype' in het regressiemodel te introduceren wordt een omzetting naar dummy's uitgevoerd. Een nominale variabele kan immers niet in een regressiemodel opgenomen worden. Hiertoe worden in SPSS nieuwe kolommen aangemaakt, gevuld met de cijfers nul en één. Met de omgevormde variabele wordt het volgende model getest:

$$\text{Log } Zn_{\text{calciumnitraat (\%)}} = \beta_0 + \beta_1\, pH + \beta_2\, add_{SG} + \beta_3\, add_{CASG} + \beta_4\, pH{*}add_{SG} + \beta_5\, pH{*}add_{CASG}$$

(β = beta coëfficiënt)

In dit model worden de afkortingen voor de additieven gebruikt, zo verwijst add_{SG} naar het additief staalgrit en add_{CASG} naar het gecombineerde additief. De twee laatste termen stellen de interactie tussen pH en additieftype voor. Het effect van additief cycloonas zit in de eerste beta coëfficiënt (β_0) vervat, de term dient niet bijkomend in het model gestoken te worden.

In SPSS kan de methode 'stepwise' geselecteerd worden. Bij deze methode worden de variabelen één voor één in de regressievergelijking opgenomen indien ze voldoen aan het opnamecriterium, d.i. een maximale overschrijdingskans of een minimale F-waarde. SPSS vangt aan met die variabele die de hoogste (absolute) correlatie heeft met de afhankelijke variabele. Voldoet deze variabele aan het opnamecriterium, dan wordt een regressieanalyse met alleen deze variabele uitgevoerd. Vervolgens wordt gekeken welke nog niet opgenomen variabele de hoogste correlatie vertoont met de afhankelijke variabele. Voldoet ook deze variabele aan het opnamecriterium, dan wordt die als tweede in de regressievergelijking opgenomen. Na het opnemen van een nieuwe variabele worden ook de reeds in

de vergelijking opgenomen variabelen beoordeeld op basis van een verwijderingscriterium. Dit gaat door tot een variabele niet meer aan het opnamecriterium voldoet of indien alle variabelen zijn opgenomen. Om te voorkomen dat dezelfde variabele telkens afwisselend wordt opgenomen en verwijderd dient het verwijderingscriterium kleiner te zijn dan het opnamecriterium.

De methode stepwise leidt tot twee modellen:
Model 1: $\log Zn_{calciumnitraat\ (\%)} = \beta_0 + \beta_2\ add_{SG}$
Model 2: $\log Zn_{calciumnitraat\ (\%)} = \beta_0 + \beta_1\ pH + \beta_2\ add_{SG}$

Het eerste model heeft een aangepaste R^2 waarde van 0,411, het tweede model levert een verhoging op naar 0,504. Daar het tweede model een bijkomende voorspellende capaciteit heeft van 9,3% wordt er met dit model verder gewerkt. De termen die uit het oorspronkelijke model verwijderd zijn (de interactietermen en de term voor het gecombineerde additief), worden niet significant bevonden met betrekking tot hun voorspellende waarde. De term add_{CASG} werd zoals verwacht niet in het model opgenomen daar er geen significant verschil is tussen de gemiddelde waarde van de groepen cycloonas en cycloonas/staalgrit. Beide hebben zodoende eenzelfde effect op de relatieve zinkwaarde hetgeen in het model voorgesteld wordt door β_0.

Bij uitvoeren van de regressie op de 'stepwise' methode wordt ook het probleem van collineariteit aangekaart. Collineariteit verwijst naar de sterke onderlinge samenhang tussen de onafhankelijke variabelen. In verband met het gevaar van collineariteit wordt er bij het opnemen van een nieuwe verklarende variabele in de regressie geëist dat ze niet te sterk samenhangt met de al aanwezige variabelen. De variantie van de nieuwe onafhankelijke variabele kan opgedeeld worden in een verklaard deel en een niet verklaard deel door de in de regressie reeds aanwezige onafhankelijke variabelen. Om een nieuwe variabele te mogen opnemen in het model moet het niet verklaarde deel, de zogenaamde tolerantie, minimaal 20% zijn. Deze voorwaarde blijkt geen probleem te zijn voor de formulering van het tweede model. Na invullen van de betacoëfficiënt wordt onderstaand model verkregen:

$\text{Log } Zn_{calciumnitraat\ (\%)} = 4{,}49 - 0{,}55\ pH + 0{,}10\ add_{SG}$

Voor een cycloonas- of gecombineerd additief staal wordt het logaritme van de procentuele uitgeloogde fractie in het calciumnitraatextract voorspeld door de gemeten pH te vermenigvuldigen met 0,55 en af te trekken van 4,49. Voor een staal van de staalgrit groep moet er nog een waarde (0,1) bijgeteld worden. Ten opzichte van het model waarin enkel additieftype is opgenomen, verklaart dit biparametrische model 8,5% meer.

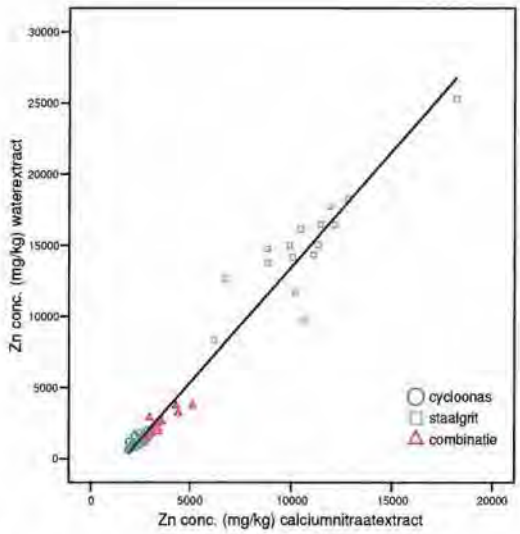
Indien de opzet is om naast de variabele 'pH' ook de 'beginconcentratie' als verklarende parameter op te nemen moet volgend model gefit worden:

$$\log Zn_{calciumnitraat\ (mg/kg)} = \beta_0 + \beta_1\ pH + \beta_2 \log Zn_{beginconcentratie\ (mg/kg)}$$

Vermits het verband tussen additieftype en beginconcentratie vrij groot is mogen beide niet samen als verklarende variabelen in het model opgenomen worden. De correlatie tussen beide bedraagt immers 0,905 zodat het additieftype 90,5% van de variantie in beginconcentratie (zink) verklaart.
Fitten van een model via de methode stepwise met 'pH' en 'totale zinkconcentratie' als verklarende variabelen leidt tot twee mogelijke modellen. In het eerste regressiemodel is enkel de totale concentratie opgenomen. De aangepaste R^2 van het model bedraagt 0,871 hetgeen beter is dan de andere gefitte modellen. Het tweede model, waarin ook de pH is opgenomen, wordt gekenmerkt door een R^2 waarde van 0,885. Dit is slechts een verhoging van 1,4%. Verder dient nog opgemerkt dat de p-waarden van de pH variabele 0,014 bedraagt zodat dit model verworpen wordt. De zinkconcentratie in calciumnitraatextracten wordt zodoende voornamelijk bepaald door de totale concentratie welke op zijn beurt voornamelijk bepaald wordt door het additieftype.

6.5.5 Voorspelling van de uitgeloogde hoeveelheid

Indien er een sterke correlatie is tussen de zinkconcentratie in calciumnitraatextracten en de concentratie in overige extracten kan een voorspelling van de uitgeloogde hoeveelheid mogelijk zijn. Hiertoe wordt de correlatie tussen water- en calciumnitraatextracten onderzocht. In de calciumnitraatextracten van cycloonas en cycloonas/staalgrit wordt meer zink teruggevonden in vergelijking met de waterige extracten ervan. Voor staalgrit geldt deze regel niet, in de waterextracten wordt meer zink gemeten dan in de overeenkomende calciumnitraatextracten. Uitzetten van de zinkconcentratie in waterextracten t.o.v. deze in calciumnitraat extracten levert volgende figuur op (figuur 6.13). De overeenkomende Pearson correlatiecoëfficiënten worden in tabelvorm vermeld.



Tabel 6.13 Pearson correlatie coëfficiënten per additieftype.

additieftype	Pearson correlatie
cycloonas	0,812*
staalgrit	0,865*
combinatie	0,853*

**= significante correlatie*

Fig. 6.13: Zinkconcentratie (mg/kg) in waterextracten versus deze van de calciumnitraatextracten.

Er is een sterke correlatie tussen beide extracten waardoor er een voorspelling mogelijk is van de zinkconcentratie in calciumnitraat extracten uitgaande van de waterextracten. Het bekomen model is van de vorm:

$$Zn_{\text{calciumnitraat (mg/kg)}} = 1859 + 0{,}59\ Zn_{\text{waterextract (mg/kg)}} \qquad R^2 = 0{,}958$$

6.5.6 Samenhang tussen twee targetelementen (Zn-Cd)

Ook de correlatie tussen twee targetelementen kan onderzocht worden. Zo kan de samenhang tussen Zn en Cd grafisch voorgesteld worden als volgt:

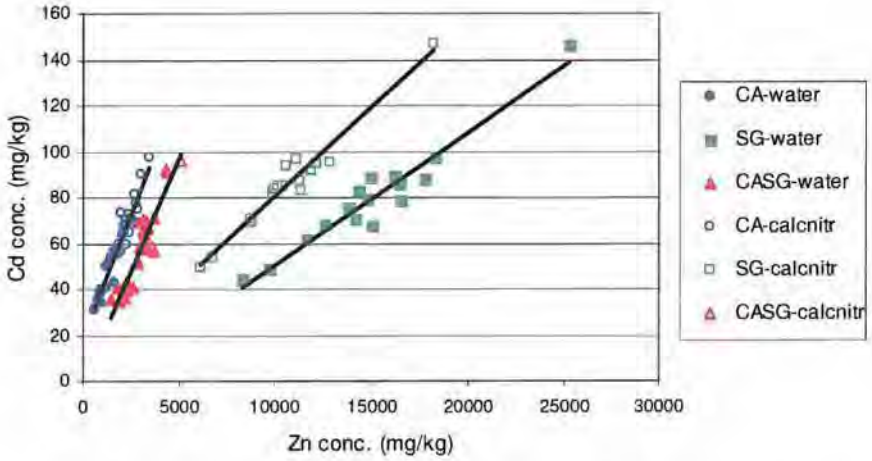


Fig. 6.14: Cd versus Zn concentratie (mg/kg) in zowel waterige als calciumnitraatextracten van 'metaalbeladen' additieven. (CA = cycloonas, SG = staalgrit, CASG = gecombineerd additief).

Om de correlatie tussen zink en cadmium na te gaan worden de data van water- en calciumnitraatextracten tesamen genomen daar er voor beide elementen een correlatie is tussen de twee extracten. Dit geeft de mogelijkheid om een bevestiging te vinden van een eventuele correlatie tussen Zn en Cd, bij vergelijking van de twee extractie resultaten.
Voor alle additieven blijkt er een samenhang te zijn tussen Zn en Cd. Wat het cycloonas en het cycloonas/staalgrit betreft kan gesteld worden dat de data van beide extractiemiddelen op eenzelfde rechte gelegen zijn. De zinkconcentratie kan voorspeld worden uitgaande van de cadmiumconcentratie volgens onderstaande vergelijkingen:

cycloonas: Zn (mg/kg) = -612,4 + 42,4 Cd (mg/kg) R^2 = 0,914
combinatie: Zn (mg/kg) = 454,0 + 44,3 Cd (mg/kg) R^2 = 0,866

Voor staalgrit echter is er nog steeds een correlatie tussen Zn en Cd maar alhoewel de helling van de regressierechte vrij goed overeenkomt, wordt er minder zink uitgeloogd dan verwacht, uitgaande van de regressierechte van de waterextracten. Hierbij dient opgemerkt dat er een hogere pH gemeten werd in calciumnitraatextracten (gem. 6,3) van staalgrit in vergelijking met de overeenkomende waterextracten (gem. 5,9). Daar een hogere pH leidt tot een groter immobiliserend vermogen van het additief kan gesteld worden dat cadmium in vergelijking met zink meer interactie ondervindt van het competitieve calcium (zie §8.1.3).

6.6 Besluit statistische dataverwerking

Een ANOVA toets wordt uitgevoerd om een verschil tussen gemiddelden al dan niet significant te bevinden. Aangezien de accuraatheid van dit gemiddelde belangrijk is dienen een groot aantal onafhankelijke replica's onderzocht te worden. Zulk een test is interessant indien gevraagd wordt naar het verschil tussen de additieven: is het inderdaad zo dat het inmengen van cycloonas tesamen met staalgrit een grotere immobiliserende werking induceert dan de inmenging van cycloonas (of staalgrit) apart?

Regressie biedt de mogelijkheid tot het voorspellen van een parameter uitgaande van onafhankelijke variabelen. Indien er een goede correlatie tussen twee parameters zichtbaar is, en er is een causaal verband tussen de variabelen, dan kan de ene parameter uitgaande van de resultaten van de andere parameter voorspeld worden. Er dient opgemerkt dat bij een onafhankelijke parameter van nominale aard een omzetting naar dummy's nodig is.
In tegenstelling tot ANOVA dienen er bij regressie datapunten voorhanden te zijn over een breder gebied. Door uitvoeren van een regressie kunnen antwoorden gevonden worden op vragen zoals:

- Is een voorspelling van de waarde in het ene extract mogelijk uitgaande van de resultaten van andere extracties?
- Is er een verband tussen bepaalde elementen?
- Is het immobiliserend vermogen van een additief onafhankelijk van de beschouwde elementen?
- Varieert de concentratie aan targetelement met de pH die op zijn beurt bepaald wordt door het additief?
- In hoeverre is de beginconcentratie (totale beschikbare hoeveelheid) van belang?
- Zijn de gemeten parameters van belang?
- .....

Er dient opgemerkt te worden dat aan een aantal voorwaarden moet voldaan alvorens een statistische verwerking kan aangevat worden. Deze voorwaarden slaan niet enkel op de structuur van de datagroepen (normaliteit en homoscedasticiteit) maar ook op de experimentele aanpak. Wat normaliteit en homoscedasticiteit betreft kan overgeschakeld worden naar niet-parametrische testen, al hebben deze laatste een kleinere kracht dan de parametrische testen. De experimenten dienen geformuleerd te worden aan de hand van de doelstellingen. Vermits enerzijds de statistische restricties in acht genomen moeten worden maar anderzijds ook aandacht dient besteed te worden aan de

mogelijkheid tot vereenvoudiging van de experimentele methode moet een compromis gezocht worden.
Om een goed resultaat te garanderen dient het experiment opgebouwd te worden rond een beperkt aantal vooraf gestelde vragen.

Tenslotte dient opgemerkt te worden dat bij het fitten van een regressiemodel bepaalde restricties in acht dienen genomen te worden. Zo moet bijvoorbeeld opgepast worden met collineariteit en dienen ook interacties tussen de onafhankelijke variabelen in het model geïmplementeerd te worden.

7 Relatie tussen waterextraheerbare metalen in bodems en metaalimmobilisatie door additieven

Alvorens over te gaan tot een bespreking van de waterextraheerbare fractie worden de 'aqua regia' ontsluitingen besproken (zie schema 3, stap A, in bijlage). Immers, de 'aqua regia' ontsluitingen geven de beginconcentratie weer zodat de maximaal extraheerbare hoeveelheid targetelementen gekend is.

7.1 Bepaling van de beginconcentratie

7.1.1 Additieven

Een 'metaalbeladen' oplossing wordt aangewend om de additieven te verzadigen met metaalionen. De hoeveelheid aan metaalionen in deze oplossing wordt bepaald door de totale metaalconcentratie in de Maatheidebodem. De oplossing bevat 19,7 g/l Zn^{2+}; 3,71 g/l Pb^{2+}; 2,23 g/l Cu^{2+}; 0,226 g/l As^{5+} en 0,114 g/l Cd^{2+}.
In vergelijking met cycloonas wordt een vijfmaal kleinere hoeveelheid staalgrit in contact gebracht met eenzelfde volume van de 'metaalbeladen' oplossing. Dit om de overeenkomst met de bodemexperimenten, waarbij 5% (m/m) cycloonas en 1% (m/m) staalgrit gebruikt wordt, te behouden. Uitgaande van de hogervermelde metaalconcentraties in de 'metaalbeladen' oplossing kunnen de maximale metaalionconcentraties per kilo additief berekend worden (tabel 7.1). Dit is de concentratie aan targetelementen indien aangenomen wordt dat de additieven alle metaalionen uit de 'metaalbeladen' oplossing sorberen.

Tabel 7.1: Maximale metaalconcentraties per kilo additief, bekomen bij volledige sorptie van de metaalionen uit de 'metaalbeladen' oplossing. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
zink g/kg	79,0 ± 0,3	394 ± 2	65,9 ± 0,5
cadmium g/kg	0,458 ± 0,002	2,279 ± 0,009	0,382 ± 0,003
koper g/kg	8,94 ± 0,04	44,5 ± 0,2	7,46 ± 0,06
lood g/kg	14,87 ± 0,06	74,0 ± 0,3	12,4 ± 0,1
arseen g/kg	0,906 ± 0,004	4,51 ± 0,02	0,756 ± 0,006

Er wordt 10 ml 'metaalbeladen' oplossing toegevoegd aan 16 stalen van respectievelijk 2,5 g cycloonas; 0,5 g staalgrit; 2,5 g cycloonas + 0,5 g staalgrit zodat in totaal 48 stalen bekomen worden.

Aangezien eenzelfde volume 'metaalbeladen' oplossing, met gelijke concentratie, gebruikt wordt voor het verzadigen van de additieven en er 5 maal minder staalgrit afgewogen wordt in vergelijking met cycloonas, kan bij het omrekenen van de gesorbeerde hoeveelheid targetelement naar g/kg additief een vertekend beeld verkregen worden. Staalgrit kan, procentueel gezien, een kleinere fractie aan een bepaald element immobiliseren maar na omrekening naar g/kg additief kan in vergelijking met de andere additieven toch een grotere hoeveelheid bekomen worden wat een misleidend effect heeft. Dit wordt duidelijk in onderstaande tabel 7.2 waarin naast de procentueel gesorbeerde fractie ook een overzicht gegeven wordt van de hoeveelheid gesorbeerde targetelementen.

Na verzadiging van de additieven met de 'metaalbeladen' oplossing blijkt het gecombineerde additief (cycloonas/staalgrit) het grootste sorberend vermogen te bezitten met betrekking tot de elementen Zn (54%), Cd (36%) en Pb (79%); zie tabel 7.2.

Tabel 7.2: Gemiddelde hoeveelheid Zn, Cd, Cu, Pb en As gesorbeerd aan het additief uitgedrukt in enerzijds g/kg additief en anderzijds (m/m) procent in vergelijking met de totale hoeveelheid in de 'metaalbeladen' oplossing. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg additief)	27 ± 2	80 ±11	36 ± 5
Cd (g/kg additief)	0,13 ±0,01	0,22 ± 0,05	0,14 ± 0,01
Cu (g/kg additief)	7,1 ± 0,5	20 ± 3	4 ± 1
Pb (g/kg additief)	10 ± 1	33 ± 6	10 ± 1
As (g/kg additief)	0,56 ± 0,05	1,6 ± 0,3	0,49 ± 0,05
Zn (%)	34 ± 2	20 ± 3	54 ± 8
Cd (%)	29 ± 3	10 ± 2	36 ± 3
Cu (%)	80 ± 6	46 ± 6	49 ± 20
Pb (%)	65 ± 7	44 ± 8	79 ± 11
As (%)	62 ± 5	36 ± 6	65 ± 6

Algemeen neemt cycloonas de tweede plaats in wat betreft de initiële sorptie van de elementen; Zn (34%), Cd (29%) en Pb (65%). Voor koper is het sorberend vermogen van cycloonas echter groter dan dit van het gecombineerde additief (80% versus 49%).

De hoeveelheid zink en cadmium gesorbeerd door het gecombineerde additief blijkt ongeveer de som te zijn van de hoeveelheden teruggevonden in de ontsluitingen van cycloonas en staalgrit apart.
Voor het element arseen is er geen significant verschil waarneembaar tussen de gemiddelde hoeveelheid geïmmobiliseerd door beide additieven (CA = 62%; CASG = 65%). Het additief staalgrit weerhoudt voor alle targetelementen de kleinste fractie, al is er voor koper geen statistisch significant verschil met de gemiddelde geïmmobiliseerde hoeveelheid van het gecombineerde additief. Staalgrit en cycloonas blijken niet onafhankelijk van elkaar te functioneren.

In figuur 7.1 wordt een schematische vergelijking gemaakt van de procentueel maximale gesorbeerde fractie, met de fractie die per additieftype gesorbeerd wordt. In deze figuur geeft de eerste balk de procentuele verhouding tussen de elementen in de 'metaalbeladen' oplossing weer. De drie andere balken schetsen de situatie voor resp. cycloonas (CA), staalgrit (SG) en de combinatie van beide additieven (CASG). Vermits cadmium in de 'metaalbeladen' oplossing, in vergelijking met de overige targetelementen, beperkt aanwezig is en ook omwille van de lage sorptie van cadmium door de additieven, is de procentuele gesorbeerde fractie ervan niet zichtbaar in figuur 7.1.

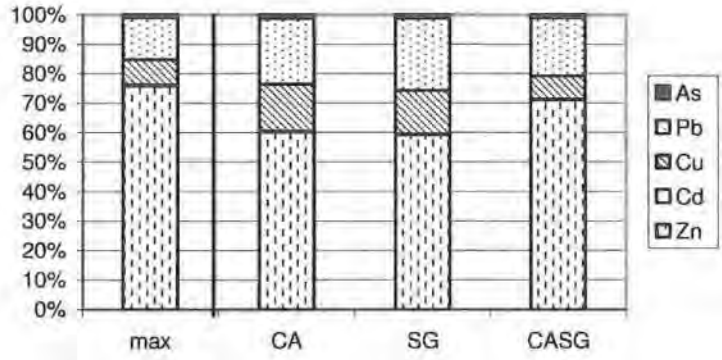


Fig 7.1: Vergelijking van de procentuele gesorbeerde fractie van de targetelementen uit de 'metaalbeladen' oplossing.

De 'metaalbeladen' oplossing werd bereid met vergelijkbare concentraties aan metaalionen overeenkomstig de metaalconcentraties teruggevonden bij 'aqua regia' ontsluitingen van Maatheidebodem zodat volgende concentratiereeks (g/kg) verkregen wordt: Zn>Pb>Cu>As>Cd. De gesorbeerde hoeveelheid in g/kg additief blijft de sequentie, opgelegd door de 'metaalbeladen' oplossing, volgen.

Indien deze reeks wordt opgesteld voor de procentuele gesorbeerde fractie blijkt er geen algemene sequentie voor alle additieven voor te komen. Voor staalgrit en cycloonas wordt procentueel gezien het meeste koper gesorbeerd. In vergelijking hiermee is bij het gecombineerde additief de sorptie van lood, arseen en zink bevoordeeld zodat de procentuele koperopname verschuift naar een lagere positie in de reeks.

De sorptie van metaalionen aan additieven is onderhevig aan competitie tussen de kationen zodat bij verwaarlozen van de selectiviteit van een bepaald additief voor een bepaald element, eenzelfde concentratiereeks verwacht wordt na 'aqua regia' ontsluiting van de behandelde additieven. Alhoewel deze concentratiesequentie inderdaad van kracht blijft wordt er wel degelijk een gedifferentieerde interactie met de targetelementen vastgesteld. Zo blijkt bijna 80% van het beschikbare lood opgenomen te worden door het gecombineerde additief en slechts 36% van het beschikbare cadmium. Voor alle additieven geldt dat er procentueel gezien telkens een kleine fractie cadmium gesorbeerd wordt. Immers, de sorptie van cadmium wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van divalente kationen zoals calcium en zink (Santillan-Medrano, Jurinak; 1975) zodat competitie met de overige kationen zeker niet uit te sluiten is.

Er wordt verwacht dat het samengebruik van cycloonas en staalgrit een synergetische invloed heeft op het immobiliserend vermogen. Immers, door het samengebruik van beide additieven zal een hogere pH bekomen worden dan bij het gebruik van staalgrit alleen. Door de pH-verhoging die het bufferende cycloonas teweeg brengt, worden er meer reactieve oppervlakteplaatsen gecreëerd op het ijzer(hydr)oxide, zodat deze laatste een grotere fractie aan metaalionen kan sorberen. Om bij het verzadigen van de additieven (met metaalionen) zulk een effect te verkrijgen moet de buffercapaciteit van cycloonas groot genoeg zijn om de pH van de 'metaalbeladen' oplossing te verhogen. Deze oplossing is weliswaar bereid uitgaande van pH-neutraal bodemwater maar is onder invloed van de zouttoevoegingen verlaagd in pH.
Indien het gebruikte cycloonas (type H) dezelfde bufferende eigenschappen bezit als het voormalige beringiet wordt verwacht dat de relatief lage pH van de 'metaalbeladen' oplossing geen probleem oplevert zodat het gecombineerde additief een duidelijk beter immobiliserend vermogen bezit dan cycloonas en staalgrit afzonderlijk. Al is er geen sprake van een synergetisch effect, toch blijkt de initiële sorptie bij gebruik van het gecombineerde additief het grootste te zijn (uitz. voor koper).

Tenslotte kan nagegaan worden in hoeverre de beginconcentraties een samenhang met elkaar vertonen. Hiertoe wordt het logaritme van de concentraties (g/kg) berekend waarna de omgerekende waarden t.o.v. elkaar geplot worden. Dit geeft aanleiding tot onderstaande figuur 7.2.

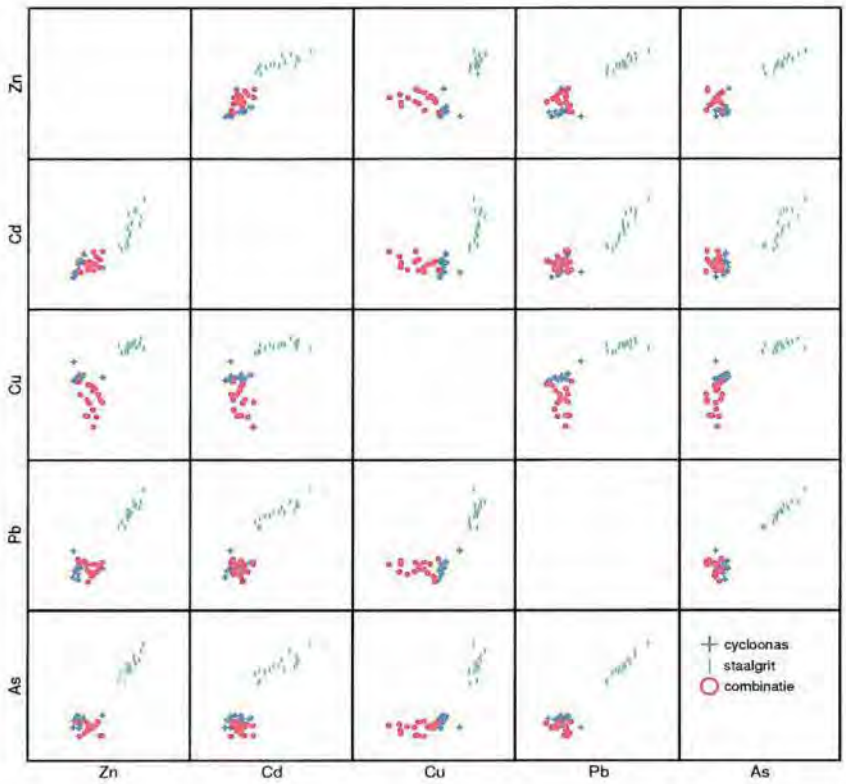


Fig. 7.2: Logaritme van beginconcentraties aan Cd, Zn, Cu, Pb en As (g/kg) in de verzadigde additieven t.o.v. elkaar geplot. Slechts één kant van de diagonaal is nuttig, de andere kant is het spiegelbeeld.

Per staaltype kunnen correlaties berekend worden tussen de metaalconcentraties onderling. Een positieve correlatie tussen twee elementen betekent dat bij een grotere opname van het ene element ook een grotere opname van het andere element plaatsvindt. Onderstaand worden significante correlaties weergegeven.

Cycloonas:	log Zn = 3,07 + 0,64 log Cd	R^2 = 0,895
	log Zn = 2,25 + 0,57 log Cu	R^2 = 0,469
	log Zn = 3,03 + 0,35 log Pb	R^2 = 0,449
	log Cd = -0,92 + 0,76 log Pb	R^2 = 0,606
	log Cu = 1,98 + 0,47 log Pb	R^2 = 0,547

staalgrit:	log Zn = 3,65 + 0,53 log Cd	R^2 = 0,652
	log Zn = 2,31 + 0,57 log Pb	R^2 = 0,824
	log Zn = 2,92 + 0,62 log As	R^2 = 0,808
	log Cd = -1,63 + 0,88 log Pb	R^2 = 0,849
	log Cd = -0,43 + 0,86 log As	R^2 = 0,689
	log Cu = 0,98 + 0,74 log Pb	R^2 = 0,747
	log Cu = 1,94 + 0,74 log As	R^2 = 0,697
	log Pb = 1,13 + 1,06 log As	R^2 = 0,940

Een groot aantal correlaties worden teruggevonden voor zowel staalgrit als cycloonas. Voor staalgrit correleren nagenoeg alle elementen met elkaar.
Uit figuur 7.2 blijkt dat de totale metaalgehalten van het verzadigde staalgrit een groter concentratiebereik beslaan in vergelijking met cycloonas. Indien er een correlatie is zal deze zodoende gemakkelijker opgemerkt worden. Het grotere concentratiebereik duidt op een grotere verscheidenheid tussen de 16 replica's van staalgrit in vergelijking met de replica's van cycloonas. Bij de onafhankelijke voorbehandeling (in contact brengen met de 'metaalbeladen' oplossing) van het staalgritadditief treedt corrosie van de ijzerpartikels op wat aanleiding geeft tot immobilisatie van de metaalionen. Daar deze ongecontroleerde verwering niet voor alle stalen in dezelfde mate optreedt wordt een klein verschil in immobiliserend vermogen waargenomen tussen de replica's.

Voor het gecombineerde additief kunnen geen correlaties afgeleid worden.
De gemiddelde koperconcentratie vertoont een grote RSD waarde. Dit relatief groot verschil in koperconcentratie tussen de 16 cycloonas/staalgrit replica's wordt niet weerspiegeld door enig ander targetelement. Voor het gecombineerde additief blijkt de koper opname onafhankelijk te zijn van de opname van enig ander targetelement.

7.1.2 Controlebodem

Door het in contact brengen van de referentiebodem met de 'metaalbeladen' oplossing wordt de controlebodem verkregen. Deze controlebodem kan zodoende maximaal 3,9 g Zn, 0,75 g Pb, 0,45 g Cu, 0,045 g As en 0,021 g Cd per kilo bodem bevatten (schema 1 in bijlage en §4.2.2).
Na het al dan niet inmengen van de controlebodem met additieven worden de bodemstalen onderworpen aan een droog/nat cyclus hetgeen zijn impact heeft op de concentratie aan targetelementen in deze controlebodem. Al zijn de verschillen in gemiddelde concentraties niet groot toch kunnen een aantal trends waargenomen worden bij vergelijking van de elementen onderling (zie tabel 7.3). Wel wordt de concentratiereeks Zn>Pb>Cu>As>Cd, zoals gevonden voor de 'metaalbeladen' oplossing in de 'aqua regia' ontsluitingen van de vier bodemgroepen gevolgd.

Tabel 7.3: Gemiddelde beginconcentraties (g/kg bodem) in de controlebodem. Naast de blanco controlebodem zijn er ook bodems vermengd met cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

controle	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
zink	3,0 ± 0,6	3,9 ± 0,3	3,1 ± 0,5	3,7 ± 0,6
cadmium	0,015 ± 0,002	0,017 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,022 ± 0,002
koper	0,43 ± 0,03	0,47 ± 0,03	0,42 ± 0,09	0,5 ± 0,1
lood	0,69 ± 0,06	0,71 ± 0,03	0,7 ± 0,1	0,78 ±0,07
arseen	0,035 ± 0,003	0,033 ± 0,005	0,040 ± 0,004	0,039 ± 0,003

Voor de **zink**gegevens wordt, na statistische evaluatie, een opsplitsing van de data in twee groepen zichtbaar. Enerzijds zijn er de scores van de metaalbeladen referentiebodem zonder additief inmenging (=blanco controlebodem) en de controlebodem vermengd met staalgrit (3,0 g/kg en 3,1 g/kg bodem). De andere groep wordt gevormd door de cycloonasbodemstalen en stalen ontstaan na gebruik van het gecombineerde additief (3,9 en 3,7 g/kg). Deze resultaten duiden al op het grotere immobiliserend vermogen van cycloonas met betrekking tot zink. De maximale hoeveelheid (uitgaande van de 'metaalbeladen' oplossing) wordt enkel teruggevonden in 'aqua regia' ontsluitingen van bodem waar cycloonas, al dan niet in combinatie met staalgrit, aan toegevoegd werd.

De gemiddelde **cadmium**concentraties van de vier controlebodemtypes zijn allen significant verschillend van elkaar. Ook hier wordt na toepassen van de droog/nat cyclus in de 'aqua regia' ontsluitingen van de blanco controlebodem de laagste concentratie (0,015 g/kg) aan cadmium gevonden in vergelijking met

de andere groepen. De bodem vermengd met het gecombineerde additief daarentegen vertoont de grootste immobiliserende capaciteit (0,022 g/kg) met betrekking tot de alternerende uitloging tijdens de droog/nat cyclus. Enkel in deze bodem wordt de maximale hoeveelheid cadmium aangetroffen. Verder blijkt de staalgritbodem een iets hogere hoeveelheid cadmium te bevatten dan de cycloonasbodem.

In vergelijking met de twee voorgaande targetelementen is het effect van de droog/nat cyclus anders voor koper en lood.
In het geval van **koper** kan er geen significant verschil tussen de vier groepen aangetoond worden. Koper blijkt door alle bodems helemaal opgenomen te zijn, de droog/nat periode heeft geen invloed.
Ook de maximale hoeveelheid **lood** wordt door de bodems opgenomen maar de blanco controlebodem verliest een kleine, statistisch significante, fractie tijdens de droog/nat periode hetgeen bevestigd wordt door de resultaten van de waterextracties (zie §7.2.2) waar enkel lood terug gevonden wordt in de extracten van de blanco controlebodem.

Ook bij statistische evaluatie van de gemiddelde **arseen**concentraties worden er twee groepen gevormd. De hoogste gemiddelde concentratie wordt teruggevonden in bodems waar staalgrit, al dan niet vermengd met het andere additief, aan toegevoegd werd (0,040 en 0,039 g/kg). De andere groep wordt gevormd door de data komende van de blanco controlebodem en de bodem ingemengd met cycloonas (0,035 en 0,033 g/kg).
Er kan voor arseen, een verschil met de andere targetelementen opgemerkt worden. De beschikbare hoeveelheid arseen uit de 'metaalbeladen' oplossing wordt niet teruggevonden in de 'aqua regia' ontsluiting van één van de bodems.

In tegenstelling tot de overige targetelementen wordt voor geen enkele bodem de totale aangeboden arseenhoeveelheid teruggevonden. Tussen de staalgrit- en cycloonas/staalgritbodem kan geen significant verschil aangetoond worden (resp. 89 ± 9% en 86 ± 7%). Ook tussen de blanco- en cycloonasbodem kan geen statistisch significant verschil aangetoond worden (resp. 77 ± 7% en 71 ± 12%). Dit kan op twee manieren verklaard worden. Enerzijds zou het kunnen dat arseen gemakkelijk uit te logen is tijdens de droog/nat cyclus maar het is ook mogelijk dat de maximaal beschikbare hoeveelheid aan arseen groter is dan de bodem- en additiefcapaciteit. In de waterextracten van cycloonas- en staalgritbodem wordt geen arseen aangetroffen zodat er in eerste instantie gedacht wordt aan een overschrijding van de capaciteit.

Globaal kan gesteld worden dat de bodem ingemengd met het gecombineerde additief aanleiding geeft tot de meest volledige sorptie van de aangeboden metaalionen.

Net zoals in §7.1.1 kan ook hier weer een figuur geplot worden om alle mogelijke correlaties tussen de metaalionen voor te stellen (figuur is niet weergegeven). Opvallend is de correlatie tussen koper en lood die voor alle additief-ingemengde en niet ingemengdebodems tesamen zichtbaar wordt (R^2 = 0,850). Arseen daarentegen blijkt onafhankelijk te zijn van elk ander targetelement, geen enkele correlatie kan aangetoond worden. Dit geeft een indicatie dat er voor arseen een ander immobilisatiemechanisme wordt gevolgd.
Per additief zijn er een groot aantal correlaties zichtbaar met uitzondering van de blanco controlebodem. Hier kan enkel een grote samenhang aangetoond worden voor Zn-Cd enerzijds en Cu-Pb anderzijds. Inmengen van additieven leidt tot een groter aantal correlaties tussen de elementen. Ook bij de additiefexperimenten werden een groot aantal correlaties tussen de targetelementen opgemerkt. In de onderstaande tabel (7.4) worden omwille van volledigheid de R^2 waarden van de significante correlaties weergegeven.

Tabel 7.4: R^2-waarden van significantie correlaties tussen metaalconcentraties in controlebodem al dan niet vermengd met additieven. CA = cycloonas, SG = staalgrit, CASG = cycloonas/staalgrit.

R^2	Blanco	CA bodem	SG bodem	CASG bodem
Zn-Cd	0,747	0,798	0,715	/
Zn-Cu	/	0,607	0,874	0,986
Zn-Pb	/	0,605	0,912	0,706
Zn-As	/	/	/	/
Cd-Cu	0,447	0,593	/	/
Cd-Pb	0,396	0,596	/	/
Cd-As	/	/	/	/
Cu-Pb	0,959	0,848	0,958	0,752
Cu-As	/	/	/	/
Pb-As	/	/	/	/

7.1.3 Maatheidebodem

Op het eerste zicht lijken de 'aqua regia' ontsluitingen van Maatheidebodem, al dan niet vermengd met additieven een tegenstrijdig resultaat op te leveren (zie tabel 7.5).

Tabel 7.5: Gemiddelde totale concentraties (g/kg bodem) in de 'aqua regia' ontsluitingen van Maatheidebodem (MH bodem). Naast de blanco Maatheidebodem zijn er ook bodems vermengd met cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

g/kg bodem	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
zink	10 ± 2	10 ± 2	9 ± 1	8,9 ± 0,9
cadmium	0,033 ± 0,003	0,030 ± 0,001	0,031 ± 0,004	0,032 ± 0,002
koper	1,02 ± 0,07	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,93 ± 0,07
lood	1,45 ± 0,07	1,45 ± 0,09	1,4 ± 0,1	1,37 ± 0,09
arseen	0,14 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,02

De gemiddelde metaalconcentraties van de additief-ingemengde bodems lijken van de blanco Maatheidebodem te verschillen. Na een grondigere evaluatie van de statistische resultaten blijkt het hier vooral te gaan over het verwerpen van de nulhypothese na een relatief hoge p-waarde. In principe wordt de nulhypothese verworpen indien een p-waarde kleiner dan 0,05 bekomen wordt, dus ook als de p-waarde bv. 0,038 bedraagt. Echter omwille van het probleem omtrent 'multiple comparisons' (§ 5.4.2) is het hanteren van deze p-waarde niet correct.

Om een significant verschil aan te wijzen tussen groepen zal bij de resultaten van de extracten een kleinere p-waarde geëist worden. Een p-waarde van 0,038 zal leiden tot de conclusie van een mogelijk, maar niet significant verschil tussen de groepen. Het is raadzaam om ook bij de 'aqua regia' ontsluitingen dezelfde denkwijze toe te passen. Wat de Maatheidebodem betreft moet nog opgemerkt worden dat een normale verdeling van de parameters in minder mate bekomen wordt. Door het voorkomen van veel uitschieters wordt de uitvoering van de statistische testen sterk bemoeilijkt.
Na inachtname van deze bedenkingen wordt enkel voor cadmium in cycloonasbodem een lagere concentratie in vergelijking met de controlebodem opgemerkt. De p-waarde, bepaald via een niet-parametrische test is 0,008; na vermenigvuldigen van deze p-waarde met het aantal gemaakte vergelijkingen wordt de nulhypothese (gelijke concentratie) zeer nipt verworpen.

7.1.4 Besluit beginconcentratie

Additiefwerking in afwezigheid van de bodem

Na voorbehandeling (= in contact brengen met de 'metaalbeladen' oplossing) van de additieven blijkt het gecombineerde additief aanleiding te geven tot de grootste hoeveelheid gesorbeerde metaalionen. Enkel voor koper is cycloonas het beste alternatief. Er wordt immers 80% koper uit de 'metaalbeladen' oplossing opgenomen door cycloonas, in vergelijking met slechts 49% van de totale hoeveelheid koper door het gecombineerde additief.
Het sorberende vermogen van staalgrit is het kleinste in vergelijking met de andere additieven.

Voor zowel staalgrit als cycloonas geldt dat de selectiviteit van het additief t.o.v. koper, lood en arseen groter is dan de selectiviteit t.o.v. zink en cadmium. Er wordt een grotere procentuele hoeveelheid koper, lood en arseen geïmmobiliseerd in vergelijking met de gesorbeerde hoeveelheid zink en cadmium.

Bij het verzadigen van staalgrit en cycloonas met metaalionen worden correlaties zichtbaar tussen het merendeel van de elementen.

Mogelijk leidt het samengebruik van de twee additieven tot een synergetisch effect. Immers naast de immobilisatie van metaalionen door corroderen van het staalgrit, worden er ook meerdere reactieve ladingsplaatsen gecreëerd op het oxide door de pH verhoging van het cycloonas. De PZC van ijzeroxide is gelegen rond pH 8-8,5 zodat al een vrij hoge pH moet bekomen worden om de reactieve ladingsplaatsen vrij te stellen.
De hypothese van het synergetisch effect van beide additieven op elkaar wordt niet bevestigd daar de retentiecapaciteit van het gecombineerde additief in de beste gevallen slechts de som blijkt te zijn van beide additieven. Wel is de immobilisatiecapaciteit van het gecombineerde additief groter dan de immobilisatiecapaciteit van de additieven apart.

Bodemexperimenten

Er wordt een groot aantal correlaties tussen de elementconcentraties in de 'aqua regia' ontsluitingen van de controlebodem vastgesteld, wat te verwachten is.
De Maatheidebodem echter, waar al een groot gedeelte doorheen de tijd is uitgeloogd en waar onder invloed van verwering een verandering in de speciatie van metalen kan optreden geeft enkel een opvallende correlatie aan tussen koper en lood.

Het immobiliserend vermogen van de controlebodem wordt duidelijk bij vergelijking met de beginconcentratie van de 'metaalbeladen' additieven. Beide staaltypes (bodem en additief) werden verzadigd met eenzelfde 'metaalbeladen' oplossing. De additieven als zodanig blijken echter in veel mindere mate de metaalionen gesorbeerd te hebben hetgeen de capaciteit van bodem als reservoir voor metaalionen accentueert.

De droog/nat cyclus blijkt invloed te hebben op de metaalconcentratie in de controlebodem. Hierbij wordt er immers 'in-situ' een waterige extractie op de bodems uitgevoerd, hetgeen vooral zijn weerslag heeft op de niet ingemengde bodem. Uitgaande van de controlebodemresultaten ontstaat een differentiatie tussen de targetelementen op basis van de gesorbeerde hoeveelheid en de irreversibiliteit van de sorptie. Zink en cadmium blijken in vergelijking met koper en lood gemakkelijk uitloogbare elementen te zijn.
Arseen wordt in tegenstelling tot de overige targetelementen niet helemaal geïmmobiliseerd uitgaande van de "metaalbeladen oplossing".
De immobilisatie van zink, koper, lood en cadmium door de cycloonasbodem blijkt sterk genoeg te zijn om uitloging tijdens de droog/nat cyclus tegen te gaan. Voor arseen echter blijkt na het inmengen van cycloonas evenveel uitgeloogd te worden als bij de bodem waar geen additief toegevoegd werd. Dit geeft een eerste indicatie dat cycloonas voor de arseenimmobilisatie geen geschikt additief is.

Door het optreden van een niet normale verdeling van de variabelen voor de Maatheidebodem blijkt het effect van de droog/nat cyclus moeilijker na te gaan.

7.2 Waterige extracties als kwaliteitsparameter van het immobiliserend vermogen van staalgrit en cycloonas

Al wordt bij het uitvoeren van extracties met water niet precies dezelfde hoeveelheid aan metaalionen bekomen in vergelijking met bodemvocht, toch wordt deze methode nog steeds gebruikt om extracties bij de bodem-pH na te bootsen.
In eerste instantie wordt een extractie van de 'metaalbeladen' additieven uitgevoerd (schema 3, stap B, in bijlage). Ook de uitbreiding van het systeem, de al dan niet additief-ingemengde metaalgecontamineerde bodems, worden aan de hand van waterextracties geëvalueerd.

7.2.1 Additieven

7.2.1.1 Resultaten

De gemiddelde pH-waarden in waterextracten van 'metaalbeladen' additieven zijn allen significant van elkaar verschillend. Voor cycloonas wordt het hoogste gemiddelde genoteerd d.i. 6,8 ± 0,1. Een klein, doch significant, verschil met het gecombineerde additief wordt opgemerkt (6,6 ± 0,1). De waterige extracten van staalgrit vertonen, door zijn geringer bufferend vermogen, de laagste gemiddelde pH-waarde d.i. 5,9 ± 0,1. Op basis van de pH-resultaten wordt de kleinste fractie aan targetelementen verwacht in de extracten van cycloonas en cycloonas/staalgrit.

Bij het samengebruik van beide additieven wordt, onder invloed van het bufferend effect van cycloonas, een verhoogde immobilisatiecapaciteit van staalgrit verwacht. Echter, omwille van de hoge PZC-waarden van ijzeroxide (8-8,5) is een vrij grote pH-stijging nodig om de werking van het staalgrit significant te verbeteren. Daar de pH van de waterextracten in alle gevallen kleiner is dan 7 zal het versterkende effect, dat door het gecombineerde gebruik van beide additieven verwacht wordt, veel kleiner zijn.

De gemiddelde concentraties (mg/kg additief) aan metaalionen in de waterextracten van de additieven worden schematisch samengebracht in tabel 7.6. In het tweede deel van deze tabel wordt de procentuele uitgeloogde hoeveelheid t.o.v. de beginconcentratie (zie §7.1.1 tabel 7.2) weergegeven.
Opmerkelijk zijn de grote spreidingen op de gemiddelde waarden van metaalconcentraties in extracten van replica's (tabel 7.6).

Tabel 7.6: Metaalconcentraties (g/kg of mg/kg additief) in waterextracties van behandeld (verzadigd) cycloonas, staalgrit en staalgrit+cycloonas. Ook procentuele waarden ten opzichte van de totale beschikbare hoeveelheid (de beginconcentratie) worden genoteerd. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's. In de laatste rij worden de gemiddelde pH-waarden van de waterextracten vermeld.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg additief)	1,3 ± 0,5	15 ± 4	2,5 ± 0,6
Cd (mg/kg additief)	46 ± 11	75 ± 15	42 ± 8
Cu (mg/kg additief)	4 ± 2	37 ± 9	<1,7*
Pb (mg/kg additief)	59 ± 23	74 ± 21	14 ± 4
As (mg/kg additief)	<10*	<50*	<8,3*
Zn (%)	5 ± 2	19 ± 3	6 ± 1
Cd (%)	35 ± 8	34 ± 7	31 ± 5
Cu (%)	0,06 ± 0,02	0,18 ± 0,05	<0,04*
Pb (%)	0,6 ± 0,2	0,22 ± 0,06	0,14 ± 0,04
As (%)	<2*	<3*	<2*
pH	6,8 ± 0,1	5,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1

**= waarden berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling*

Per kilo verzadigd additief wordt er gemiddeld 1,3 g (CA), 15 g (SG) en 2,5 g (CASG) **zink** uitgeloogd (tabel 7.6), wat in overeenstemming is met de verwachtingen uitgaande van de gemiddelde pH-waarden.
De gemiddelde **cadmium**concentraties in waterextracten van cycloonas en het gecombineerde additief zijn niet statistisch significant verschillend van elkaar (resp. 46 en 42 mg/kg additief). Staalgrit leidt tot een bijna dubbel zo grote hoeveelheid cadmium in het extract zijnde 75 mg/kg SG.
In cycloonas/staalgrit extracten wordt geen **koper** teruggevonden. Ook cycloonas geeft slechts een kleine fractie van het gesorbeerde koper af aan de waterfase; 4 mg/kg additief. Dit in tegenstelling met staalgrit waarbij 37 mg/kg additief wordt aangetroffen in het extractiemiddel.
Voor **lood** kan er, mede onder invloed van de hoge spreiding, geen significant onderscheid gemaakt worden tussen de gemiddelden van cycloonas (59 mg/kg) en staalgrit (74 mg/kg), wel blijkt het gecombineerde additief een zeer goed alternatief te zijn (14 mg/kg additief).
Wat **arseen** betreft, alle additieven blijken met betrekking tot dit element een uitstekend immobiliserend vermogen te bezitten, er wordt geen arseen gedetecteerd in de waterige extracten. De waterextracten van verzadigde additieven duiden op relatief sterke binding van arseen met de additieven.

Indien gezocht wordt naar een concentratie trend (mg/kg) binnen één additiefreeks wordt voor zowel *cycloonas* als *staalgrit* volgende sequentie bekomen: Zn>Pb≈Cd>Cu. Cadmium, wat een gemakkelijk uitloogbaar element is, volgt duidelijk niet de reeks bekomen bij de 'aqua regia' ontsluitingen (de

beginconcentratie). Uit de 'aqua regia' ontsluitingen van de twee additieftypes blijkt immers dat de gemiddelde cadmium(begin)concentratie, bij vergelijking met de andere elementen, de laagste waarde aanneemt.
Voor het *gecombineerde additief* is de uitgeloogde loodhoeveelheid kleiner dan de overeenkomende cadmiumconcentratie. De reeks is voor dit additief: Zn>Cd>Pb.

Bij het uitdrukken van de uitgeloogde concentratie in procentuele waarde tenopzichte van de beginconcentratie ('aqua regia' ontsluitingen) worden de verschillen in extraheerbaarheid van de elementen nog meer benadrukt. Volgende percentages worden uitgeloogd uitgaande van het verzadigde *cycloonas*: Cd 35%, Zn 5%, Pb 0,6% en Cu 0,06%. Uitgaande van het verzadigde additief wordt voornamelijk cadmium en in mindere mate zink uitgeloogd. Lood, koper en arseen zijn t.o.v. zink en cadmium sterker gebonden aan het additief en komen slechts in beperkte mate of helemaal niet voor in de waterige extracten.

Voor het *gecombineerde additief* worden volgende procentuele waarden opgetekend: Cd 31%, Zn 7%, Pb 0,14%. Alhoewel het gecombineerde additief een iets kleiner immobiliserend vermogen heeft met betrekking tot zink, wordt het tegengestelde opgemerkt voor koper en lood. Het verzadigde *staalgrit* leidt tot volgende percentages aan metaalgehalten in waterextracten: Cd 34%, Zn 19%, Pb 0,22% en Cu 0,18%. Tussen de drie additieven is er procentueel gezien geen onderscheid mogelijk met betrekking tot de retentie van cadmium, ook al is er een verschil in gemiddelde pH van de extracten van de drie additieftypes.

Er dient opgemerkt dat de immobilisatie dynamisch werkt. Enerzijds wordt de immobilisatiecapaciteit bepaald door de mate waarin de additieven in staat zijn om de contaminanten te sorberen:

$$\mathbf{S}\text{orbens} + M^{n+}_{(aq)} \rightarrow \mathbf{S}\text{orbens}(M^{n+})$$

Anderzijds is ook de uitloging belangrijk, de hoeveelheid metaalionen aanwezig in het bodemwater:

$$\mathbf{S}\text{orbens}(M^{n+}) \rightarrow \mathbf{S}\text{orbens} + M^{n+}_{(aq)}$$

Het ideale additief moet de contaminanten zowel op korte als op lange termijn weerhouden om overgang naar de grondwatertafel (en/of microorganismen en plantenmateriaal) tegen te gaan. Het evenwicht moet verschoven zijn naar de gesorbeerde toestand.

$$\text{Sorbens} + M^{n+}_{(aq)} \underset{\text{mobilisatie}}{\overset{\text{immobilisatie}}{\rightleftharpoons}} \text{Sorbens}(M^{n+})$$

De immobilisatie-efficiëntie van een additief kan, na uitvoeren van de waterextractie, gedefinieerd worden als de totale gesorbeerde hoeveelheid metaalionen, verminderd met de hoeveelheid uitgeloogd na extractie met gedesioniseerd water.

$$\text{Immobilisatie}_{\text{na waterextractie}} = \text{conc.}_{\text{totaal gesorbeerd}} - \text{conc.}_{\text{uitgeloogd o.i.v. water}} \quad (1)$$

Er wordt berekend hoeveel procent van de metaalion/bodemwater-oplossing gesorbeerd blijft, dus met inachtname van de fractie, uitgeloogd bij de waterige extractie. De resultaten worden weergegeven in tabel 7.7. Hieruit blijkt dat het gecombineerde additief nog steeds aanleiding geeft tot de grootste geïmmobiliseerde hoeveelheid (uitz. voor koper).

Tabel 7.7: Procentuele hoeveelheden gesorbeerd uit de 'metaalbeladen' oplossing door de additieven na uitvoering van de waterextractie. De hoeveelheid metaalionen aanwezig in het bodemvocht (waterextractie) is in rekening gebracht. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

immobilisatiecapaciteit	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (%)	32 ± 2	16 ± 3	51 ± 8
Cd (%)	19 ± 4	7 ± 2	25 ± 3
Cu (%)	80 ± 6	46 ± 6	49 ± 20
Pb (%)	65 ± 7	44 ± 8	79 ± 11
As (%)	62 ± 5	36 ± 6	65 ± 6

Vermits voornamelijk cadmium en zink uitgeloogd worden onder invloed van de waterextractie (tabel 7.5), zal enkel voor deze elementen een groot verschil te zien zijn met de totale procentuele gesorbeerde hoeveelheid (§7.1.1 tabel 7.2). Dit wordt weergegeven in figuur 7.3.

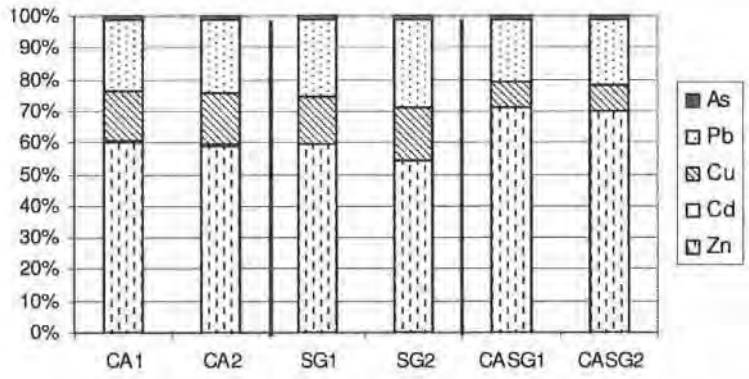


Fig 7.3: Procentuele elementverhouding per additieftype (CA = cycloonas, SG = staalgrit, CASG = gecombineerd additief). Situatie 1 duidt op de verhouding voor waterige extractie. Situatie 2 duidt op de hoeveelheid die na waterige extractie nog op het additief gesorbeerd is.

Per additieftype wordt een vergelijking gemaakt tussen de situatie vóór (code 1) en na (code 2) de extractie met water. Daartoe wordt voor elk element berekend hoe groot zijn concentratie is ten opzichte van de totale hoeveelheid (sommatie van alle elementen).

In vergelijking met de andere targetelementen is de concentratie aan cadmium in de 'metaalbeladen' oplossing zeer klein. Na behandeling van de additieven met deze oplossing en uitvoeren van een extractie met water, blijkt procentueel gezien cadmium het minst weerhouden te worden door de additieven. Dit is toe te schrijven aan enerzijds de kleine initiële sorptie (opname uit de 'metaalbeladen' oplossing) maar ook aan de reversibiliteit van de sorptie (concentratie in het bodemvocht; waterextractie) hetgeen informatie geeft over de sterkte van de binding.
In figuur 7.3 is voor cadmium de invloed van de waterextractie op de elementverhouding niet zichtbaar omwille van de zeer kleine concentratie van cadmium t.o.v de andere elementen.

7.2.1.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden onderling

Vervolgens wordt er gezocht naar een correlatie tussen de metaalconcentraties in de waterextracten onderling. Indien de resultaten van twee elementen significant samenhangen kan een regressiemodel gefit worden zodat de

concentratie van het ene element voorspeld kan worden uitgaande van de concentratie van een ander element.
De concentraties worden uitgedrukt in mg/kg additief. De volgende modellen worden berekend.

Correlaties en regressiemodel

Zn-Cd:cycloonas: log Zn = 0,46 + 1,59 log Cd	$R^2 = 0,854$
staalgrit: log Zn = 2,47 + 0,90 log Cd	$R^2 = 0,933$
combinatie: log Zn = 1,60 + 1,09 log Cd	$R^2 = 0,798$
Zn-Cu:cycloonas: log Zn = 2,52 + 0,89 log Cu	$R^2 = 0,815$
Zn-Pb: cycloonas: log Zn = 1,65 + 0,83 log Pb	$R^2 = 0,646$
Cd-Cu:cycloonas: log Cd = 1,36 + 0,45 log Cu	$R^2 = 0,669$
Cd-Pb: cycloonas: log Cd = 1,05 + 0,34 log Pb	$R^2 = 0,332$
Cu-Pb: cycloonas: log Cu = 1,40 + 0,69 log Pb	$R^2 = 0,513$

De modellen met een hoge R^2 waarde (groter dan 0,6 à 0,7) worden weerhouden. Bij vergelijkingen met een significante maar lagere voorspellende waarde ($R^2 < 0,6$) wordt een vraagteken geplaatst daar het hier om zeer weinig data gaat waarbij een groot aantal correlaties getoetst worden. Echter, door de kleine steekproef kan ook het omgekeerde optreden nl. het schijnbaar ontbreken van een correlatie niettegenstaande er wel een correlatie aanwezig is. Daarom kunnen ook de data van de calciumnitraatextractie, welke een vrij grote overeenkomst vertonen met die van de waterextractie, bijgevoegd worden. Hierop wordt teruggekomen in §8.

Omwille van de zwakkere bindingssterkte van een 'outer-sfeer' complex kan verondersteld worden dat de metaalionen in de waterextracten voornamelijk geïmmobiliseerd werden aan de hand van zulk een complex. Daar outer-sfeer complexatie niet-specifiek is wordt er een correlatie verwacht tussen de metaalion die op zulke wijze gebonden zijn.
Uit bovenstaande modellen blijkt dat vooral voor cycloonas een samenhang aantoonbaar is tussen alle elementen (met uitzondering van arseen waarvoor een ander immobilisatiemechanisme geldt).
Bijkomend kan een correlatie aangetoond worden tussen zink en cadmium voor alle additieven. De samenhang tussen zink en cadmium duidt erop dat beide metalen via eenzelfde mechanisme ('outer-sfeer') gesorbeerd worden door het additief.

$\mathbf{S}OH + Cd^{2+}(aq) = \mathbf{S}OHCd^{2+}$ niet-specifieke adsorptie

Ook de correlatie van de waterextractie met de beginconcentratie wordt nagegaan. Hiertoe worden de metaalconcentraties in de 'aqua regia' ontsluitingen geplot t.o.v. deze in de waterextracten wat figuur 7.4 oplevert.

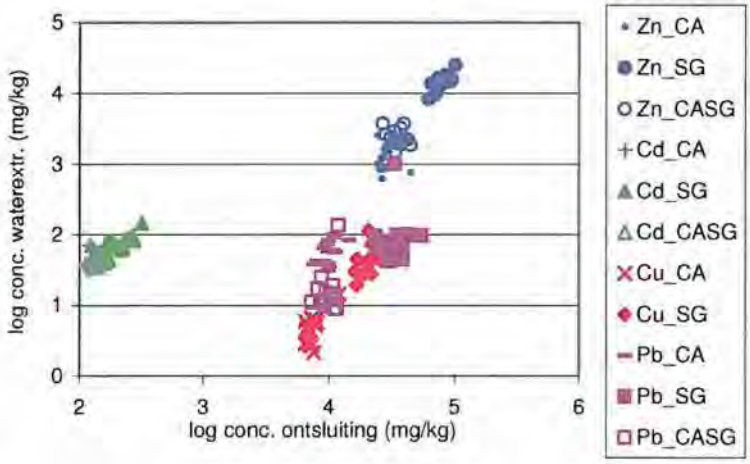


Fig. 7.4: Logaritme van beginconcentraties (mg/kg) versus de overeenkomende metaalconcentraties in waterextracten (mg/kg) van 'metaalbeladen' additieven.

De cadmiumdata zijn duidelijk geresolveerd van de overige data (figuur 7.4). Dit vindt zijn oorzaak in de grote hoeveelheid cadmium in het extract ondanks de kleine hoeveelheid in de verzadigde additieven. Cadmium blijkt zodoende in grote mate gebonden te zijn m.b.v 'outer-sfeer' complexen.
Er kan gesteld worden dat er minder cadmium in het waterextract verwacht wordt uitgaande van de beginconcentratie, indien de resistentie van cadmium t.o.v. de waterextractie vergelijkbaar is met deze van de overige elementen.
Zowel de data van zink als deze van cadmium zijn allen op één rechte gelegen (R^2_{Zn} = 0,85; R^2_{Cd} = 0,69), onafhankelijk van het type additief dat gebruikt is. Dit houdt in dat er afhankelijk van het additief meer of minder zink (cadmium) uitgaande van de 'metaalbeladen' oplossing wordt gesorbeerd maar dat de afgave ervan aan de waterige fase onafhankelijk is van het additief. Voor elk additief geldt dat eenzelfde hoeveelheid zink (cadmium) gesorbeerd blijft zodat de fractie die overgaat naar de waterfase verschillend is voor de additieven.

Al wordt er slechts een kleine fractie koper en lood uitgeloogd, toch kan m.b.v. de statistische evalutie gesteld worden dat een soortgelijk gedrag zoals hoger vermeld voor cadmium en zink, niet optreedt voor koper en lood.

7.2.1.3 De variabelen pH en geleidbaarheid

Ook de correlaties tussen metaalconcentraties en pH worden onderzocht. Opnieuw blijkt er enkel een significante correlatie voor te komen in de groep gevormd door het additieftype cycloonas. Uitgaande van de staalgrit resultaten daarentegen, kan er geen vergelijking opgesteld worden. Ook kan een significante correlatie tussen de pH en metaalconcentratie in waterextracten van gecombineerd additief niet aangetoond worden. Al dient opgemerkt dat voor de metalen zink en cadmium, de betacoëfficiënten, die het pH-effect weergeven, nipt verworpen worden.
Toch kan hieruit afgeleid worden dat de werking van het additief cycloonas in meerdere mate afhankelijk is van de pH in vergelijking met de andere additieven.
Significante regressiemodellen worden gegeven:

Cycloonas additief: regressiemodel

Zn: log Zn = 12,24 – 1,34 pH	R^2 = 0,723
Cd: log Cd = 6,57 – 0,72 pH	R^2 = 0,656
Cu: log Cu = 8,79 – 1,20 pH	R^2 = 0,780
Pb: log Pb = 9,13 – 1,09 pH	R^2 = 0,569

Opvallend is het feit dat voor zink een rechte gefit kan worden die een vergelijking oplevert, geldig voor alle additiefgroepen tesamen. De invloed van de pH op het logaritme van de zinkconcentratie in de waterextracten is zodoende onafhankelijk van het additieftype. De immobilisatie van zink is vooral gerelateerd aan de pH-verandering, geïnduceerd door de additieven (in dit pH-gebied). De regressievergelijking is van de vorm:

log Zn = 11,16 – 1,18 pH R^2 = 0,958

Uitgaande van de beginconcentraties van de verzadigde additieven werd een onderscheid vastgesteld tussen de targetelementen. Cadmium en zink bleken in vergelijking met de andere targetelementen minder gesorbeerd te worden door de additieven. Vervolgens werd bij de waterextractie van de verzadigde additieven opnieuw een verschil in uitloogbaarheid vastgesteld tussen de targetelementen; de sorptie van zink en cadmium bleek minder sterk te zijn dan deze van de andere elementen. Ook is voor zink en cadmium de concentratie aan metaalionen in het bodemvocht (waterextract) afhankelijk van de beginconcentratie (§ 7.2.1.2) en is zodoende slechts indirect afhankelijk van het additieftype. Echter, na berekening van de samenhang met de onafhankelijke variabele 'pH', wordt wel een verschil tussen beide targetelementen opgemerkt. Immers, het logaritme van de zinkconcentratie in het waterextract blijkt enkel

afhankelijk te zijn van de pH en niet door het additieftype. Voor cadmium daarentegen is het niet mogelijk om één enkele regressielijn te fitten door alle data. Ongeacht het pH-verschil tussen de drie groepen (CA, SG en CASG) wordt er procentueel evenveel cadmium uitgeloogd. Binnen dit pH-gebied is de waterextractie van cadmium onafhankelijk van het additieftype.

Ook met betrekking tot de geleidbaarheid kunnen modellen gefit worden. Het aantal bekomen significante correlaties is iets groter in vergelijking met de pH modellen, de geleidbaarheid (κ) is uitgedrukt in mS/cm.

Significante samenhang en regressiemodel

Zn:	cycloonas: log Zn = -0,95 + 6,00 κ	R^2 = 0,661
	staalgrit: log Zn = 3,71 + 8,18 κ	R^2 = 0,949
	combinatie: log Zn = 2,44 + 1,35 κ	R^2 = 0,641
Cd:	cycloonas: log Cd = -0,38+ 2,90 κ	R^2 = 0,470
	staalgrit: log Cd = 1,4 + 8,69 κ	R^2 = 0,916
	combinatie: log Cd = 0,76 + 1,26 κ	R^2 = 0,826
Cu:	cycloonas: log Cu = -2,63 + 4,84 κ	R^2 = 0,399
Pb:	cycloonas: log Pb = -2,51 + 6,34 κ	R^2 = 0,636

7.2.2 Controlebodem

7.2.2.1 Resultaten

Bepaling van **arseen** en **lood** in de waterextracten geeft aanleiding tot een opvallend resultaat (tabel 7.8). Enkel de bodem zonder additief (blanco controlebodem; de metaalbeladen referentiebodem zonder additieftoevoegingen) leidt tot een uitloging van beide elementen naar de waterfase.
Er wordt gemiddeld 3,0 mg As/kg blanco controlebodem uitgeloogd wat overeenkomt met 8,7% van de hoeveelheid teruggevonden in de 'aqua regia' ontsluiting. Het toevoegen van additieven blijkt erg effectief te zijn: in het bodemwater (waterextractie) van de ingemengde bodems wordt geen arseen gedetecteerd.
Hierbij dient echter wel opgemerkt dat onder invloed van de droog/nat cyclus al een hoeveelheid arseen uitgeloogd werd ingeval van de controle- en de cycloonasbodem. Alhoewel de cycloonasbodem niet resistent bleek ten opzichte van de periodieke bewatering wordt er toch geen arseen gedetecteerd in de waterextracten. Blijkbaar is de waterextraheerbare fractie al volledig verwijderd tijdens de droog/nat cyclus.
Arsenaat-ionen worden gemakkelijk gefixeerd door bodemcomponenten zoals klei, humus en calcium waarbij gehydrateerde Fe- en Al-oxiden het meest actief blijken inzake retentie van arseen. Zodoende kunnen ijzeroxiden gebruikt worden bij de immobilisatie van arseen in bodems. (Manning et al., 1998, Lombi et al., 1999). De sterke associatie tussen arseen en Fe in bodems werd al gerapporteerd voor zowel natuurlijk als toegevoegd arseen door Norrisch (1975). De bekomen resultaten onderbouwen deze stelling.

Ook voor lood kan enkel een gemiddelde concentratie berekend worden uitgaande van de blanco controlebodem; d.i. 2,0 mg/kg bodem wat gelijk is aan 0,29% van de maximale beschikbare hoeveelheid.

De vrijstelling van arseen en lood, uitgaande van de controlebodem, tijdens de waterige extractie is niet te wijten aan een pH-verandering. De gemiddelde pH-waarden van de extracten komen immers overeen met deze van de staalgritextracten waar geen arseen of lood wordt uitgeloogd.

Er is geen statistisch significant verschil in gemiddelde procentuele **zink**hoeveelheid in waterextracten van staalgrit- en blancobodem (correctie 'multiple comparisons).
Dit is te verklaren doordat in het pH-gebied van 4 tot 5,5 de adsorptie curve van Zn^{2+} aan ijzeroxiden een sterk stijgend verloop vertoont (Ure et al.; 1995,

Trivedi 2003) zodat relatief kleine pH-verschillen (binnen dit pH-gebied) tussen de blanco- en staalgritbodem een sterk effect kunnen hebben op de metaalimmobilisatie. Het pH-verschil (0,3 eenheden) verklaart de gelijke procentuele uitgeloogde hoeveelheid in staalgrit- en blancobodem.

Waterige extracten van de blanco controlebodem resulteren gemiddeld in een waarde van 1,1 g Zn; 0,010 g Cu en 0,005 g Cd per kg bodem.
Alhoewel er een groter percentage aan cadmium dan aan koper uitgeloogd wordt is de absolute concentratie van cadmium toch nog kleiner. De concentratiereeks van uitgeloogde metaalionen uit de controlebodem: Zn>Cu>Cd>As>Pb volgt zeker niet de reeks van totale (toegevoegde) concentraties. Hoewel de totale hoeveelheid lood aanzienlijk is wordt er zeer weinig uitgeloogd. Een overzicht van de procentuele hoeveelheid ten opzichte van de beginconcentratie alsook de absolute concentraties aan metaalionen in de extracten wordt weergegeven in tabel 7.8.

Doordat een relatief groot percentage aan cadmium uitgeloogd wordt bij de additief-ingemengde bodems is er een omwisseling van cadmium en koper in de concentratiereeks merkbaar. Er wordt meer cadmium dan koper in de extracten van additief-ingemengde bodems aangetroffen, in tegenstelling tot de concentratiereeks voor de controlebodem. Voor de additief-ingemengde bodems geldt zodoende voor de waterige uitloogbaarheid Zn>Cd>Cu (concentratiereeks in mg/kg).

Tabel 7.8: Metaalconcentraties (g/kg of mg/kg bodem) in waterige extracten van blanco controlebodem, controlebodem vermengd met respectievelijk cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

Controle	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg bodem)	1,1 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,4	0,38 ± 0,06
Cd (mg/kg bodem)	5 ± 1	3,1 ± 0,7	3,6 ± 0,8	2,2 ± 0,3
Cu (mg/kg bodem)	10 ± 3	1,3 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,8 ± 0,1
Pb (mg/kg bodem)	2,0 ± 0,5	<0,5*	<0,5*	<0,5*
As (mg/kg bodem)	3,0 ± 0,3	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	36 ± 9	21 ± 5	27 ± 13	10 ± 2
Cd (%)	33 ± 10	18 ± 4	19 ± 4	10 ± 2
Cu (%)	2,4 ± 0,6	0,28 ± 0,06	0,58 ± 0,09	0,16 ± 0,03
Pb (%)	0,29 ± 0,08	<0,07*	<0,07*	<0,07*
As (%)	8,7 ± 0,8	<1,1*	<1,1*	<1,1*
pH	5,3 ± 0,1	6,2 ± 0,1	5,0 ± 0,7	6,28 ± 0,08

*= waarden berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling

Algemeen geldt dat het uitgeloogde percentage aan zink vergelijkbaar is met deze van cadmium (met uitzondering van staalgrit). Het percentage aan gemobiliseerd koper komt hier ver achteraan. Het gecombineerde additief heeft voor alle elementen het meest gunstige effect. Bij vergelijken met de overige additief-ingemengde bodems blijkt het inmengen van cycloonas en staalgrit immers te leiden naar de grootste hoeveelheid aan geïmmobiliseerde metaalionen. Er dient opgemerkt dat er rekening moet gehouden worden met de hoeveelheid die al is uitgeloogd tijdens de droog/nat periode wat de voorkeur voor het gecombineerde additief benadrukt.

Uitgaande van het percentage gesorbeerde zink door de additieven, en uitgaande van het percentage zink, gesorbeerd door de blanco controlebodem, kan getracht worden om, ondanks het pH-verschil tussen beide experimenten, het percentage zink in extracten van cycloonas- en staalgritcontrolebodem te voorspellen. Dit levert een lichte overschatting op van de waarden voor staalgrit (30 t.o.v. 27%) en cycloonas (25 t.o.v. 21%), wat echter nog binnen de experimentele fout gelegen is. Voor het gecombineerde additief echter is de overschatting groter. Er wordt nl. 18% verwacht maar slechts 10% teruggevonden. Het is duidelijk dat de parameter pH een belangrijke impact heeft op dergelijke berekeningen.

7.2.2.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden concentraties in extracten

Het immobiliserend vermogen van een additief kan element specifiek zijn, d.w.z. voor alle targetelementen wordt niet eenzelfde affiniteit met de additieven vastgesteld. Anderzijds kunnen de concentraties aan metaalionen in waterextracten voor bepaalde elementen gerelateerd zijn aan elkaar. Dit is enerzijds te verklaren door de werking van het additief maar ook door de speciatie van het metaalion. Significante correlaties, (met een R^2 waarde groter dan 0,7), tussen de metaalconcentraties in waterextracten worden genoteerd. Hierbij dient verder opgemerkt dat voor staalgrit een aantal uitschieters voorkomen die mogelijk gerelateerd zijn aan de inhomogeniteit van staalgrit in de bodems. Het vinden van een verband wordt hierdoor in sterke mate negatief beïnvloed.

Significante modellen

Zn-Cd:	cycloonasbodem: log Zn = 2,40 + 1,03 log Cd	R^2 = 0,997
	gecombineerde bodem: log Zn = 2,26 + 0,96 log Cd	R^2 = 0,992
Zn-Cu:	cycloonasbodem: log Zn = 2,79 + 1,02 log Cu	R^2 = 0,710
	gecombineerde bodem: log Zn = 2,69 + 0,85 log Cu	R^2 = 0,753

Cd-Cu:	controlebodem: log Cd = -0,48 + 1,14 log Cu	R^2 = 0,967
	cycloonasbodem: log Cd = 0,39 + 0,98 log Cu	R^2 = 0,709
	gecombineerde bodem: log Cd = 0,45 + 0,92 log Cu	R^2 = 0,766
Cd-Pb:	controlebodem: log Cd = 0,36 + 1,09 log Pb	R^2 = 0,967
Cu-Pb:	controlebodem: log Cu = 0,74 + 0,93 log Pb	R^2 = 0,944

Grote verschillen in hellingen tussen de modellen onderling worden niet opgemerkt. Zowel voor de gecombineerde- als cycloonasbodem (=controlebodem + 5%cycloonas) blijkt er een grote overeenkomst te zijn tussen cadmium en zink. Ook de koperwaarden kunnen uitgaande van één van beide elementen voorspeld worden.
Wat de extracten van de blanco controlebodem betreft is er vooral een sterke samenhang tussen de elementen Cu, Pb en Cd. Voor staalgritbodem kunnen statistisch geen relaties aangetoond worden, mogelijk omdat een aantal uitschieters het eventuele verband maskeren.

Ondanks het voorkomen van een groot aantal correlaties is er voor arseen geen verband aantoonbaar, hetgeen in overeenkomst is met de 'aqua regia' ontsluitingen van de blanco controlebodem.
Zoals blijkt uit figuur 2.10 komt arseen voor onder de vorm van (waterstof)arsenaat. De vorming van anionen geeft aanleiding tot een ander immobilisatiemechanisme voor arseen wat verklaart waarom er, uitgaande van de blanco controlebodem, geen correlatie met andere elementconcentraties wordt waargenomen. De immobilisatie van (waterstof)arsenaationen verloopt via liganduitwisselingsmechanismen waarbij (sterke) 'inner-sfeer' complexen gevormd worden (Lombi et al., 1999):

$2\mathbf{S}OH + HAsO_4^{2-} = \mathbf{S}_2HAsO_4 + 2OH^-$ 'inner-sfeer' complex

Het verband tussen de zink-, cadmium-, en koperconcentraties in cycloonasbodemextracten werd ook teruggevonden bij de additiefexperimenten. De inmenging met cycloonas leidt tot de vorming van 'outer-sfeer' complexen.
Het verband tussen zink en cadmium voor de staalgritextracten (additiefexperimenten) wordt in mindere mate bevestigd door de overeenkomende staalgritbodem omwille van het voorkomen van een aantal scores buiten het verband (R^2 = 0,259).

7.2.2.3 De variabelen pH en geleidbaarheid

Bij evaluatie van de gemiddelde pH-waarden blijken de data uiteen te vallen in twee groepen. Het ene deel is gevormd door scores komende van de controlestalen (5,3 ± 0,1) en staalgritexperimenten (5,0 ± 0,7). De

cycloonasbodemextracten en de bodem ingemengd met het gecombineerde additief blijken een significante hogere gemiddelde pH-waarde op te leveren (resp. 6,2 ± 0,1 en 6,28 ± 0,08). Op basis hiervan wordt een lagere concentratie aan targetelementen verwacht in extracten van de laatstgenoemde datagroep. Indien de variabele pH als enige verklarende variabele in een regressiemodel (wat de gedetecteerde hoeveelheid targetelementen wil verklaren) wordt ingebracht, wordt er geen onderscheid gemaakt tussen de controle- en staalgritgroep. Ook cycloonas en gecombineerd additief zouden tot eenzelfde voorspelde concentratie leiden. Aldus is het duidelijk dat er meerdere verklarende parameters nodig zijn om het optredende immobiliserend effect te verklaren.

Ondanks de hogere gemiddelde pH-waarde van de cycloonasbodem in vergelijking met de staalgritbodem blijkt er procentueel evenveel cadmium teruggevonden te worden in de waterextracten. Het pH-effect is zodoende niet alleen verantwoordelijk voor de verlaagde Cd-concentratie t.o.v. de blanco controlebodem (in dit pH-gebied). Dit is in overeenstemming met de resultaten van de additiefexperimenten. Immers, ook daar bleek er sprake te zijn van een pH-verschil tussen cycloonas en staalgrit maar beide gaven aanleiding tot eenzelfde percentage van hun totale cadmiumconcentratie in de waterextracten.

Significante regressiemodellen

controle bodem:

log Cd = 6,11 - 1,03 pH	R^2 = 0,637
log Cd = 0,22 + 0,48 κ	R^2 = 0,970
log Cu = 5,44 - 0,83 pH	R^2 = 0,563
log Cu = 0,62 + 0,41 κ	R^2 = 0,933
log Pb = 4,87 - 0,86 pH	R^2 = 0,550
log Pb = -0,11 + 0,42 κ	R^2 = 0,907

cycloonasbodem:

log Zn = 13,04 - 1,62 pH	R^2 = 0,537
log Zn = 2,32 + 0,45 κ	R^2 = 0,934
log Cd = 10,6 - 1,62 pH	R^2 = 0,574
log Cd = 0,07 + 0,44 κ	R^2 = 0,921

staalgritbodem:

log Cd = 0,12 + 0,49 κ	R^2 = 0,911

gecombineerde bodem

log Zn = 2,01 + 0,36 κ	R^2 = 0,665
log Cd = - 0,24 + 0,37 κ	R^2 = 0,626

In figuur 7.5 worden voor alle bodems de optredende correlaties van de cadmium concentratie met de geleidbaarheid getoond. Er dient opnieuw opgemerkt dat voor de staalgritgroep een groot aantal uitschieters voorkomen.

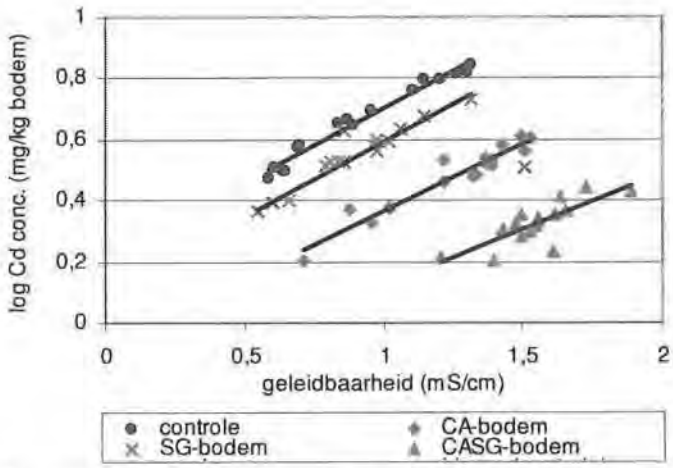


Fig. 7.5: Correlatie tussen de geleidbaarheid en de Cd concentratie (mg/kg) voor alle types van bodems. Controle = niet ingemengde bodem, CA = cycloonas ingemengde bodem, SG = staalgrit ingemengde bodem en CASG is bodem vermengd met staalgrit en cycloonas.

7.2.3 Maatheidebodem

7.2.3.1 Resultaten

Indien het cycloonas 'type H' vergelijkbare eigenschappen bezit als eerder bestudeerde beringiet, is zijn immobiliserende werking gebaseerd op chemische precipitatie, ionuitwisseling en kristalgroei (De Boodt, 1991). De immobilisatiecapaciteit van staalgrit wordt toegeschreven aan enerzijds sorptiemechanismen op Fe- en Mn-oxiden en anderzijds coprecipitatie. Toevoegen van deze additieven aan bodems zou moeten leiden tot een verminderde beschikbaarheid van de metaalionen in het waterextract, wat bevestigd wordt door de bekomen resultaten. De resultaten van de waterextractie worden weergegeven in tabel 7.9.

Tabel 7.9: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in extracten van blanco Maatheidebodem, en bodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

Maatheide	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (mg/kg)	29 ± 5	0,7 ± 0,1	14 ± 2	0,68 ± 0,08
Cd (mg/kg)	0,14 ± 0,03	<0,10*	<0,10*	<0,10*
Cu (mg/kg)	1,2 ± 0,1	0,15 ± 0,02	1,6 ± 0,3	<0,1*
Pb (mg/kg)	1,3 ± 0,1	<0,5*	2,3 ± 0,5	<0,5*
As (mg/kg)	<0,5*	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	0,28 ± 0,05	0,008 ± 0,001	0,16 ± 0,02	0,008 ± 0,001
Cd (%)	0,44 ± 0,8	<0,3*	<0,3*	<0,3*
Cu (%)	0,11 ± 0,01	0,015 ± 0,002	0,16 ± 0,03	<0,01*
Pb (%)	0,09 ± 0,01	<0,04*	0,16 ± 0,03	<0,04*
As (%)	<0,4*	<0,4*	<0,4*	<0,4*
pH	6,5 ±0,1	7,6 ± 0,1	6,89 ± 0,09	7,5 ± 0,1

*= waarden berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling

De extracten van de cycloonas(Maatheide)bodem, bevatten net zoals de overige additief-ingemengde bodems geen cadmium, hetgeen de positieve invloed van de additieven benadrukt. Het cadmium aanwezig in het bodemwater van de Maatheidebodem wordt gesorbeerd door de additieven. De 'controlebodem' experimenten echter (tabel 7.8), vertoonden ondanks de positieve invloed van de additieven toch nog een vrij groot percentage aan cadmium in extracten van ingemengde bodems. Enerzijds is de hoeveelheid metaal in het bodemvocht groter (cfr. blanco controlebodem) zodat het sorptiemaximum van de additieven sneller bereikt is. Anderzijds zijn in vergelijking met de Maatheidebodem, de

metaalionen minder sterk gebonden met de controlebodem, zoals blijkt uit § 7.2.2. Immers voor de Maatheidebodem is de zwakker gebonden fractie in functie van de tijd al grotendeels verdwenen. Dit heeft voor gevolg dat voor de ingemengde controlebodem een groter gedeelte van de metaalionen, die gesorbeerd zijn aan bodemconstituenten, geïmmobiliseerd kunnen worden door de additieven zodat het sorptiemaximum overschreden kan worden.

Enkel de blanco Maatheidebodem geeft aanleiding tot **cadmium** in het extract. Het immobiliserend effect van de behandelde bodems is groot genoeg om al het aanwezige cadmium te weerhouden. Uitgaande van de blanco Maatheidebodem blijkt cadmium, in vergelijking met de andere elementen, het beste uitloogbaar te zijn (weinig robuuste binding). Procentueel wordt er zelfs meer uitgeloogd dan zink, ook al zit er zo'n 300 keer meer zink in de gecontamineerde bodem. Toch blijkt het uitgeloogde percentage cadmium (en zink) zeer klein te zijn in vergelijking met de 'controlebodem' experimenten (tabel 7.8).

In de extracten van de blanco bodem wordt het grootste percentage aan **zink** teruggevonden zijnde 0,28%. Uit de staalgritbodem wordt gemiddeld 0,16% zink van de maximale beschikbare hoeveelheid uitgeloogd, voor de twee overige bodems was dit 20 keer minder. Deze resultaten komen overeen met de voorspellingen uitgaande van de gemiddelde pH. De extracten van de blanco bodem leveren inderdaad de laagste gemiddelde pH op (6,5 ±0,1). Staalgritextracten hebben een gemiddelde pH van 6,89 ± 0,09. De overige extracten, van cycloonasbodem en de bodem vermengd met het gecombineerde additief, leveren een pH van resp. 7,6 ± 0,1 en 7,5 ± 0,1, en bevatten ook de kleinste hoeveelheid zink.
De stijging in pH (inmenging cycloonas) heeft geen invloed op het voorkomen van Zn daar bij pH-waarden onder 7,7 de dominante vorm van zink, Zn^{2+} is (Lindsay, 1979).

De bodem waar cycloonas (of het gecombineerde additief) aan toegevoegd werd blijkt bestand te zijn tegen de waterige extractie inzake de **lood** uitloging. Staalgrit daarentegen laat toe om 0,16% van de maximaal uitloogbare hoeveelheid te mobiliseren. Dit is een klein doch statistisch significant verschil met de blanco bodem (0,09%).
Na inmengen van staalgrit aan controlebodem en Maatheidebodem wordt een verschil in uitloging waargenomen. In tegenstelling tot de staalgrit-Maatheidebodem (pH = 6,9) wordt uitgaande van de staalgrit-controlebodem (pH = 5,0) geen lood gedetecteerd in de extracten. De speciatie van lood bij pH 5,0 is voornamelijk Pb^{2+}, bij een pH van 6,9 echter bepaalt voornamelijk $Pb(OH)^{+}$ de oplosbaarheid (Adriano, 2001).
De loodionen die door de bodem o.i.v. de extractie uitgeloogd worden verschillen in speciatie wat leidt tot een verschil in sorptie door staalgrit.

Ook voor **koper** wordt eenzelfde fenomeen waargenomen: extracten van staalgrit- en controlebodem bevatten gemiddeld resp. 0,16% en 0,11% koper. Voor de cycloonasbodem wordt er slechts 0,015% uitgeloogd. Alhoewel de extracten van gecombineerde en cycloonasbodem eenzelfde pH bezitten blijken de extracten van het gecombineerde additief geen detecteerbare hoeveelheid koper te bevatten.

Het extractiemiddel water, blijkt niet in staat om **arseen** uit te logen uitgaande van de, al dan niet ingemengde Maatheidebodem. In de extracten werd geen arseen gedetecteerd. El-Bassam et al (1975), stelden al vast dat desorptie van sterk gesorbeerde As in bodems erg onwaarschijnlijk is.

Voor de meeste targetelementen wordt een verhoogde immobilisatie door additief-inmenging opgemerkt met uitzondering van Cu en Pb in extracten van staalgrit-ingemengde Maatheidebodem. Mogelijk is dit te wijten aan een pH-stijging tesamen met de additief geïnduceerde vorming van complexen met opgeloste organische verbindingen (Sauvé et al., 1998). De immobilisatie van koper wordt net zoals voor lood in sterke mate bepaald door de opgeloste organische materie (Mc Bride et al., 1997; Tipping et al., 2003).

Het imobiliserendevermogen van het gecombineerde additief is het grootst in vergelijking met de twee andere additieven en de blanco Maatheidebodem. Het verschil met cycloonas wordt enkele zichtbaar bij koper hetgeen in overeenstemming is met de additief- en controlebodem experimenten.
Cycloonas heeft een pH-stijging tot gevolg waardoor niet enkel metaalneerslagen kunnen gevormd worden maar waardoor ook meer reactieve oppervlakteplaatsen gecreëerd worden. En dit zowel op bestanddelen van de bodem (klei, (hydr)oxiden, organische materie) als op het additief zelf. Bij gebruik van enkel staalgrit is er geen, of slechts in beperkte mate, sprake van pH-verhoging wat nadelig is voor het additief daar de oppervlaktelading op (hydr)oxiden sterk afhankelijk is van de pH en stijgt bij verhoging van de pH. Dit verklaart het positief effect bij samengebruik van beide additieven.

In het algemeen blijkt er meestal een veel kleinere fractie aan targetelementen uitgeloogd te worden (<1%) bij vergelijken van de Maatheidebodem met de controlebodem en de verzadigde additieven. De metaalimmobilisatie door de Maatheidebodem is robuust ('inner-sfeer' complexen) van aard.

7.2.3.2 Correlaties tussen metaal/metalloïden concentraties in extracten

De extracten van de controlebodem leverden een aantal correlaties tussen de targetelementen op. Deze correlaties worden niet noodzakelijk terug verwacht bij de Maatheidebodemextracten daar de aard van contaminatie, d.i. speciatie van het element tijdens de contaminatie, verschillend is. Omwille hiervan, en ook door de mogelijkheid tot uitloging van het element en verandering van de speciatie door jarenlange blootstelling aan de natuurelementen kunnen de verwachte correlaties tussen de elementen uitblijven. Onderstaand worden alle opgemerkte significante correlaties weergegeven. Opnieuw geldt de opmerking dat er meer correlaties kunnen aanwezig zijn maar dat deze niet zichtbaar zijn omwille van uitschieters en de kleine concentratierange.

Zn-Cd: blanco bodem; log Zn = 2,20 + 0,88 log Cd	R^2 = 0,976
Zn-Cu: staalgrit; log Zn = 1,07 + 0,37 log Cu	R^2 = 0,697
Zn-Pb: staalgrit; log Zn = 1,03 + 0,34 log Pb	R^2 = 0,649
Cu-Pb: blanco bodem; log Cu = -0,02 + 0,81 log Pb	R^2 = 0,957
Cu-Pb: staalgrit; log Cu = -0,16 + 0,99 log Pb	R^2 = 0,983

Voor de blancobodem blijkt er enerzijds overeenkomst op te treden tussen zink en cadmium, anderzijds is er ook een correlatie tussen koper en lood. De extracten van de gecombineerde en cycloonasbodem bevatten zeer weinig targetelementen zodat mogelijke correlaties niet onderzocht kunnen worden.
Voor de bodem behandeld met staalgrit werd een correlatie gevonden tussen Zn, Cu en Pb. De differentiatie in twee groepen zoals voor de blanco Maatheidebodem, blijkt hier niet voor te komen. Onder invloed van het additief staalgrit wordt er geen onderscheid meer gemaakt tussen de elementen.

7.2.3.3 De variabelen pH en geleidbaarheid

In tegenstelling tot de twee voorgaande deelexperimenten kan er geen correlatie tussen enerzijds de gemeten elementconcentraties en anderzijds de pH of geleidbaarheid vastgesteld worden binnen het beperkte pH-gebied.
Voor gecontamineerde bodems zonder additiefinmenging is het pH-effect onderzocht door Sauvé, 1999. $CaCl_2$-extracten toonden een samenhang aan tussen Cd, Cu, Pb en Zn concentraties met de variabelen 'pH' en 'totale concentratie'. Correlatiecoëfficiënten van 0,6 tot 0,9 werden bekomen. (zie ook Tipping et al., 2003; Mc Bride et al., 1997)

7.2.4 Besluit waterextracten

Additiefexperimenten

Voornamelijk cadmium en zink worden in waterextracten van 'metaalbeladen' additieven teruggevonden (tabel 7.6, procentuele hoeveelheden). Een belangrijke fractie van beide elementen wordt gebonden m.b.v 'outer-sfeer' complexen.
$\mathbf{S}OH + Cd^{2+}(aq) = \mathbf{S}OHCd^{2+}$

De concentratie aan cadmium en zink in de waterextracten is (onder de heersende experimentele omstandigheden) onafhankelijk van het additieftype, er blijft telkens eenzelfde hoeveelheid zink (cadmium) gesorbeerd aan het additief. Toch wordt er een verschil tussen beide elementen opgemerkt. De zinkconcentratie in waterextracten van verzadigde additieven blijkt (binnen het experimentele pH-gebied) in grote mate afhankelijk te zijn van de pH. In tegenstelling hiermee wordt de uitgeloogde cadmiumhoeveelheid in veel mindere mate bepaald door de pH (pH-range: 5,9 - 6,8). Er kan, voor alle additieven tesamen, geen correlatie aangetoond worden met de pH.
Ook blijkt de zinkconcentratie in de extracten van additieven goed te correleren met de beginconcentraties. Dit is ook het geval voor cadmium en voor cycloonas-extracten van lood. Voor deze elementen kan gesteld worden dat de variatie in totale metaalconcentratie binnen eenzelfde reeks zeker gedeeltelijk te wijten is aan de concentratievariatie in de mobiele fractie van de totale metaalhoeveelheid.
Er dient opgemerkt dat cadmium ver buiten de puntengroepering van de overige data gelegen is. Er wordt veel meer cadmium uitgeloogd dan voorspeld zou worden uitgaande van de beginconcentratie.

In vergelijking met zink en cadmium worden koper en lood in mindere mate uitgeloogd (tabel 7.6, procentuele hoeveelheden). De immobilisatie van koper en lood verloopt in meerdere mate via robuuste bindingen.
De binding van alle additieven met arsenaat is voldoende robuust om uitloging (met water) tegen te gaan. Van alle elementen blijkt arseen het beste geïmmobiliseerd te worden.

Wat betreft de procentuele uitgeloogde hoeveelheid geldt voor alle additieven dat: Zn>Cd>Pb>Cu.
In extracten van het gecombineerde additief wordt geen koper teruggevonden.

Het gecombineerde additief blijkt aanleiding te geven tot de kleinste hoeveelheid targetelementen in waterextracten. In vergelijking met de overige additieven is de immobilisatie robuuster van aard.

Om de immobilisatie-efficiëntie van een additief (tabel 7.7) in te schatten is niet enkel de initiële gesorbeerde hoeveelheid (tabel 7.2) van belang maar ook de reversibiliteit van de binding. Aan de hand van de waterextracten kan een inschatting gemaakt worden van de fractie aan mobiele metalen (zwak gebonden). Deze fractie vormt zodoende een direct gevaar voor het ecosysteem.
Vermits er enkel een (procentueel) beduidende hoeveelheid zink en cadmium is uitgeloogd o.i.v. de waterextractie, is er enkel voor deze twee elementen een verschil tussen de immobilisatie-efficiëntie en de initiële gesorbeerde fractie.
Met uitzondering voor koper is, wat betreft de immobilisatie-efficiëntie (na waterextractie), cycloonas/staalgrit het beste additief.
Ook al wordt er meer koper uitgeloogd bij een waterige extractie van cycloonas in vergelijking met het gecombineerde additief toch is cycloonas het beste alternatief omwille van de grote initiële sorptie van koper door cycloonas.
Volgende immobilisatie-efficiëntie reeks (na waterextractie) wordt vastgesteld bij het gecombineerde additief: Pb>As>Cu=Zn>Cd.

Correlaties tussen metaalconcentraties en pH-waarden blijken vooral voor te komen bij cycloonas. Waarschijnlijk zijn, door de onafhankelijke voorbehandeling van het 'metaalbeladen' cycloonas, kleine verschillen tussen de replica's ontstaan hetgeen zijn effect heeft op de pH. Onder invloed van deze pH-variatie wordt een variatie in elementconcentraties vastgesteld.

Bodemexperimenten

De niet ingemengde controle- en Maatheidebodem zijn in staat om een hoog percentage aan metaalionen te immobiliseren; zie tabel 7.8 en 7.9 (waarden voor blancobodems). In waterextracten van blanco Maatheidebodem wordt een zeer geringe fractie aan metaalionen gemeten (<1%). Mogelijk zijn hier, in vergelijking met de blanco controlebodem, robuustere bindingen gevormd door de gestage en langdurige vorm van contaminatie. Bijkomend kan de waterextraheerbare fractie door afwisselende weersomstandigheden al grotendeels uitgespoeld zijn.

Inmengen van additieven leidt tot een nog verder verlaging van de hoeveelheid metaalionen in het waterextract (uitz. Cu en Pb, staalgrit-Maatheidebodem). Met name voor de controlebodem is deze verlaging o.i.v. de additief-inmenging aanzienlijk daar er voor deze bodem, in vergelijking met de blanco

Maatheidebodem, een relatief grote hoeveelheid metaalionen in het waterextract wordt teruggevonden

In alle gevallen blijkt het gecombineerde additief aanleiding te geven tot de beste resultaten (grootste imobiliserendevermogen) wat in overeenstemming is met de additiefexperimenten.
Het inmengen van de combinatie van de twee toegepaste additieven heeft voor de beschouwde elementen een additioneel immobiliserend effect in vergelijking met cycloonas of staalgrit alleen.

Ondanks zijn hogere totale concentratie in vergelijking met cadmium blijkt **arseen** niet uitloogbaar te zijn tijdens een waterige extractie van de Maatheidebodem. De niet ingemengde controlebodem echter laat wel toe om arseen uit te logen. Een gedeelte van het arseen blijkt gebonden te zijn onder een reversibele vorm hetgeen in vergelijking met de Maatheidebodem deels te wijten kan zijn aan de relatief korte contacttijd tussen de bodem en de 'metaalbeladen' oplossing. Toevoegen van additieven aan de controlebodem leidt tot de vorming van robuuste bindingen zodat overgang naar de waterfase vermeden wordt.
Ondanks het voorkomen van een aantal correlaties tussen metaalconcentraties in waterextracten van blanco controlebodem is er voor arseen geen verband aantoonbaar. Ook bij de bepaling van de beginconcentratie aan arseen ('aqua regia' ontsluitingen) kon er geen verband tussen de arseenconcentratie en de concentratie van enig ander targetelement aangetoond worden (tabel 7.4). De immobilisatie van arseen door de controlebodem en de mobiele fractie (hoeveelheid in waterextracten) is onafhankelijk van de overige metaalconcentraties. Dit duidt op een ander bindingsmechanisme voor arseen wat toe te schrijven is aan de vorming van anionen (waterstofarsenaat zie fig. 2.10) i.pl.v. kationen (overige targetelementen). De meeste anionen (arseniet, arsenaat, molybdaat, fosfaat, silicaat) worden onder de vorm van sterke 'inner-sfeer' complexen gebonden. De adsorptie treedt op door ligand uitwisselingsmechanismen.

$2\mathbf{S}OH + HAsO_4^{2-} = \mathbf{S}_2HAsO_4 + 2OH^-$ 'inner-sfeer' complex

Wat de mobiliteit van **zink** betreft wordt een ander beeld verkregen. Zink blijkt een goed uitloogbaar element te zijn. Er wordt zink aangetroffen in alle bodemextracten. Een relatief groot percentage aan zink wordt gebonden onder de vorm van 'outer-sfeer' complexen.
De Maatheidebodem waar cycloonas of het gecombineerde additief ingemengd is, blijken een beter immobiliserend vermogen te bezitten dan de staalgrit-ingemengde bodem (idem voor additiefexperimenten).
Wat de controlebodem betreft blijkt het gecombineerde additief een significant betere werking te vertonen dan de andere additieven.

Alhoewel **cadmium** het meest mobiele element is van de hier beschouwde elementen (Alvarez-Ayuso et al., 2003) wordt slechts een zeer klein percentage cadmium teruggevonden in waterextracten van blanco Maatheidebodem. Er wordt verondersteld dat de mobiele fractie aan cadmium reeds uitgeloogd is door afwisselende weersomstandigheden. Toevoegen van additieven leidt tot gehele immobilisatie van cadmium.
In tegenstelling hiermee is er een groot percentage cadmium in de blanco controlebodem aanwezig onder de vorm van een mobiele fractie. Dit is in overeenstemming met de verwachtingen (Alvarez-Ayuso et al., 2003, Kaasalainen et al., 2003). De immobilisatie van cadmium is voor een groot gedeelte reversiebel van aard.

Uitgaande van de additief- en controlebodemexperimenten kan gesteld worden dat cadmium en zink een vergelijkbare trend vertonen. Van beide elementen wordt een kleiner percentage geïmmobiliseerd door zowel bodem als additieven dan van de overige targetelementen. Overigens zijn de correlaties tussen Zn en Cd in vele gevallen significant. Het lijkt erop dat de bindingssterkte van deze twee elementen met zowel de bodems als de additieven niet sterk van elkaar verschilt.

Ook voor **lood** blijkt het gecombineerde additief het grootste sorptievermogen te bezitten, wat tot uiting komt bij zowel de controle- als de Maatheidebodem. De oplosbaarheid van Pb wordt 100 maal kleiner geschat dan de oplosbaarheid van cadmium in de pH range van 5 tot 9 (Jurinak en Santillan-Medrano, 1974) zodat in vergelijking met cadmium een kleiner percentage lood uitgeloogd wordt (additief- en bodemexperimenten).
Het voorkomen van Mn- en Fe-oxiden spelen een zeer belangrijke rol inzake de adsorptie van lood, hetgeen het gunstige effect van staalgrit verklaart.
Na inmengen van staalgrit aan controlebodem en Maatheidebodem wordt een verschil in uitloging waargenomen. In tegenstelling tot de staalgrit-Maatheidebodem (pH = 6,9) wordt uitgaande van de staalgrit-controlebodem (pH = 5,0) geen lood gedetecteerd in de extracten. Het verschil in lading tussen de twee loodspecies als gevolg van het pH-verschil, bevordert de electrostatische interacties met het staalgrit waardoor een verhoogde loodsorptie geïnduceerd wordt.

Uitgaande van de additiefexperimenten kan gesteld worden dat de immobilisatie-efficiëntie van cycloonas met betrekking tot **koper** zeer groot is, zelfs groter dan het gecombineerde additief. Ook al is de initiële sorptie van cycloonas beter, tocht blijkt na uitvoeren van extracties met water dat de sorptie door het gecombineerd additief meer irreversibel en robuuster van aard is in vergelijking met cycloonas. Dit wordt zowel door de additief- als bodemexperimenten aangetoond.

Bij de blanco controlebodem worden correlaties opgemerkt voor de elementen Cd, Cu en Pb. Voor de Maatheidebodem kunnen er geen correlaties blootgelegd worden binnen de onderzochte omstandigheden (klein concentratiebereik).

Interessant is de mogelijkheid om bepaalde metaalconcentraties te voorspellen uitgaande van metingen van één element. Zo kan bv. uitgaande van de zinkconcentratie in extracten van niet behandelde Maatheidebodem de cadmiumwaarde voorspeld worden. Ook tussen koper en lood wordt een samenhang vastgesteld maar niet tussen de twee paren onderling. Dit is zeer frappant en wijst er mogelijk op dat een verschillend immobiliserend mechanisme in werking is voor beide paren van elementen. De oplosbaarheid van koper en lood in bodems blijkt gerelateerd te zijn met hun affiniteit voor organische materie.
Daar er voor de staalgrit-Maatheidebodem wel sprake is van een correlatie tussen Zn-Cu-Pb, lijkt de specificiteit van de sorptie onder invloed van het additief verloren te gaan.
Wat de controlebodem en additiefexperimenten betreft treedt er geen onderverdeling van de metalen in groepen op zoals bij de Maatheidebodem. De blanco controlebodem vertoont een samenhang tussen Cd, Cu en Pb. De bodem ingemengd met cycloonas en gecombineerd additief levert de correlatie Zn-Cd-Cu op. De sorptie lijkt in dit geval in veel mindere mate specifiek te zijn. Zeker het gebruik van cycloonas leidt tot correlaties tussen een groot aantal elementen hetgeen eerder duidt op een bindingsmechanisme onder de vorm van niet specifieke adsorptie op negatieve oppervlakte plaatsen.

8 Onderzoek naar de immobiliserende werking van additieven in metaalgecontamineerde bodems aan de hand van calciumnitraatextracten

Enige trendveranderingen bij vergelijking van de waterextracten met de calciumnitraatextracten worden verwacht daar de extractie met het zout-vrije water, dispersie van colloïdaal klei en organische materie induceert met een verhoogde oplosbaarheid van colloïd-gebonden metalen tot gevolg (Römkens, 1998). Zodoende is een verdunde zoutextractie meer representatief voor de compositie van de bodemoplossing dan de overeenkomende extractie met het zout-vrije water. De extractie met 0,1 M calciumnitraat (schema 3 stap C, in bijlage) laat toe om de uitwisselbare fractie aan metalen te bepalen.

8.1 Additieven

8.1.1 Resultaten

De calciumnitraatextracten van cycloonas en cycloonas/staalgrit vertonen eenzelfde pH (resp. 6,40 ± 0,08 en 6,41 ± 0,05) en onderscheiden zich (statistisch) van de gemiddelde staalgrit-pH (6,30 ± 0,06). In tegenstelling tot de waterextracten is het pH-verschil tussen de drie groepen vrij beperkt zodat eventuele verschillen in uitgeloogde hoeveelheid targetelement niet toe te schrijven zijn aan het geringe pH-verschil. De gemiddelde metaalconcentraties en percentages in calciumnitraat extracten van de voorbehandelde additieven worden weergegeven in tabel 8.1.

Alvorens over te gaan tot de bespreking van deze resultaten wordt ook de totale gesorbeerde hoeveelheid t.o.v. de 'metaalbeladen' oplossing weergegeven (tabel 8.2). Deze waarden laten een meer correcte inschatting van het additiefeffect toe daar er niet enkel rekening gehouden wordt met de hoeveelheid element die vrijkomt onder invloed van de calciumnitraatextractie van de verzadigde additieven, maar ook met de hoeveelheid element die in eerste instantie gesorbeerd werd uitgaande van de 'metaalbeladen' oplossing.

$$\text{Immobilisatie}_{\text{na calcnitr.extr.}} = \text{conc.}_{\text{totaal gesorbeerd}} - \text{conc.}_{\text{uitgeloogd o.i.v. calcnitr.}} \quad (2)$$

Tabel 8.1: Gemiddelde hoeveelheid Zn, Cd, Cu, Pb en As in calciumnitraatextracten van verzadigd (metaalbeladen) staalgrit, cycloonas en cycloonas/staalgrit uitgedrukt in enerzijds mg/kg additief en anderzijds procent t.o.v. de beginconcentratie. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (mg/kg additief)	2,5 ± 0,4	10 ± 2	3,3 ± 0,2
Cd (mg/kg additief)	71 ± 8	84 ± 12	65 ± 5
Cu (mg/kg additief)	11 ± 1	<10*	<1,7*
Pb (mg/kg additief)	374 ± 80	<10*	48 ± 21
As (mg/kg additief)	<10*	<50*	<8*
Zn (%)	9 ± 2	13 ± 2	9,1 ± 0,6
Cd (%)	53 ± 6	37 ± 5	47 ± 3
Cu (%)	0,15 ± 0,02	<0,05*	<0,04*
Pb (%)	3,8 ± 0,8	<0,03*	0,5 ± 0,2
As (%)	<2*	<3*	<2*
pH	6,40 ± 0,08	6,30 ± 0,06	6,41 ± 0,05

**= waarden berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling.*

Tabel 8.2: Procentuele hoeveelheden gesorbeerd uit de 'metaalbeladen' oplossing door de additieven na uitvoering van de calciumnitraatextractie. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (%)	31 ± 2	17 ± 3	49 ± 8
Cd (%)	14 ± 3	6 ± 2	19 ± 3
Cu (%)	80 ± 6	46 ± 6	49 ± 20
Pb (%)	63 ± 7	44 ± 8	79 ± 11
As (%)	62 ± 5	36 ± 8	65 ± 6

In eerste instantie (tabel 8.1) lijkt staalgrit voor lood, cadmium en koper het beste additief daar er, in vergelijking met de twee andere additieven, de kleinste concentratie aan metaalionen voorkomt in de extracten. Bij inachtname van de verminderde gesorbeerde hoeveelheid uit de 'metaalbeladen' oplossing (tabel 8.2) wordt dit echter weerlegd, Voor alle elementen, met uitzondering van koper, blijkt nog steeds het gecombineerde additief als beste uit de test te komen. De procentuele resultaten in tabel 8.2 zijn niet sterk verschillend van de overeenkomstige waterextracten (tabel 7.7). Dit wordt bevestigd bij het weergeven van de procentuele gesorbeerde hoeveelheid metaal door de additieven, na calciumnitraatextractie (fig. 8.1). Hier wordt per additieftype een vergelijking gemaakt tussen de situatie vóór (code 1) en na (code 3) extractie met calciumnitraat. Voor elk targetelement wordt berekend hoe groot zijn concentratie is ten opzichte van de totale hoeveelheid (= sommatie van alle elementen).

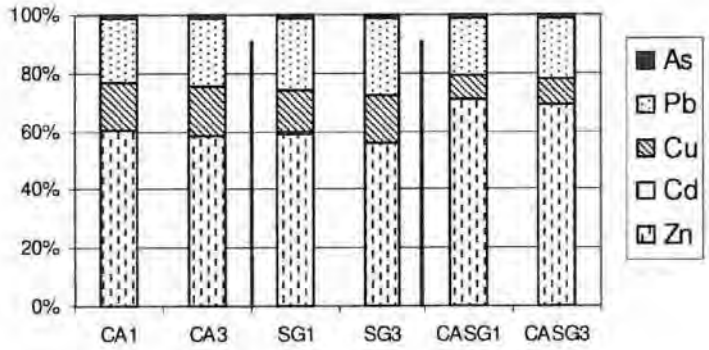


Fig. 8.1: Procentuele elementverhouding per additieftype (CA = cycloonas, SG = staalgrit, CASG = gecombineerd additief). Situatie 1 duidt op de elementverhouding van de verzadigde additieven (vóór extractie). Situatie 2 duidt op de hoeveelheid die na calciumnitraatextractie nog op het additief gesorbeerd is.

Figuur 8.1 vertoont grote overeenkomsten met de overeenkomende figuur voor de waterextracten (fig. 7.3). Uitvoeren van een calciumnitraatextractie op de verzadigde additieven levert in vergelijking met een waterextractie geen sterk verschil op. Al wordt er onder invloed van de calciumionen meer uitgeloogd, toch is de binding voldoende sterk zodat geen beduidende uitwisseling optreedt.

8.1.2 Vergelijking met de waterextracten

De concentratie in waterextracten van 'metaalbeladen' additieven wordt geplot in functie van de overeenkomende calciumnitraatextracten, figuur 8.2. Hieruit blijken de metalen onderling inderdaad vrij goed te correleren hetgeen ondersteund wordt door de Pearson correlatiecoëfficiënten die berekend worden per metaal en per additief.

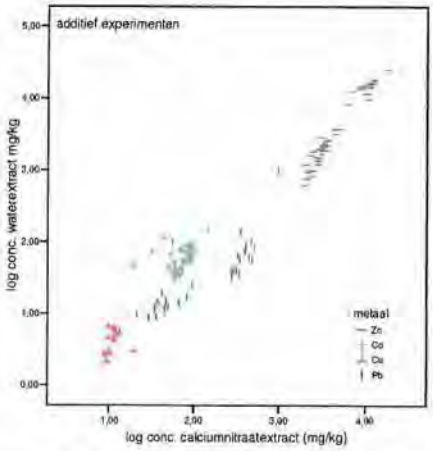


Fig. 8.2: Logaritme van concentraties in water- en calciumnitraatextracten t.o.v. elkaar geplot

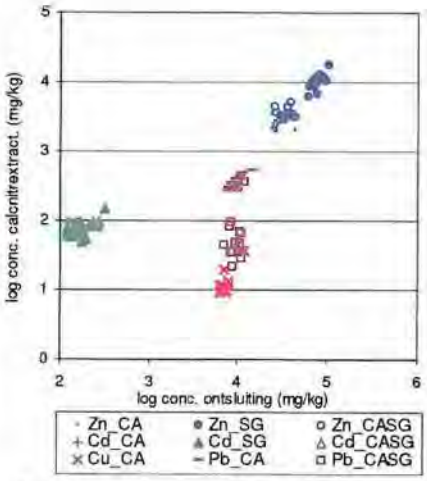


Fig 8.3: Logaritme van beginconcentraties versus logaritme metaalconcentraties in calciumnitraatextracten.

In tabel 8.3 worden de Pearson correlatie coëfficiënten, die een maat zijn voor de samenhang tussen de metalen, weergegeven. Hierbij dient opgemerkt dat de overeenkomende R^2 waarde het kwadraat is van deze coëfficiënt zodat een coëfficiënt van 0,7 aanleiding geeft tot een voorspellende waarde (R^2) van 0,49.

Tabel 8.3: Pearson correlatie coëfficiënten die de samenhang tussen de concentratie aan targetelementen in water- en calciumnitraatextracten aangeeft.

additieftype	element	Pearson correlatie coëfficiënt
cycloonas	Zn	0,785
	Cd	0,874
	Cu	0,656
	Pb	0,783
staalgrit	Zn	0,801
	Cd	0,686
combinatie	Zn	0,820
	Cd	0,763
	Pb	0,920

Per metaal, dus voor alle additieftypes tesamen, blijken er correlaties waarneembaar te zijn en dit vooral voor zink. De R^2 van deze vergelijking, waarbij de data van lood (cycloonas) ook worden toegevoegd, daar deze op dezelfde rechte gelegen zijn, is 0,988. Alle data tesamen leveren een rechte op

met R^2 = 0,940. Zodoende kan er in het algemeen gesteld worden dat de correlatie tussen de concentraties in water- en calciumnitraatextracten vrij groot is.

In figuur 8.3 wordt de vergelijking gemaakt met de beginconcentraties ('aqua regia' ontsluiting). Door de zeer hoge correlatie van de water- en calciumnitraatextracten (fig. 8.2) vertonen beide patronen een goede overeenkomst (figuur 8.3 versus 7.4).
Voor zink kan onafhankelijk van het additieftype een rechte gefit worden (R^2 = 0,873) doorheen alle data. Bij extractie met calciumnitraat blijft, onafhankelijk van het additieftype, een constante zinkfractie gesorbeerd aan het additief. Dit werd ook vastgesteld bij de waterextracten.
Voor cadmium echter, wordt er geen additief onafhankelijkheid waargenomen wat in tegenstelling is met de resultaten van de waterextracten (§ 7.2.1.2). Wat cadmium betreft is de reactie van de drie additieftypes op de calciumnitraatextractie (met allen een vergelijkbare pH) niet voor alle additieven hetzelfde. Blijkbaar is de invloed van Ca^{2+}-ionen op de additieven verschillend; er is een verschil in bindingssterkte tussen cadmium en cycloonas enerzijds en cadmium en staalgrit anderzijds.

Uitgaande van figuur 8.3 kan voor cadmium een uitvergroting gemaakt worden van de cycloonas- en staalgritdata (figuur 8.3b).

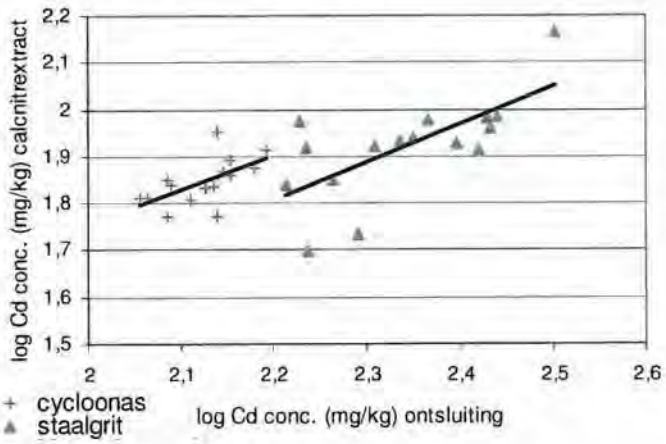


Fig. 8.3b: Logaritme van beginconcentraties (Cd) versus logaritme cadmiumconcentraties in calciumnitraatextracten van verzadigd staalgrit en cycloonas.

In figuur 8.3b wordt duidelijk dat de hoeveelheid cadmium, in het calciumnitraatextract van verzadigd staalgrit, te laag is om op de 'cycloonas'

rechte gelegen te zijn. Door de sterkere binding tussen cadmium en staalgrit is er minder uitwisseling met Ca^{2+}-ionen in vergelijking met cycloonas.

8.1.3 Correlaties tussen metalen in extracten

Op basis van figuur 8.2 wordt verwacht dat alle targetelementen (Zn, Cd, Cu en Pb) enigszins met elkaar gecorreleerd zijn, net zoals bij de waterextracten. Voor sommige elementen wordt dit bevestigd door significante regressie-vergelijkingen:

Zn-Cd:cycloonas: log Zn = 1,60 + 0,96 log Cd	R^2 = 0,650
staalgrit: log Zn = 2,12 + 0,99 log Cd	R^2 = 0,956
combinatie: log Zn = 2,10 + 0,78 log Cd	R^2 = 0,679
Zn-Pb:cycloonas: log Zn = 1,48 + 0,75 log Pb	R^2 = 0,831
Cd-Pb:cycloonas: log Cd = 1,52 + 0,52 log Pb	R^2 = 0,662
Cu-Pb:combinatie: log Cu = -0,50 + 0,74 log Pb	R^2 = 0,866

Vermits voor enkele elementen een goede correlatie opgemerkt wordt tussen de water- en calciumnitraatextracten, lijkt het interessant om beide datagroepen samen te nemen, zodat een grotere dataset verkregen wordt, en vervolgens het verband tussen de elementen na te gaan. Bij wijze van voorbeeld wordt in figuur 8.4 het verband tussen zink en cadmium weergegeven. Alhoewel bij de afzonderlijke evaluatie van de data slechts een beperkt verband kan aangetoond worden tussen beide elementen, is het verband veel duidelijker bij combinatie van de twee datasets.

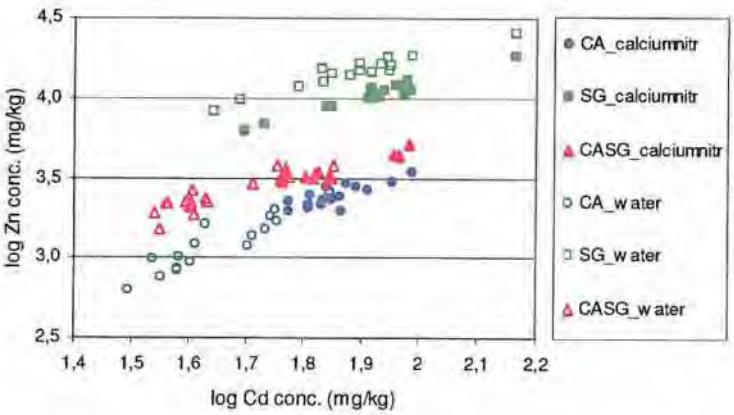


Fig. 8.4: Correlatie tussen Zn en Cd in water- en calciumnitraat extracten.

In figuur 8.4 is de helling van de rechten voor staalgrit en cycloonas ongeveer gelijk wat wijst in de richting van eenzelfde bindingsmechanisme voor beide additieven.
In het geval van staalgrit echter, verschijnen er twee evenwijdige rechten. Er is minder zink en (vooral) minder cadmium uitgeloogd bij de calciumnitraatextracten dan verwacht zou worden uitgaande van de waterextracten.
De relatief lage concentratie aan zink en cadmium is enerzijds toe te schrijven aan de pH-stijging. Anderzijds geldt voor cadmium dat de Cd-staalgritbinding in vergelijking met de Cd-cycloonasbinding, minder onderhevig is aan uitwisseling met Ca^{2+}. Vermits de zinkconcentratie in calciumnitraatextracten afhankelijk is van de totale concentratie en zodoende niet direct afhankelijk van het additieftype (cfr. § 8.1.2, fig. 8.3) is er geen verschil tussen de Zn-cycloonasbinding en Zn-staalgritbinding met betrekking tot de Ca^{2+} invloed. Samenvoegen van deze twee effecten (pH en Ca^{2+} invloed) verklaart waarom er minder zink, en vooral minder cadmium, in de calciumnitraatextracten van staalgrit gedetecteerd worden.

In het algemeen is er voor de calciumnitraatextracten van cycloonas een relatie tussen alle aanwezige elementen (Zn, Cd, Cu, Pb).

8.1.4 De variabele pH

Bij inachtname van positieve correlaties tussen elementen, en het afhankelijk zijn van de concentratie van een bepaald element met de pH, wordt het correlerende element ook verwacht afhankelijk te zijn van de pH.

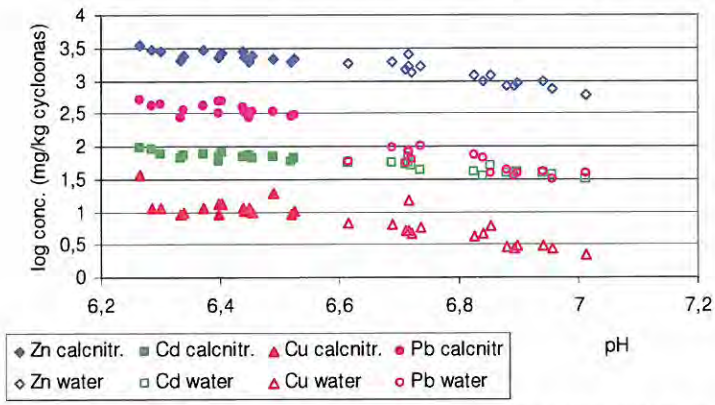


Fig 8.5: Metaalconcentratie (Zn, Cd, Cu, Pb) in water- en calciumnitraatextracten versus de pH van het extract. Enkel het additief cycloonas wordt beschouwd.

In figuur 8.5 wordt voor cycloonas zowel de afhankelijkheid van de pH met de metaalconcentratie in waterextracten als de afhankelijkheid met de concentratie in calciumnitraatextracten weergegeven. Voor cycloonas wordt een sterke afhankelijkheid van alle metaalconcentraties met de pH waargenomen (hoge R^2 waarden). In tegenstelling tot de waterextracten is voor de calciumnitraatextracten van cycloonas het pH-effect voor alle elementen hetzelfde. Immers de hellingen van de calciumnitraatrechten is voor alle elementen vergelijkbaar, voor de waterextracten worden vier verschillende hellingen genoteerd.
Voor het gecombineerde additief wordt ook een significante afhankelijkheid van de pH vastgesteld maar de R^2 waarden zijn minder hoog. Ook hier is de helling van de rechten vergelijkbaar. Overeenkomst met Cu kan niet vastgesteld worden vermits Cu niet gedetecteerd wordt in de extracten.
Voor staalgrit kan geen afhankelijkheid met de pH vastgesteld worden.

8.2 Controlebodem

8.2.1 Resultaten

In onderstaande tabel 8.4 worden de gemiddelde waarden voor de parameters concentratie en pH weergegeven.
De vier verschillende bodemtypes bezitten allen een verschillende gemiddelde pH waarbij de cycloonasbodem de hoogste waarde aanneemt en de blanco controlebodem de laagste. De gemiddelde pH van cycloonas/staalgrit bodem is niet sterk verschillend van de cycloonasbodem maar het verschil is statistisch significant. Opnieuw wordt onder invloed van dit bufferende effect een hoger immobiliserend vermogen verwacht van zowel bodem als additief.

Tabel 8.4: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in calciumnitraatextracten van blanco controlebodem, controlebodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd. De laatste rij vermeldt de gemiddelde pH-waarde van de calciumnitraatextracten. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

Contorle	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg bodem)	2,5 ± 0,5	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	0,96 ± 0,01
Cd (mg/kg bodem)	12 ± 2	9,2 ± 0,7	9,8 ± 0,7	2,2 ± 0,3
Cu (mg/kg bodem)	30 ± 4	2,0 ± 0,2	5,3 ± 0,7	1,1 ± 0,1
Pb (mg/kg bodem)	16 ± 2	2,5 ± 0,3	1,8 ± 0,3	0,60 ± 0,03
As (mg/kg bodem)	2,4 ± 0,3	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	84 ± 17	25 ± 3	58 ± 8	26 ± 2
Cd (%)	79 ± 11	53 ± 5	52 ± 3	34 ± 2
Cu (%)	7,0 ± 0,9	0,44 ± 0,04	1,3 ± 0,2	0,22 ± 0,03
Pb (%)	2,4 ± 0,3	0,35 ± 0,04	0,25 ± 0,03	0,08 ± 0,01
As (%)	7,0 ± 0,7	<1,1*	<1,1*	<1,1*
pH	5,18 ± 0,04	6,19 ± 0,06	5,54 ± 0,06	6,09 ± 0,04

**= waarden berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling*

Net zoals bij de extractie met water wordt hier ook enkel **arseen** teruggevonden voor de blanco controlebodem (= metaalbeladen referentiebodem zonder additiefinmenging), de hoeveelheid is vergelijkbaar met de waterextracten. Dit werd verwacht vermits de immobilisatie van arseen gesteund is op een liganduitwisselings-mechanisme (zie §7.2.2.2) De retentiecapaciteit van de drie additief-ingemengde bodems blijkt groot genoeg te zijn zodat er geen arseen voorkomt in de extracten van deze bodems.

Voor **lood** daarentegen blijkt er wel degelijk een verschil te zijn met de waterextracten. Immers, alle bodems geven aanleiding tot de detectie van lood in de extracten. Vermits de pH-waarden bij vergelijking van beide extractietypes niet in grote mate verschillen moet het statistisch significant verschil in uitloogcapaciteit vooral gezocht worden in de competitieve werking van calcium. Zoals steeds wordt de grootste fractie uitgeloogd bij de blanco controlebodem (2,4%). Het gecombineerde additief blijkt ook hier weer de aantrekkelijkste keuze te zijn daar er slechts 0,08% uitgeloogd wordt.
Bij evaluatie van de **koper** resultaten wordt eenzelfde trend waargenomen als voor de waterextracten: het meeste koper wordt teruggevonden in de blanco-extracten (7%). Staalgrit zorgt voor een 6 keer lagere concentratie aan koper in de extractievloeistof. Het gecombineerde additief geeft aanleiding tot 0,22% koper in het extract.

Ook voor **cadmium** wordt dezelfde trend gevolgd als deze van de waterextracten. De blanco controlestalen geven aanleiding tot 79% Cd in de extracten. Cycloonas en staalgrit leveren een vergelijkbare hoeveelheid op nl. resp. 53 en 52%, ondanks het pH-verschil tussen beide. Dit opvallend fenomeen werd ook al waargenomen bij de evaluatie van de waterextracten. Het gecombineerde additief geeft aanleiding tot 34% van de totale hoeveelheid in de extracten.

De blanco controlestalen geven aanleiding tot maar liefst 84% **zink** in de extracten. Ook na inmengen met staalgrit wordt er nog steeds 58% zink teruggevonden. Cycloonas en het gecombineerd additief echter zorgen voor een bijkomende vermindering tot resp. 25 ± 3 en 26 ± 2%.
Net zoals voor de waterextracten wordt ook hier een verschil in uitloogbaarheid tussen de elementen opgemerkt. Cadmium en zink blijken in vergelijking met de drie andere targetelementen goed uitloogbaar te blijven.

Globaal gezien worden er voor de calciumnitraatextracties, eenzelfde trend gevolgd als de overeenkomende waterextracties. Additieven die bij de extractie met water voor een bepaald metaal uitstekend bleken te werken doen dit ook nog onder de omstandigheden van de calciumnitraatextractie. Wel wordt er o.i.v. de Ca^{2+}-ionen, met uitzondering voor arseen, een groter percentage uitgeloogd dan bij de extractie met water. Ook hier blijkt het gecombineerde additief, met betrekking tot de retentie van de targetelementen als beste uit de test te komen.

Voor alle additief-ingemengde bodems blijkt volgende procentuele uitgeloogde concentratiesequentie voor te komen: Cd>Zn>Cu>Pb met uitzondering van staalgrit waar zink het meeste wordt uitgeloogd. Voor de blanco controlebodem geldt de volgende sequentie: Zn≈Cd>Cu≈As>Pb.

8.2.2 Vergelijking met de waterextracten

In de vorige paragraaf werd al aangegeven dat er sprake is van enige overeenkomst tussen de twee extractietypen. De concentratie in waterextracten van controlebodem wordt geplot in functie van de overeenkomende calciumnitraatextracten (figuur 8.6).

Figuur 8.6 geeft de correlatie tussen de extracten per element, voor alle additieven tesamen, weer. Voor lood en arseen kan enkel een correlatie in de blanco controlestalen onderzocht worden daar het element in slechts één of in geen van de extracten voorkomt. Uit figuur 8.6 kan opgemerkt worden dat er een correlatie bestaat voor cadmium, koper en lood. De rico van de verschillende rechten liggen dicht bij elkaar. Ook voor zink zijn er aanwijzigingen voor een beperkte correlatie al is dit door de optredende 'scattering' van de punten niet geheel duidelijk. Voor cadmium blijken alle data op dezelfde rechte gelegen te zijn. Pearson correlatie coëfficiënten worden berekend om de verbanden na te gaan (tabel 8.5). Er worden enkel resultaten weergegeven van elementen waarvoor een significante correlatie kan aangetoond. De bijbehorende vergelijkingen worden niet weergegeven maar het is duidelijk dat de waarden in het ene extract voorspeld kan worden uitgaande van het andere extract.

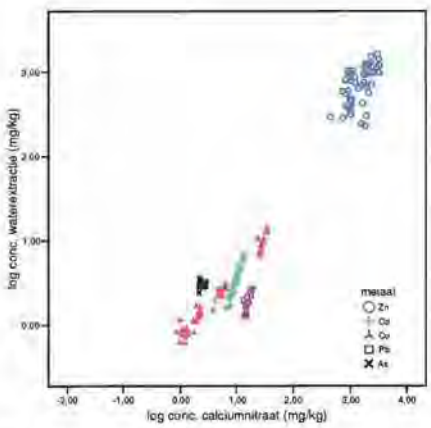


Fig 8.6: Vergelijking van de concentratie aan metaalionen (mg/kg) in calciumnitraat- en waterextracten, voor alle additieven.

Tabel 8.5: Pearson correlatie coëfficiënt die de samenhang tussen de elementconcentraties in water- en calciumnitraatextracten aangeeft.

bodemtype	element	Pearson correlatie coëfficiënt
controle	Zn	0,510
	Cd	0,944
	Cu	0,851
	Pb	0,840
cycloonasbodem	Zn	0,521
	Cd	0,964
	Cu	0,818
staalgritbodem	Cd	0,874
	Cu	0,829

Per metaal kan de correlatie berekend worden, d.i. zonder onderscheid te maken tussen data komende van verschillende additiefinmengingen. Voor cadmium, koper en lood worden zodoende vrij grote Pearson correlatiecoëfficiënten

bekomen (0,912; 0,987; 0,840). Zink echter geeft slechts aanleiding tot een coëfficiënt van 0,581. De R^2 waarde, van de regressierechte gefit voor de gehele dataset is 0,952.
Omwille van de hoge correlatiecoëfficiënt kan de concentratie in calciumnitraatextracten voorspeld worden uitgaande van de waterextracten.

Omwille van het pH-verhogend effect van cycloonas wordt, in vergelijking met de staalgritbodem, een kleinere metaalhoeveelheid in water en calciumnitraatextracten van de controlebodem teruggevonden. Een uitzondering hierop wordt gevormd door cadmium. Ondanks de sterk lagere pH van de staalgritextracten (t.o.v. de cycloonasextracten) is de immobilisatie door staalgrit robuust genoeg zodat slechts evenveel uitgeloogd wordt. Dit bevestigt de resultaten van de additiefexperimenten waarbij de bindingssterkte tussen cadmium/staalgrit enerzijds en cadmium/cycloonas anderzijds werd onderzocht (zie §8.1.2).

8.2.3 Correlaties tussen metalen in calciumnitraat-extracten

Er wordt nagegaan in hoeverre de concentratie van het ene element voorspelbaar is uitgaande van het andere element. Volgende modellen dienen vermeld te worden:

Zn-Cd:	controlebodem: log Zn = 1,84 + 1,46 log Cd	R^2 = 0,987
	staalgritbodem: log Zn = 1,74 + 1,51 log Cd	R^2 = 0,926
	gecombineerde bodem: log Zn = 1,86 + 1,30 log Cd	R^2 = 0,953
Zn-Cu	controlebodem: log Zn = 0,87 + 1,70 log Cu	R^2 = 0,978
	gecombineerde bodem: log Zn = 2,96 + 0,51 log Cu	R^2 = 0,529
Zn-Pb	controlebodem: log Zn = 1,09 + 1,89 log Pb	R^2 = 0,974
	gecombineerde bodem: log Zn = 3,08 + 0,45 log Pb	R^2 = 0,608
Cd-Cu	controlebodem: log Cd = -0,64 + 1,15 log Cu	R^2 = 0,959
	cycloonasbodem: log Cd = 0,72 + 0,78 log Cu	R^2 = 0,963
	staalgritbodem: log Cd = 0,68 + 0,45 log Cu	R^2 = 0,448
Cd-Pb	controlebodem: log Cd = -0,50 + 1,28 log Pb	R^2 = 0,966
	cycloonasbodem: log Cd = 0,63 + 0,82 log Pb	R^2 = 0,919
	gecombineerde bodem: log Cd = 0,95 + 0,36 log Pb	R^2 = 0,663
Cu-Pb	controlebodem: log Cu = 0,15 + 1,10 log Pb	R^2 = 0,973
	cycloonasbodem: log Cu = -0,10 + 1,01 log Pb	R^2 = 0,870
	staalgritbodem: log Cu = 0,52 + 0,81 log Pb	R^2 = 0,794

Algemeen gezien worden er vrij veel correlaties teruggevonden, zeker voor de controlebodem waar correlaties tussen Zn-Cd-Cu-Pb kunnen aangetoond worden. Arseen (enkel in extracten van blanco controlebodem detecteerbaar) vertoont geen samenhang met enig ander element wat in overeenkomst is met de waterextracten.

Opnieuw worden de data van zowel de waterige als calciumnitraatextractie tesamen genomen om een grotere datamatrix te verkrijgen. In tegenstelling tot Zn-Cd bij de additiefexperimenten zijn de data van calciumnitraat- en waterextracten niet op één rechte gelegen, de invloed van Ca^{2+} op de bodems vermengd met additieven is niet voor beide elementen even groot.
In figuur 8.7 worden de cadmium- en koperconcentraties in zowel calciumnitraat- als waterextracten van controlebodem t.o.v. elkaar geplot.

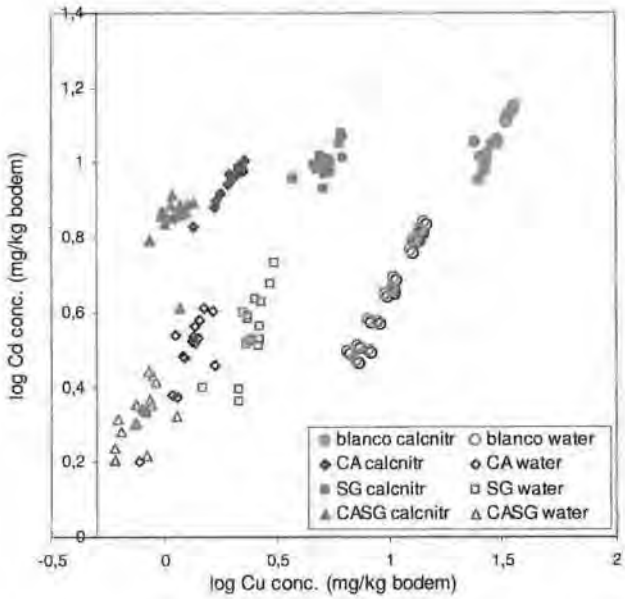


Fig 8.7: Concentratie aan Cd en Cu (mg/kg) in calciumnitraat- en waterextracten van blanco controlebodem en controlebodem vermengd met resp. cycloonas (CA), staalgrit (SG) en combinatie van beide additieven (CASG).

8.2.4 De variabelen pH en geleidbaarheid

Er is enkel een verband van de metaalconcentraties met de pH zichtbaar voor de blanco controlebodem, en dit voor alle elementen behalve arseen welke zich in

het beperkte pH-gebied onafhankelijk van de pH gedraagt. Kleine R^2 waarden worden bekomen, waarschijnlijk onder invloed van de kleine steekproef, maar de hellingen van de rechten zijn gelijklopend.

De concentraties aan metaalionen in cycloonas- en cycloonas/staalgritbodem echter, blijken in het korte pH-interval niet afhankelijk te zijn van de pH.
Wat de geleidbaarheid betreft kunnen er meerdere correlaties aangetoond worden:

Zn	controlebodem: log Zn = -2,89 + 0,34 κ	R^2 = 0,878
Cd	controlebodem: log Cd = -3,20 + 0,23 κ	R^2 = 0,875
	cycloonasbodem: log Cd = -2,83 + 0,20 κ	R^2 = 0,801
Cu	controlebodem: log Cu = -2,27 + 0,20 κ	R^2 = 0,754
	cycloonas: log Cu = -4,36 + 0,25 κ	R^2 = 0,764
Pb	controlebodem: log Pb = -2,11 + 0,18 κ	R^2 = 0,764
	cycloonasbodem: log Pb = -4,00 + 0,24 κ	R^2 = 0,795

8.2.5 Tijdsafhankelijkheid

Om een inschatting te krijgen van de immobilisatie op lange termijn wordt (in duplo) een sequentiële extractie met $Ca(NO_3)_2$ uitgevoerd op de blanco en ingemengde controlebodem. Hiertoe worden op bepaalde tijdstippen (1, 3, 6, 14, 21 en 81 dagen) extracties van de bodems uitgevoerd. In de tussentijd blijft de bodem in contact met vloeistof zodat een versnelde tijdsimulatie kan plaatsvinden. Hiermee wordt een inschatting verkregen betreffende de reversibiliteit van de binding.

Voor de niet ingemengde bodem (blanco controlebodem) wordt na 81 dagen zo goed als de totale hoeveelheid zink en cadmium uitgeloogd. Arseen, koper en lood worden in veel mindere mate uitgeloogd. Uiteindelijk is er slechts 25% As, 18% Cu en 10% Pb van de totale hoeveelheid uitgeloogd.

In tegenstelling hiermee wordt bij de staalgrit- en cycloonasbodem uiteindelijk slechts een 75% van het totaal aanwezige cadmium uitgeloogd. Voor zink is dit 45% en voor lood en koper wordt slechts 5% van de totale hoeveelheid uitgeloogd. Het voornaamste verschil tussen beide additieven wordt duidelijk bij arseen: de staalgritbodem immobiliseert het arseen, de cycloonasbodem daarentegen, laat toe dat 10% van de totale hoeveelheid wordt uitgeloogd. Ook de cycloonas/staalgritbodem immobiliseert de arseen volledig. Een 2,5% koper en lood wordt uitgeloogd alsook 50% cadmium en 35% zink.

In tegenstelling tot de andere targetelementen is arseen bij de bodem-pH aanwezig als anion. Daar het immobiliserend vermogen van cycloonas ten dele steunt op een pH-verhoging zal de immobilisatie van arseen door cycloonas minder effectief zijn. Immers, de pH-verhoging induceert een groter aantal negatieve reactieve ladingsplaatsen op het additief en de bodem wat de immobilisatie van kationen maar niet voor anionen begunstigt. Ook is omwille van de hogere pH de oplosbaarheid van Zn-, Cd-, Cu- en Pb-ionen kleiner, wat echter niet geldt voor arseen.
Tenslotte kunnen op basis van bovenstaande gegevens de targetelementen wat betreft hun uitloogbaarheid (reversibiliteit van de immobilisatie) in twee groepen ingedeeld worden. Zink en cadmium zijn vrij gemakkelijk uit te logen, ze zijn relatief zwak gebonden in vergelijking met de andere targetelementen.

8.3 Maatheidebodem

8.3.1 Resultaten

Wat de gemiddelde pH-waarden betreft zijn de calciumnitraatextracten van de, al dan niet ingemengde Maatheidebodem te differentiëren in twee groepen. Enerzijds een groep gevormd door de blanco- en staalgritbodem met een gemiddelde pH van resp. 4,8 ± 0,3 en 4,7 ± 0,3. De pH-waarden van bodems waar cycloonas (met of zonder staalgrit) aan toegevoegd werd vormen de andere groep. Voor cycloonasbodem werd een gemiddelde waarde van 6,76 ± 0,06 genoteerd, voor de cycloonas/staalgritbodem is dit 6,8 ± 0,1.

Tabel 8.6: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in calciumnitraatextracten van blanco Maatheidebodem, bodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd. Per staaltype wordt een gemiddelde gemaakt over 16 replica's.

Maatheide	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (mg/kg)	416 ± 25	9,6 ± 0,7	235 ± 21	14 ± 1
Cd (mg/kg)	6,1 ± 0,2	0,50 ± 0,02	3,7 ± 0,2	0,33 ± 0,02
Cu (mg/kg)	5,7 ± 0,1	0,32 ± 0,06	3,5 ± 0,5	0,44 ± 0,09
Pb (mg/kg)	6 ± 1	<0,5*	3,0 ± 0,7	<0,5*
As (mg/kg)	<0,5*	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	4 ± 2	0,101 ± 0,007	2,7 ± 0,2	0,16 ± 0,02
Cd (%)	18,6 ± 0,6	1,70 ± 0,08	12,5 ± 0,6	1,02 ± 0,07
Cu (%)	0,56 ± 0,01	0,034 ± 0,008	0,35 ± 0,05	0,05 ± 0,01
Pb (%)	0,45 ± 0,07	<0,04*	0,22 ± 0,05	<0,04*
As (%)	<0,4*	<0,4*	<0,4*	<0,4*

**= waarde berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling.*

In tegenstelling tot de waterextracten (tabel 7.9.) wordt er ook **cadmium** teruggevonden in calciumnitraatextracten (tabel 8.6) van additief-ingemengde bodems. De teruggevonden hoeveelheid is zelfs zo groot dat cadmium instaat voor de grootste procentuele uitgeloogde fractie. De cadmiumadsorptie wordt sterk beïnvloed door het voorkomen van competitieve kationen zoals divalent Ca en Zn. Deze kationen concurreren met Cd^{2+} voor de sorptieplaatsen in bodems en kunnen aldus cadmium desorberen van de bodem (Santillan-Medrano 1975), wat gestaafd wordt door de bekomen experimentele resultaten.

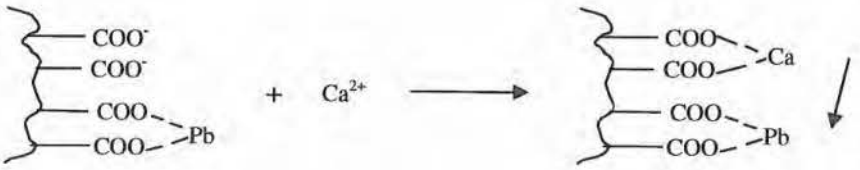
In vergelijking met de controlebodem, waar evenveel uitgeloogd werd vertrekkende van de cycloonas- en staalgritbodem, wordt uitgaande van de

cycloonas/Maatheidebodem weinig teruggevonden (1,70%). Het effect van het staalgrit is minder spectaculair. Hier wordt, onder invloed van de bijkomende immobiliserende capaciteit van staalgrit, in vergelijking met de blanco bodem, één derde minder cadmium teruggevonden in de extracten. Het gecombineerde additief geeft aanleiding tot slechts 1,02% Cd in het extract, de laagste waarde.

Wat **zink** betreft lijkt het cycloonas-additief als beste uit de test te komen daar er slechts 0,1% zink in het extract gevonden wordt. Het gecombineerde additief geeft aanleiding tot een iets hogere fractie (0,16%). Zoals te verwachten wordt er uitgaande van de blanco bodem het meeste zink geëxtraheerd: 4%. De extracten van staalgritbodem bevatten gemiddeld 2,7% zink van de totale beschikbare hoeveelheid.
In vergelijking met de drie andere targetelementen zijn zowel zink als cadmium meer uitloogbaar.

Arseen blijkt zeer slecht uitloogbaar te zijn. Net zoals voor de waterige extracten wordt geen arseen gedetecteerd. Bij de blanco controlebodem werd tijdens de water- en calciumnitraatextractie nagenoeg evenveel uitgeloogd. Vermits de blanco Maatheidebodem geen aanleiding geeft tot arseen in de extracten is alle uitloogbare arseen o.i.v. de tijd en opeenvolgende weersomstandigheden uitgespoeld en/of is de binding tussen de bodem en arseen zeer sterk.

Lood komt na extractie met water enkel voor in extracten van blanco en staalgrit-ingemengde controlebodem. Dit blijft ook gelden voor de calciumnitraatextractie. Uitgaande van de blanco bodem wordt 0,45% uitgeloogd, toevoeging van staalgrit reduceert de uitgeloogde fractie tot 0,22%. De gemiddelde pH van de calciumnitraatextracten van staalgritbodem is twee eenheden lager dan de pH van de overeenkomende waterextracten. Indien ook nog het effect van Ca^{2+} in acht wordt genomen wordt er een significant grotere fractie aan lood verwacht in vergelijking met de waterextracten. Deze verwachting wordt niet ingelost, er wordt slechts een beperkte hoeveelheid lood meer uitgeloogd met de calciumnitraatoplossing ten opzichte van de waterige extracten.
Het is mogelijk dat het verdunde zout minder metaalionen extraheert dan water, daar de verdunde calciumoplossing aanleiding geeft tot flocculatie van opgelost organische materie zodat metalen kunnen neerslaan (zie onderstaande reactie).



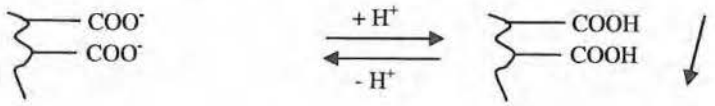
Opgelost loodcomplex (door afstoting van gelijke ladingen neemt de organische materie een opgeloste colloïdale structuur aan)

Neergeslagen loodcomplex (door neutralisatie van de ladingen kan het colloïd zich oprollen een neerslaan)

Hier wordt vooral gedacht aan **koper** en **lood** omwille van hun affiniteit met opgelost organische stof.

Aan de andere kant kan, door het voorkomen van kationen in de oplossing, competitie optreden waardoor adsorptie van de targetelementen gereduceerd wordt. De aanwezigheid van Ca^{2+} ionen leidt zodoende tot tegengestelde effecten.

Ook de invloed van een pH-stijging op de organische materie (en dus koper- en loodconcentraties) kan een tegengesteld effect opleveren. Immers alhoewel onder invloed van een pH-stijging de oplosbaarheid van de meeste metaalionen daalt kan toch een verhoging van de opgeloste metaalconcentratie bekomen worden. De hoeveelheid aan opgeloste organische stof stijgt immers:



door afstoting van gelijke ladingen neemt de organische materie een opgeloste colloïdale structuur aan (mogelijkheid tot metaalimmobilisatie)

door neutralisatie van de ladingen kan het colloïd zich oprollen een neerslaan (geen metaalimmobilisatie)

Bovendien kan de opgeloste organische stof de reactieve adsorptie plaatsen op het mineraal desactiveren wat een reductie van de metaal adsorptie tot gevolg heeft.
Ook kunnen organische liganden sorberen op de minerale fase waarbij nieuwe sorptieplaatsen gecreëerd worden met metaalretentie tot gevolg:

SOH + L^- + Pb^{2+}(aq) = **S**LPb^{2+} + OH^- L^- = organisch ligand

De complexiteit van de interacties wordt hierdoor duidelijk. (Sauvé, 1999).

Uitgaande van de staalgritbodem wordt er minder **koper** geëxtraheerd (0,35%) in vergelijking met de blancobodem (0,56%). Het inmengen van cycloonas i.p.v. staalgrit geeft aanleiding tot een 10 keer kleinere koperhoeveelheid in het extract d.i. 0,034%. Ook al bezit het gecombineerde additief het grootste immobiliserend vermogen m.b.t. koper, toch wordt er nog koper aangetroffen in het calciumnitraatextract (d.i. in overeenstemming met de resultaten van de controlebodem).

Algemeen kan gesteld worden dat de uitloogbare fractie van de cycloonas- en cycloonas/staalgritbodem kleiner dan 2% is.

Voor alle bodems geldt procentueel gezien voor de uitgeloogde fractie: Cd>Zn>Cu>Pb. Uit de 'aqua regia' ontsluitingen van de 'metaalbeladen' additieven is gebleken dat cadmium van alle elementen het minst gesorbeerd wordt door de additieven. Tesamen met het feit dat cadmium van alle targetelementen het meeste uitgeloogd wordt, leidt dit tot de conclusie dat de additieven een lagere immobilisatie-efficiëntie hebben voor cadmium dan voor de overige targetelementen.

8.3.2 Vergelijking met de waterextracten

In figuur 8.8 worden de concentraties bekomen na de twee types van extractie, t.o.v. elkaar geplot. In tegenstelling tot voorgaande figuren zijn er hier, per bodemtype, visueel geen trends aanwezig, hetgeen statistisch bevestigd wordt door de lage en/of niet significante correlatie coëfficiënten.

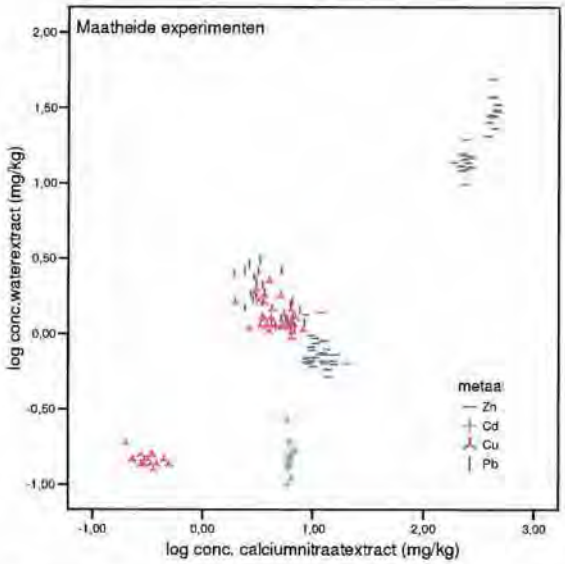


Fig 8.8: Vergelijking van concentratie aan metaalionen (mg/kg bodem) in waterextracten met deze van de calciumnitraatextracten. Voor Cd kunnen enkel de data van de blancobodem weergegeven worden.

8.3.3 Correlaties tussen metalen in extracten

Er kunnen slechts enkele correlaties tussen de metaalconcentraties onderling aangetoond worden:

Zn-Cd:	blancobodem: log Zn = 1,76 + 1,09 log Cd	R^2 = 0,678
	staalgritbodem: log Zn = 1,48 + 1,56 log Cd	R^2 = 0,700
	gecombineerde bodem: log Zn = 2,08 + 1,92 log Cd	R^2 = 0,715
Cu-Pb:	blancobodem: log Cu = -0,13 + 1,13 log Pb	R^2 = 0,977
	staalgritbodem: log Cu = 0,09 + 0,94 log Pb	R^2 = 0,913

Koper blijkt met lood te correleren en zink met cadmium. In tegenstelling met de controlebodem is er voor de blanco Maatheidebodem geen correlatie tussen beide groeperingen van metalen. Ook voor de waterextractie van de blanco Maatheidebodem bleek dit zo te zijn. Een hogere concentratie aan zink in het extract van een bepaald staal blijkt dus niet noodzakelijk overeen te komen met een hogere concentratie aan lood of koper. Dit duidt erop dat lood en koper via een sterkere binding en/of via een ander mechanisme geïmmobiliseerd wordt.

8.3.4 De variabelen pH en geleidbaarheid

In tegenstelling tot de twee voorgaande deelexperimenten blijken er geen of slechts zeer lage correlaties te zijn tussen enerzijds de gemeten elementconcentraties en anderzijds de pH of geleidbaarheid. Dit is ook het geval bij de waterige extractie van de Maatheidebodem.

8.4 Besluit calciumnitraatextracten

Het immobiliserend vermogen van de additieven blijkt voor beide bodems en voor alle additieven efficiënt genoeg te zijn om de gemakkelijk uitwisselbare fractie (de mobiele fractie) te reduceren. Globaal gezien zijn de optredende trends vergelijkbaar met die van de waterige extractie alhoewel het competitief effect van calcium, invloed heeft op de extractie. Hierbij vormt arseen, wat aanwezig als een (oxy)anion een uitzondering.

Additiefexperimenten

Indien extracties uitgevoerd worden met een vloeistof waar een hoge concentratie aan calcium (of een ander kation) aanwezig is, kan Ca^{2+} in competitie treden met de geadsorbeerde metaal(kat)ionen. De concurrentie tussen de metaalionen en calciumionen voor de beschikbare bindingsplaatsen is niet voor alle elementen evengroot, wat zijn invloed kan hebben op de procentuele uitgeloogde fractie.

Cadmium is in hoge mate onderhevig aan het compititieve effect van calcium zodat Cd^{2+} vrijgesteld wordt in de oplossing (Escrig et al., 1998). Het voorkomen van aardalkalimetalen heeft echter in mindere mate een effect op de adsorptie van cadmium op amorfe ijzer(hydr)oxiden (Davis 1980). Inderdaad kan door statistische evaluatie van de data, komende van de additiefexperimenten, bewezen worden dat de binding Cd-staalgrit robuuster is dan de binding Cd-cycloonas (§ 8.1.2): er kan geen rechtlijnig verband (onafhankelijk van het additieftype) vastgesteld worden tussen de cadmiumconcentratie in extract en de beginconcentratie. Er blijft onafhankelijk van het gebruikte additieftype, een constante zinkfractie gesorbeerd aan het additief. Voor cadmium geldt dit niet; de invloed van Ca^{2+}-ionen op staalgrit en cycloonas is verschillend.
Voor zink kan er wel een rechtlijnig verband tussen de concentratie in het extract en de beginconcentratie vastgesteld worden (Ongeacht het gebruikte additief). Alhoewel voor beide targetelementen eenzelfde immobilisatiemechanisme blijkt op te treden (correlatie tussen beide elementen) zijn er toch duidelijk verschillen tussen beide. Dankzij de statistische evaluatie kan dit verschillend gedrag aangetoond worden.

Het immobiliserend vermogen van 5% cycloonas wordt verondersteld groter te zijn dan dit van 1% staalgrit maar de additiefresultaten lijken dit tegen te spreken. Indien er, zoals bij de calciumnitraatextractie, geen groot verschil is in pH-waarde tussen de additiefgroepen, blijkt staalgrit een betere immobilisator te

zijn (tabel 8.1). Inmengen van staalgrit in combinatie met kalk kan zodoende even effectief zijn m.b.t. de uitloging met calciumnitraat.
Wat betreft de immobilisatie-efficiëntie echter, de parameter die rekening houdt met zowel de initiële sorptie als de robuustheid na calciumnitraatextractie, kan een besluit getrokken worden in overeenkomst met de waterextracten: het gecombineerde additief bezit de grootste immobilisatie-efficiëntie (tabel 8.2). Dit met uitzondering voor koper waarbij, door de hoge initiële sorptie, cycloonas de grootste immobilisatie-efficiëntie bezit.

Bodemexperimenten

Het calciumeffect (voor de Maatheide bodem is er ook een pH-effect) verklaart waarom er een grotere fractie aan cadmium en zink aanwezig is in de calciumnitraatextracten van de controle- en Maatheidebodem in vergelijking met de overeenkomende waterextracten.
De uitgeloogde procentuele hoeveelheid cadmium is steeds groter dan de procentuele hoeveelheid aan zink. De robuustheid van de zink immobilisatie is groter dan deze van cadmium.

De koper- en loodconcentraties in de calciumnitraatextracten zijn slechts in beperkte mate verhoogd t.o.v. de waterextracten, wat toegeschreven kan worden aan de flocculatie van opgeloste organische materie, o.i.v. calciumnitraat, met neerslagvorming van koper en lood tot gevolg.
Een soortgelijk fenomeen werd waargenomen bij de waterextracten van staalgritcontrolebodem en staalgritMaatheidebodem. Hier wordt, niettegenstaande het feit dat de targetelementen verondersteld worden sterker gebonden te zijn in Maatheidebodem, in extracten met een hogere pH (staalgritMaatheidebodem pH=6,9) een beperkte (maar statistisch significante) hoeveelheid lood meer teruggevonden dan in de extracten met een lagere pH (staalgritcontrolebodem pH=5). Dit werd toegeschreven aan een verschil in speciatie van lood (Pb^{2+} versus $Pb(OH)^{+}$) wat het verschil in sorptie door staalgrit verklaart.
Er kan gesteld worden dat voor lood naast de speciatie van het element ook het gedrag van opgeloste organische materie de immobilisatie bepaalt.

Uitgaande van de blanco controlebodem wordt een vergelijkbare arseenfractie uitgeloogd door beide extractiemedia (water en calciumnitraat). Het toevoegen van As_2O_5 leidt dus tot een grote fractie aan sterk gesorbeerd arseen (meer dan 90%) welke niet vrijgesteld kan worden door Ca^{2+} en de verandering in ionensterkte.
In extracten van Maatheidebodem (al dan niet ingemengd met additieven) en 'metaalbeladen' additieven wordt helemaal geen arseen aangetroffen.

Zoals duidelijk wordt uit het Pourbaix diagram van arseen (figuur 2.10) blijkt arseen voor te komen onder de vorm van (oxy)anionen wat het verschil in gedrag t.o.v. de overige targetelementen verklaart. Er worden sterke 'inner-sfeer' complexen gevormd met ijzeroxiden (Lombi et al., 1999). Ook 'inner-sfeer' complexen met silanolgroepen van de silicabladen treden op. De immobilisatie verloopt m.b.v een liganduitwisselingsmechanisme.

Het irreversibele karakter van de arseenbinding wordt bevestigd tijdens de sequentiële experimenten. Hier wordt uitgaande van sequentiële extracties inzicht verworven in de totale extraheerbare fractie na een langere periode, d.i. de robuustheid van de binding. Inderdaad is de binding met arseen (net zoals de koper- en loodbinding) robuuster dan de zink- en cadmiumbinding. Het inmengen van cycloonas of staalgrit heeft een duidelijk effect op de retentie van metaalionen. Opvallend hierbij is het verschil tussen beide additieven met betrekking tot arseen waar cycloonas slechter scoort dan staalgrit.
Het gecombineerde additief weerhoudt arseen en blijkt aanvullend een nog betere immobilisatie te vertonen voor de overige elementen in vergelijking met de staalgrit- en cycloonasbodem.
De statistische evaluatie bevestigt de conclusie omtrent het verschil in immobilisatiemechanisme van arseen t.o.v. de overige targetelementen. Immers er kan geen verband aangetoond worden tussen de arseenconcentratie in calciumnitraatextracten en de concentraties van de overige targetelementen. Ook kan er geen verband vastgesteld worden met de pH, de arseen immobilisatie is, zoals verwacht, in veel mindere mate pH gestuurd.

Voor de controlebodem kunnen net zoals voor de 'metaalbeladen' additieven een groot aantal correlaties tussen de elementen (uitz. arseen) vastgesteld worden. Er wordt hier gedacht aan een voornamelijk niet-specifiek immobilisatiemechanisme.
Voor de Maatheidebodem daarentegen wordt enkel een verband opgemerkt tussen zink en cadmium enerzijds en koper en lood anderzijds. Voor de Maatheidebodem geldt dat de gemakkelijk uitloogbare fractie (niet-specifiek gebonden elementen) o.i.v. regenval verwijderd zijn. De overgebleven hoeveelheid kan op basis van zijn immobilisatiemechanisme ingedeeld worden in twee groepen (Zn-Cd versus Cu-Pb). Waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan de affiniteit van van koper en lood voor opgeloste organische stoffen.

9 Bespreking van de immobilisatie aan de hand van een zuurbehandeling en een EDTA-extractie

In navolging van de extractie met water en calciumnitraat kan ook een zure extractie uitgevoerd worden
In vergelijking met de water- en calciumnitraatextracten wordt verwacht dat een hogere fractie aan metaalionen uitloogd wordt tijdens de zure extractie. Onder invloed van het zuur wordt bovenop het gedeelte dat ook door calciumnitraat kan uitgeloogd worden, nog een bijkomende hoeveelheid uitgeloogd. Deze hoeveelheid, afkomstig van het heroplossen van metaalneerslagen zoals carbonaten, is pH-afhankelijk. Verder zal door de pH-val de toegang tot bepaalde reactieve plaatsen op de bodempartikels teniet gedaan worden met metaalmobilisatie tot gevolg.
Volgens Tipping 2003, geven HNO_3 en EDTA-extracties een maat voor het geochemische-actieve element. Dit is de hoeveelheid van het element, dat in interactie treedt met dat deel van de bodem wat de bodemwaterconcentraties controleert.

Er wordt geopteerd voor HNO_3 als extractiemiddel daar hierbij geen bijkomende metaalmobilisatie optreedt o.a. door complexerende eigenschappen van het zuur.
Bij het uitvoeren van te zure extracties met een nagenoeg totale mobilisatie van de elementen tot gevolg, wordt geen bijkomende informatie verschaft betreffende hun verschil in sensitiviteit t.o.v. de zure behandeling. Daartoe wordt de extractie van de behandelde ('metaalbeladen') additieven uitgevoerd met een eerder verdunde oplossing van 0,01M HNO_3 (zie schema 4 in bijlage).

In tegenstelling hiermee wordt voor de Maatheidebodem toch een hogere concentratie aan zuur gebruikt m.n. 0,5M HNO_3 (zie schema 7 in bijlage). Er wordt immers verwacht dat de licht zure behandeling (0,01M HNO_3) geen grote invloed heeft op de 'metaal-bodempartikel' binding. Het geringe effect van de licht zure behandeling op de Maatheidebodem is toe te schrijven aan de buffercapaciteit van de bodem en de relatief robuuste immobilisatie van de elementen door de bodem. Het robuuste bindingskarakter van de Maatheidebodem (in vergelijking met de additiefexperimenten) is op zijn beurt toe te schrijven aan accumulatie van de contaminatie over een lange tijdsperiode enerzijds en uitspoeling van de minder robuust gebonden fractie anderzijds. Toch wordt, om een vergelijking mogelijk te maken, een licht zure extractie van de Maatheidebodem uitgevoerd. Dit experiment wordt daarom

slechts in duplo uitgevoerd met als gevolg dat een statistische evaluatie onmogelijk wordt.
In analogie wordt daarom ook op de al dan niet ingemengde controlebodem een licht zure extractie (0,01M HNO_3) in duplo uitgevoerd.

Aanvullend wordt een EDTA-extractie uitgevoerd uitgaande van de behandelde additieven en de al dan niet ingemengde controle- en Maatheidebodem (zie schema 3 stap D in bijlage).
Er wordt verondersteld dat extracties uitgevoerd met EDTA, een fractie oplevert, bestaande uit uitwisselbare en organisch gebonden metalen (Norvell 1984, Trierweiler en Lindsay 1969). Ook oplossen van metaalprecipitaten kan optreden (Schalscha et al. 1982). Een groot scala aan producten met diverse concentraties wordt aangewend ter bepaling van de mobiliseerbare fractie (Kim et al 2003, Norvell 1984, Adiloglu 2003, Sinaj et al 1999, Mench et al 1993, Hlavay et al 2004). Koeckritz et al, gebruikt een 0,025M NH_4-EDTA pH=4,6 oplossing voor de éénstapsextractie van bodem ter vervanging van de sequentiële extractie om de mobiliseerbare metaalfractie te bekomen. Deze eenvoudige éénstaps-EDTA-extractie kan gebruikt worden om het risico van een metaalgecontamineerde bodem op zijn omgeving in te schatten. De achtergebleven metaalionen worden niet verondersteld vrij te komen onder natuurlijke verweringscondities. Deze fractie vormt dan ook geen potentieel risico voor het ecosysteem. Ook het voorspellen van de immobilisatiecapaciteit van additieven wordt hierdoor mogelijk.

9.1 Additieven

9.1.1 Zuurextractie van 'metaalbeladen' additieven

Na schudden van 'metaalbeladen' additieven met HNO_3 0,01M blijken de drie groepen een verschillende gemiddelde pH-waarde aan te nemen. Cycloonas vertoont ondanks het zure milieu nog een lichte bufferende werking zodat de extracten een gemiddelde pH bezitten van 5,4. De pH van het gecombineerd additief ligt een halve pH-eenheid lager (4,9). Staalgrit tenslotte bezit een gemiddelde pH van 4,23. De gemiddelde gemeten elementconcentraties na extractie worden weergegeven in tabel 9.1. Omwille van de lagere pH, in vergelijking met de water- en calciumnitraatextracten, wordt een grotere gemobiliseerde fractie verwacht.

Tabel 9.1: Gemiddelde hoeveelheid Zn, Cd, Cu, Pb en As in zure extracten van 'metaalbeladen' staalgrit, cycloonas en cycloonas/staalgrit uitgedrukt in enerzijds g/kg additief en anderzijds procent tenopzichte van de totale hoeveelheid (ontsluitingen). Extractie in 16-voud uitgevoerd met 0,01 M HNO_3.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg additief)	22,2 ± 0,8	45 ± 10	22 ± 3
Cd (g/kg additief)	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,02
Cu (g/kg additief)	4,4 ± 0,3	0,2 – 4,2#	0,02 – 0,4#
Pb (g/kg additief)	0,8 ± 0,1	5 ± 3	0,3 ± 0,2
As (g/kg additief)	0,005 ± 0,001	<0,005*	<0,0008*
Zn (%)	82 ± 3	58 ± 13	63 ± 8
Cd (%)	85 ± 8	67 ± 8	82 ± 12
Cu (%)	62 ± 4	1 – 20#	0,5 – 11#
Pb (%)	9 ± 2	15 ± 9	3 ± 2
As (%)	0,8 ± 0,2	<0,3*	<0,2*
pH	5,4 ± 0,1	4,23 ± 0,04	4,9 ± 0,1

** = waarde berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling. De bepaling van arseen gebeurde m.b.v. AAS (hydridesysteem, DL = 5 ppb).*

 # = Omwille van het grote concentratieverschil tussen de replica's wordt een concentratie- of percentagebereik gegeven en geen gemiddelde waarde met een standaarddeviatie.

Extractie met zuur leidt, zoals verwacht, in alle gevallen tot een verhoging van de uitgeloogde hoeveelheid aan Zn, Cd, Cu en Pb in vergelijking met calciumnitraatextracten. Ook voor **arseen** wordt dit in geval van cycloonas opgemerkt. De binding van arseen met staalgrit en het gecombineerde additief blijkt zodanig robuust te zijn dat het geïmmobiliseerd blijft; de licht zure omstandigheden hebben er geen impact op.

Zoals bij de water- en calciumnitraatextractie is de procentuele immobilisatie van arseen zeer klein in vergelijking met de overige targetelementen.

Tijdens voorgaande additiefexperimenten (water- en calciumnitraat-extractie) werd procentueel het meeste cadmium uitgeloogd. Na zure extractie echter blijkt de procentueel uitgeloogde **zink**fractie deze van cadmium te benaderen. In vergelijking met cadmium wordt een hoger percentage aan zink geïmmobiliseerd onder de vorm van carbonaten. Beide elementen blijken zoals steeds, in vergelijking met de andere targetelementen, zeer goed uitloogbaar te zijn.
Onder invloed van het zuureffect is het immobiliserend vermogen van cycloonas met betrekking tot zink zeer sterk verminderd. Bij voorgaande extracties werd immers maximaal 9% uitgeloogd.
Ondanks de hogere pH van de cycloonasextracten, t.o.v. de overige additiefextracten, wordt een zeer hoge uitloogbaarheid waargenomen m.n. 82% van de totale zinkhoeveelheid wordt teruggevonden in het extract. In het pH-gebied van het experiment, blijkt staalgrit het beste alternatief te zijn daar er slechts 58% zink uitgeloogd wordt.
Met uitzondering van lood geeft cycloonas overigens voor alle elementen het slechtste resultaat wat betreft de retentiecapaciteit van de additieven. Het pH-effect blijkt een grote invloed te hebben op de retentiecapaciteit van cycloonas. Dit ondersteunt de stelling dat de werking van cycloonas voornamelijk gebaseerd is op een pH-verandering.

Indien de procentueel uitgeloogde **cadmium**hoeveelheid na zure extractie vergeleken wordt met deze van voorgaande extracten, wordt slechts een matige verhoging waargenomen. Al wordt er procentueel veel uitgeloogd bij zure extractie, toch is de carbonaatgebonden hoeveelheid cadmium relatief klein vermits uitgaande van de water- en calciumnitraatextracten al vastgesteld werd dat er een grote hoeveelheid cadmium gebonden is m.b.v. 'outer-sfeer' complexen. Staalgrit blijkt, net zoals voor zink, het beste additief te zijn.

De hoge immobilisatie-efficiëntie van cycloonas t.o.v. **koper** (water- en calciumnitraatextracten) kan toegeschreven worden aan de vorming van kopercarbonato-complexen. Immers, na zure extractie blijkt een grote fractie (62%) oplosbaar te zijn. Voor het gecombineerde additief werden deze complexen niet gevormd zodat ook geen verhoogde koperhoeveelheid teruggevonden wordt in de zure extracten.

In tegenstelling tot alle andere targetelementen blijkt cycloonas voor **lood** wel een waardevol additief te zijn m.b.t. de zure behandeling. Waar voor de overige elementen de immobilisatie met behulp van cycloonas voornamelijk pH gerelateerd blijkt te zijn, is er voor lood spraken van een robuuste binding.

De immobilisatie-efficiëntie van een additief wordt niet enkel bepaald door de initiële gesorbeerde hoeveelheid (de capaciteit), maar ook door de hoeveelheid die uitgeloogd wordt (de robuustheid van de sorptie). Zodoende kan, na uitvoeren van de zuurextractie, de immobilisatiecapaciteit van het additief gedefinieerd worden als de totaal (initieel) gesorbeerde metaalionen, verminderd met de hoeveelheid uitgeloogd na extractie met 0,01M HNO_3.

$$\text{efficiëntie}_{\text{na zuurextractie}} = \text{conc.}_{\text{totaal gesorbeerd}} - \text{conc.}_{\text{uitgeloogd o.i.v. zuur}} \qquad (3)$$

Er wordt berekend hoeveel procent van de metaalion/bodemwater-oplossing gesorbeerd blijft, dus met inachtname van de fractie, uitgeloogd bij de zure extractie. Dit levert volgende tabel 9.2 op.

Tabel 9.2: Immobilisatie-efficiëntie: procentuele hoeveelheid aan targetelementen weerhouden uit de 'metaalbeladen' oplossing door de additieven na inachtname van de hoeveelheid uitgeloogd door extractie met 0,01M HNO_3.

	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (%)	6 ± 2	8 ± 4	20 ± 9
Cd (%)	4 ± 4	3 ± 2	6 ± 5
Cu (%)	30 ± 7	42 ± 7	48 ± 20
Pb (%)	59 ± 7	37 ± 9	77 ± 11
As (%)	62 ± 5	36 ± 8	65 ± 6

Uit bovenstaande tabel blijkt dat nagenoeg de totale hoeveelheid cadmium gemobiliseerd is. Ook voor zink blijft er uiteindelijk weinig gesorbeerd. Al kan gesteld dat de combinatie van de twee additieven toch voordelig is, wat overigens ook geldt voor de andere targetelementen.
Uitgaande van de zure extracten is gebleken dat cycloonas, in vergelijking met staalgrit, een minder robuuste binding aangaat met arseen. Toch blijkt de immobilisatie-efficiëntie (zie vergelijking 3) van cycloonas (t.o.v. arseen) na zure extractie groter te zijn dan deze van staalgrit.

Tenslotte wordt in figuur 9.1 per additieftype een vergelijking gemaakt van de gesorbeerde hoeveelheid vóór (code 1) en na (code 4) de extractie met zuur. Daartoe wordt voor elk element berekend hoe groot zijn concentratie is ten opzichte van de totale gesorbeerde hoeveelheid (sommatie van alle elementen).

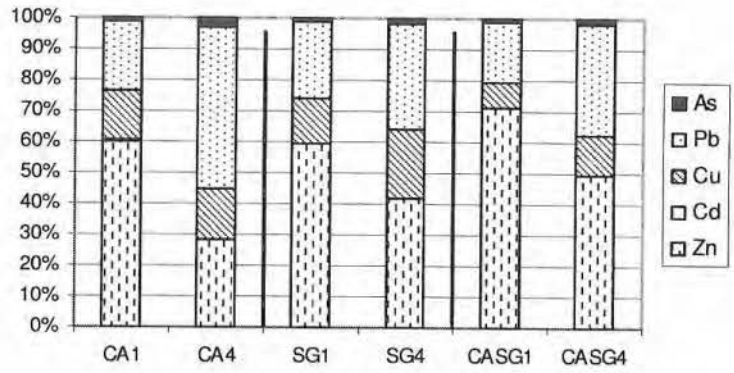


Fig 9.1: Procentuele elementverhouding per additieftype (CA = cycloonas, SG = staalgrit, CASG = gecombineerd additief). Situatie 1 duidt op de initiële gesorbeerde verhouding. Situatie 4 duidt op de hoeveelheid die na zure extractie nog op het additief gesorbeerd is.

Voor cycloonas geldt dat er, omwille van de zinkmobilisatie, verhoudingsgewijs meer lood en arseen gesorbeerd blijven op het additief. Dit wordt ook vastgesteld voor staalgrit en het gecombineerd additief. Al wordt hier ook een procentuele stijging van de gesorbeerde hoeveelheid koper vastgesteld.

9.1.2 EDTA-extractie 'metaalbeladen' additieven

In tegenstelling tot de voorgaande extracties wordt er geen pH-verschil tussen de EDTA-extracten van de drie verschillende groepen opgemerkt (pH = 4,8) zoals te verwachten is. Alle gesorbeerde metaalionen blijken, onder invloed van het EDTA geëxtraheerd te worden. Dit wijst erop dat alle metalen tijdens de relatief korte inwerkperiode, gebonden zijn op zulke wijze dat ze na verloop van tijd mobiliseerbaar zijn en zodoende potentieel biobeschikbaar zijn. De 'metaalbeladen' additieven zijn omwille van hun kleine hoeveelheid niet onderworpen aan de droog/nat cyclus. Een gedeelte van het immobiliserend vermogen van de additieven komt echter slechts tot uiting na uitvoering van deze droog/nat cyclus zoals bijvoorbeeld het incorporeren van metaalionen door het corroderen van staalgrit. De relatief korte periode van 14 dagen, waarbij het additief in contact is gebracht met de 'metaalbeladen' oplossing geeft onvoldoende mogelijkheid tot 'sterk-gebonden' immobilisatie van de metalen.
Inderdaad stelde Lombi et al. (2002), dat de robuustheid van de immobilisatie m.b.v ijzerrijke additieven afhankelijk is van de contacttijd met de metaalionen. De mechanismen zoals 'vaste fase diffusie' en 'fysische occlusie' zijn

verantwoordelijk voor de lange termijn fixatie van metalen en treden pas na een langere contacttijd op.
Studies betreffende metaalsorptie op kleien en oxideoppervlakken tonen aan dat de initiële stap snel verloopt (minuten, uren) en dat de sorptiesnelheid vervolgens vermindert (dagen, weken); Scheidegger et al. 1997. De eerste, snelle stap bestaat uit adsorptiefenomenen (Sparks 1995; Kinniburgh et al. 1981). Wat de trage reactiestap betreft zijn er verschillende interpretaties. Benjamin et al. (1981) en Dzombak et al. (1986), schrijven de lage sorptiesnelheid op mineraaloppervlakken toe aan adsorptie op locaties met een lagere reactiviteit. Meestal wordt de vermindering in reactiesnelheid verklaard door de diffusie van het adsorbaat in het adsorbent (Brümmer et al., 1988) of door precipitatiereacties (Davis et al., 1987).

9.1.3 Vergelijking met de overige extracten

Voor zink (staalgritextracten) wordt een verband vastgesteld tussen alle extracten en de zuurextracten d.i.: water-zuurextractie, calciumnitraat-zuurextractie, ontsluitingen-zuurextractie, EDTA-zuurextractie. Dit betekent dat uitgaande van eender welk extract, de zinkconcentratie in het zure extract kan berekend worden.

Daar de gehele beschikbare fractie door het EDTA gecomplexeerd wordt, wordt een correlatie met de beginconcentratie verwacht. Dit wordt inderdaad bevestigd. Wat de additieven betreft is er geen verschil tussen de 'aqua regia' ontsluitingen en de EDTA-extractie.

9.1.4 Correlaties tussen metalen in zuurextracten

Voor de afzonderlijke data (per additieftype) kunnen enkele correlaties aangetoond worden. Eén hiervan is de correlatie tussen cadmium en koper voor het gecombineerd additief. Daar koper ook een correlatie vertoont met lood (gecombineerd additief en staalgrit) is het verband tussen cadmium en lood niet verwonderlijk (gecombineerd additief). Verder blijkt er nog een correlatie op te treden tussen lood en arseen voor cycloonas. Ook een correlatie tussen zink en cadmium komt voor bij staalgrit. Daar er al verschillende keren gesproken werd van een correlatie tussen zink en cadmium enerzijds en koper en lood anderzijds, worden in onderstaande figuren 9.2 en 9.3 de data komende van alle extracties voor beide metaalkoppels t.o.v. elkaar geplot (er wordt geen onderscheid gemaakt tussen de additiefgroepen).

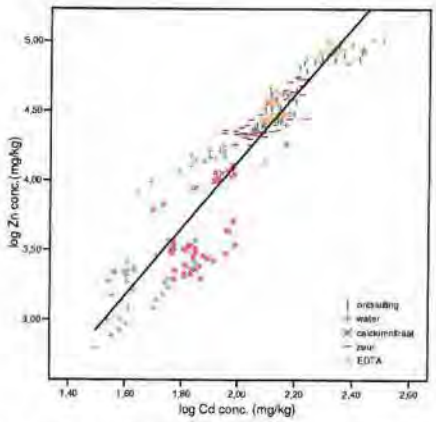


Fig 9.2: Zn versus Cd concentratie (mg/kg), data van alle extracten.

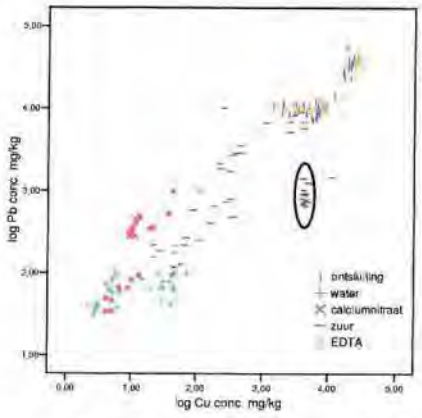


Fig 9.3: Pb versus Cu concentratie (mg/kg), data van alle extracten.

Uit beide figuren blijkt dat er over het algemeen in dit concentratiebereik een correlatie voorkomt tussen cadmium en zink enerzijds en lood en koper anderzijds ondanks het voorkomen van additiefeffecten. Dit houdt in dat voor 'metaalbeladen' additieven, de concentratie van het ene element kan voorspeld worden uitgaande van het andere element, en dit in eender welk extract of beginconcentratie.

De cycloonasdata (zuurextractie) echter, vormen een uitzondering op deze regel daar de loodconcentratie in het zure extract onafhankelijk blijkt te zijn van de koperconcentratie. Dit wordt zichtbaar uitgaande van figuur 9.3 daar de cycloonasdata van de zure extractie geïsoleerd liggen van de overige data en een verticale rechte vormt (data zijn omgeven met een ovaal).
Dit is toe te schrijven aan de vorming van kopercarbonatocomplexen bij de immobilisatie m.b.v. cycloonas. Voor lood worden zulke complexen niet gevormd.

9.2 Controlebodem

9.2.1 Zuurextractie controlebodem

Daar de zure extractie (0,01M HNO_3) slechts in duplo wordt uitgevoerd is een statistische evaluatie van de data onmogelijk. Het bekomen gemiddelde geeft geen representatief beeld van het werkelijke groepsgemiddelde. Daar de berekening van een standaarddeviatie op een gemiddelde van twee waarden zinloos is (immers uitgaande van twee waarden kan nooit een normale verdeling bekomen worden) wordt in tabel 9.3 enkel de waarden van de duplo's weergegeven.

Tabel 9.3: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in zure extracten (0,01 M HNO_3) van blanco controlebodem, controlebodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven (duplo). Ook procentuele waarden ten opzichte van de gemiddelde totale hoeveelheid worden genoteerd.

controlebodem	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (mg/kg bodem)	2701-3395	2183-2643	1359-1879	2003-2073
Cd (mg/kg bodem)	14-17	8-9	6-8	11-11
Cu (mg/kg bodem)	103-182	9-17	5-10	21-32
Pb (mg/kg bodem)	28-83	1,4-3,2	0,6-1,3	4-8
As (mg/kg bodem)	19-22	1,6-2,8	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	91-114	56-68	44-48	54-56
Cd (%)	93-113	47-53	32-42	50-50
Cu (%)	24-42	2-4	1-2	4-6
Pb (%)	4-12	0,2-0,4	0,1-0,2	0,5-1,1
As (%)	55-63	5-9	<1,1*	<1,1*
pH	3,6-3,2	5,5-5,4	5,5-5,2	4,7-4,3

** = waarde berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling.*

De extracten van additief-ingemengde controlebodems blijken een hogere pH te hebben dan de blanco controlebodem wat een effect zal hebben op de metaalimmobilisatie. Grote afwijkingen tussen de duplo's worden vastgesteld. Ook tijdens voorgaandelijke bodemexperimenten werd in sommige gevallen een grote spreiding op het gemiddelde vastgesteld zodat ook hier een verschil tussen de duplo's verwacht wordt.
Met name voor lood en koper (blanco controlebodem) wordt een groot verschil tussen de duplo's waargenomen.

Er kan gesteld worden dat nagenoeg de gehele hoeveelheid zink en cadmium uitgeloogd wordt uitgaande van de blanco controlebodem. Ook van de andere

drie targetelementen wordt een grotere hoeveelheid uitgeloogd in vergelijking met de additief-ingemengde bodems.
De additiefinmenging lijkt een positief effect te hebben op de immobilisatie van de metaalionen.

Daar het hier slechts een gemiddelde betreft van twee waarden, en gezien de gekende grote spreiding tussen de replica's, kunnen er geen verdere vergelijkingen tussen de additieven gemaakt worden. Het uitblijven van een statistische evaluatie (omwille van de kleine dataset) leidt zodoende tot een sterke reductie van de besluitvorming.

9.2.2 EDTA-extractie controlebodem

In tegenstelling tot de 'metaalbeladen' additieven blijkt de controlebodem wel in enige mate resistent te zijn tegen de EDTA-behandeling. De blanco controlebodem geeft aanleiding tot nagenoeg een gehele transfer van de metalen naar de mobiele fase (tabel 9.4).

Tabel 9.4: Metaalconcentraties (mg/kg of g/kg bodem) in EDTA-extracten van blanco controlebodem, controlebodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd.

controlebodem	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg bodem)	2,7 ± 0,6	1,8 ± 0,1	3,1 ± 0,4	1,8 ± 0,1
Cd (mg/kg bodem)	16 ± 2	18 ± 1	18,1 ± 0,9	18,4 ± 0,7
Cu (mg/kg bodem)	406 ± 19	412 ± 14	446 ± 41	418 ± 46
Pb (mg/kg bodem)	660 ± 31	654 ± 18	574 ± 24	511 ± 19
As (mg/kg bodem)	37 ± 1	38 ± 1	22 ± 6	14 ± 4
Zn (%)	93 ± 19	46 ± 3	103 ± 14	50 ± 3
Cd (%)	110 ± 13	105 ± 6	95 ± 5	84 ± 3
Cu (%)	94 ± 4	89 ± 3	107 ± 10	83 ± 9
Pb (%)	96 ± 4	92 ± 3	80 ± 3	66 ± 2
As (%)	107 ± 4	117 ± 4	54 ± 16	36 ± 10

Slechts kleine verschillen worden vastgesteld tussen het gedrag van de blanco en cycloonasbodem met uitzondering van zink. Ruim de helft van het aanwezige zink wordt door de bodem weerhouden wat ook het geval is voor de cycloonas/staalgritbodem. Blijkbaar treedt voor de cycloonasbodem een interactie met het additief op zodat een zinkneerslag gevormd wordt; een EDTA-extractie is niet agressief genoeg is om alle zink vrij te stellen.

Het inmengen van staalgrit blijkt een beperkt gunstig effect te hebben op de gecomplexeerde cadmiumconcentratie. Voor lood wordt dit effect nog duidelijker (80% gecomplexeerd); voor arseen wordt eveneens een gunstig effect gevonden (slechts 54% gecomplexeerd). Het staalgrit lijkt vooral nuttig te zijn bij de retentie van deze laatste twee elementen.
De combinatie van de twee additieven resulteert voor alle targetelementen in een vermindering van de gecomplexeerde fractie. Er wordt een vermindering van 20% (voor cadmium en koper) tot 60% (arseen) vastgesteld ten opzichte van de blanco controlebodem. Waar tijdens vorige extracten het gecombineerde additief al de beste immobilisatiecapaciteiten (voor de meeste elementen) bleek te bezitten, is de combinatie van beide additieven nu nog belangrijker geworden. Opnieuw wordt vastgesteld dat de twee additieven zich niet onafhankelijk van elkaar gedragen. Immers voor zowel lood als arseen blijkt cycloonas geen gunstig effect te vertonen m.b.t. de immobilisatie. Staalgrit daarentegen bezit wel een immobiliserende capaciteit (door vorming van neerslagen) t.o.v. deze elementen.
De combinatie van de twee additieven, leidt tot een verdere verhoging van de immobilisatie.

9.2.3 Vergelijking met de overige extracten

Per metaal en per additief kan er geen correlatie tussen de EDTA-extracten en beginconcentratie aangetoond worden. Indien echter alle data samengenomen worden blijkt er een zeer goede correlatie op te treden (R^2 = 0,958). De data van arseen (staalgrit en het gecombineerde additief) blijken buiten de regressierechte gelegen te zijn. Voor deze twee groepen wordt er minder arseen uitgeloogd dan verwacht uitgaande van de beginconcentratie, dit omwille van hun bijzonder robuuste binding op het ijzeroppervlak van staalgrit. Zonder deze data bedraagt de correlatiecoëfficiënt van deze rechte 0,977.

9.2.4 Correlaties tussen metalen in extracten

Opnieuw blijken significante correlaties voor te komen tussen de cadmium- en zinkconcentraties in EDTA-extracten en dit voor zowel de blanco controlebodem als de additief-ingemengde controlebodem. In figuur 9.4 wordt de sterke correlatie tussen zink en arseen (voor staalgrit en het gecombineerde additief) zichtbaar.
Eenzelfde correlatie, zij het minder uitgesproken door uitschieters, is zichtbaar tussen koper en arseen zodat ook zink en koper eenzelfde gedrag vertonen. Voorts blijkt er ook nog een zeer sterke correlatie te zijn tussen koper en lood

voor zowel de blanco controlebodem als de cycloonasbodem. Voor deze twee bodems is er ook een correlatie tussen lood en arseen.
Het voorkomen van deze correlaties vindt zijn oorsprong in het uiteenvallen van 'inner-sfeer' complexen o.i.v. het EDTA.

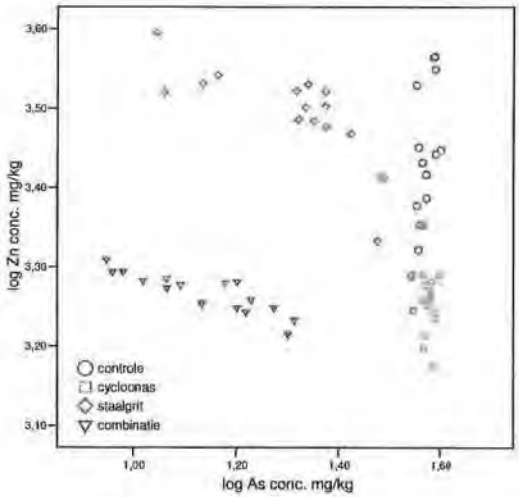


Fig 9.4: Zn versus As concentratie (mg/kg) in EDTA-extracten.

9.3 Maatheidebodem

9.3.1 Zuurextractie Maatheidebodem

Zowel de extracten van cycloonas- als cycloonas/staalgritbodem bezitten een pH van 6,7. In vergelijking met de additief- en controlebodemexperimenten is dit een stijging van ongeveer één eenheid. Deze pH-verhoging kan leiden tot een verbetering van de immobiliserende werking van cycloonas.
De staalgrit-duplo's leveren een gemiddelde pH van 5,4 op, de blanco Maatheidebodem geeft een waarde van 5,2. De gemiddelde gemeten metaalconcentraties van de duplo's worden weergegeven in tabel 9.5.

Tabel 9.5: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in zure extracten (0,01 M HNO_3) van blanco Maatheidebodem, bodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Beide duplo's worden weergegeven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd.

Maatheide	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (mg/kg)	1336-1273	305-293	838-869	270-270
Cd (mg/kg)	5,5-5,7	1,9-1,9	3,8-4,0	1,2-1,2
Cu (mg/kg)	13-16	0,7-0,9	6,4-7,4	0,7-0,6
Pb (mg/kg)	2,3-3,2	<0,5*	0,8-1,2	<0,5*
As (mg/kg)	<0,5*	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Zn (%)	13-13	3-3	8-9	3-3
Cd (%)	17-18	6-6	12-13	4-4
Cu (%)	1-2	0,07-0,09	0,6-0,7	0,07-0,06
Pb (%)	0,2-0,2	<0,04*	0,06-0,08	<0,04*
As (%)	<0,4*	<0,4*	<0,4*	<0,4*
pH	5,2-5,1	6,7-6,7	5,4-5,4	6,7-6,7

** = waarde berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling*

De Maatheidebodem is in vergelijking met de controlebodem, resistenter tegen de HNO_3 0,01M behandeling wat de pH-verandering betreft. De pH-daling is kleiner dan voor de controlebodem. Het bekomen immobilisatiepatroon, de volgorde van de vier bodemtypes naar immobiliserend vermogen, is vergelijkbaar met de calciumnitraat-extractie van Maatheidebodem. Ondanks de grote onzekerheid op de gegevens is het toch duidelijk dat cycloonas en het gecombineerde additief de voorkeur krijgen. Staalgrit blijkt in dit pH-gebied en voor deze bodem een kleinere retentiecapaciteit te bezitten dan de twee andere additieven.

Zoals hoger vermeld zijn de resultaten gelijkaardig aan de calciumnitraatextractie door de bufferende werking van de bodem. Extractie met 0,5M zuur blijkt wel een groot verschil op te leveren. De resultaten van gemiddelde metaalconcentraties (16 extracten) is terug te vinden in onderstaande tabel 9.6. De gemiddelde pH van de extracten is vergelijkbaar: 0,29 ± 0,02.

Bij gebruik van het relatief sterke zuur (0,5M), treedt er een quasi volledige ontsluiting op.

Tabel 9.6: Metaalconcentraties (g/kg bodem) in zure extracten van blanco Maatheidebodem, bodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en de combinatie van beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd. De waarden betreffen gemiddelden over 16 replica's, extractiemiddel = 0,5 M HNO_3.

Maatheide	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg)	7,7 ± 0,9	8,3 ± 0,8	7,3 ± 0,5	7,7 ± 0,5
Cd (g/kg)	0,017 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,016 ± 0,001
Cu (g/kg)	0,86 ± 0,04	0,91 ± 0,05	0,83 ± 0,03	0,85 ± 0,03
Pb (g/kg)	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,27 ± 0,08	1,3 ± 0,1
As (g/kg)	0,038 ± 0,004	0,039 ± 0,004	0,020 ± 0,002	0,028 ± 0,003
Zn (%)	76 ± 9	82 ± 8	72 ± 5	76 ± 6
Cd (%)	50 ± 2	51 ± 3	45 ± 3	49 ± 3
Cu (%)	84 ± 3	89 ± 5	81 ± 3	83 ± 3
Pb (%)	90 ± 8	95 ± 8	87 ± 5	91 ± 7
As (%)	27 ± 3	28 ± 3	15 ± 2	20 ± 3

Merk op dat er relatief weinig cadmium en arseen uitgeloogd wordt ondanks de zeer agressieve omstandigheden. Tijdens de water- en calciumnitraatextractie is gebleken dat een relatief grote fractie aan zink en cadmium zwak gebonden is in vergelijking met koper en lood. Uitgaande van de EDTA-extracten kan gesteld worden dat een beperkte fractie van cadmium zeer sterk gebonden is; de uitgeloogde hoeveelheid koper en lood is immers veel groter dan de hoeveelheid cadmium.

9.3.2 EDTA-extractie Maatheidebodem

De inmenging van additieven in Maatheidebodem blijkt geen effect op te leveren na vergelijking van de gecomplexeerde metaalfractie van controlebodem en additief-ingemengde bodem. Dit is in overeenstemming met de resultaten van de 'metaalbeladen' additieven.

Enkel voor arseen, en in lichte mate voor cadmium en lood, wordt een effect van additiefinmenging vastgesteld. Het complexeren van slechts 5,8% van het aanwezige arseen in de blancobodem door het EDTA wijst op een zeer sterke binding tussen de Maatheidebodem en arseen. Ook voor de andere elementen wordt er in vergelijking met de controlebodem, een lager percentage gecomplexeerd. De impact van zowel metaalspeciatie als contactperiode op de biobeschikbaarheid van de polluenten wordt hierdoor duidelijk.

Tabel 9.7: Metaalconcentraties (mg/kg bodem) in EDTA-extracten van blanco Maatheidebodem, bodem vermengd met resp. cycloonas, staalgrit en beide additieven. Ook procentuele waarden ten opzichte van de beginconcentratie worden genoteerd.

Maatheide	blanco	cycloonas	staalgrit	combinatie
Zn (g/kg bodem)	5,7 ± 0,4	6,0 ± 0,6	5,3 ± 0,4	5,7 ± 0,5
Cd (mg/kg bodem)	17,4 ± 0,8	16,1 ± 0,8	16,0 ± 0,8	14 ± 1
Cu (mg/kg bodem)	688 ± 31	687 ± 28	621 ± 33	649 ± 48
Pb (mg/kg bodem)	928 ± 44	918 ± 56	789 ± 74	831 ± 84
As (mg/kg bodem)	8 ± 1	4,5 ± 0,8	2,7 ± 0,7	<0,5*
Zn (%)	56 ± 4	59 ± 6	52 ± 5	56 ± 5
Cd (%)	53 ± 2	49 ± 3	48 ± 3	42 ± 4
Cu (%)	67 ± 3	67 ± 3	61 ± 3	64 ± 5
Pb (%)	64± 3	63 ± 4	54 ± 5	57 ± 6
As (%)	5,8 ± 0,7	3,3 ± 0,6	2,0 ± 0,6	<0,4*

** = waarde berekend uitgaande van de detectielimiet van de meetopstelling*

Gunstige effecten met betrekking tot de immobilisatie van cadmium en arseen worden voornamelijk teruggevonden bij het gecombineerde additief. Een reductie van bijna 10% cadmium in vergelijking met de blanco bodem wordt vastgesteld. Wat arseen betreft blijkt het gecombineerde additief ideaal te werken daar er geen arseen in de extracten aangetroffen wordt. Ook de afzonderlijke inmenging van cycloonas en staalgrit is gunstig maar levert niet hetzelfde resultaat op als de combinatie van beide. Opvallend is het, met EDTA-gecomplexeerde procentueel gehalte aan cadmium en zink. Waar bij de waterige en calciumnitraat extracten procentueel het meeste cadmium en zink uitgeloogd werd blijkt deze trend voor de EDTA-extracten niet verder gezet te worden. Alhoewel cadmium en zink uitgaande van de water- en calciumnitraatextractie weinig robuust gebonden blijken te zijn, zal er in het totaal, in vergelijking met lood en koper toch geen grotere fractie van beide metalen potentieel mobiliseerbaar zijn.

9.3.3 Vergelijking met de overige extracten

Net zoals voor de referentiebodem is het moeilijk om correlaties tussen de extracties per element en per metaal na te gaan.
Voor alle data tesamen is de correlatie tussen de EDTA-extracten en de beginconcentraties duidelijk. Opnieuw blijken de data van arseen niet op de regressierechte gelegen te zijn. Na uitsluiten van de arseendata blijkt de rechte een correlatiecoëfficiënt van 0,993 te hebben.
Dit wordt ook vastgesteld bij vergelijking van de de EDTA-extracten met de zure extracten.
De concentraties in de zure extracten worden uitgezet ten opzichte van de beginconcentratie (figuur 9.5). Enkel de data van arseen wijken af van de regressierechte.

Er is geen significant verband met de water- en calciumnitraatextracten.

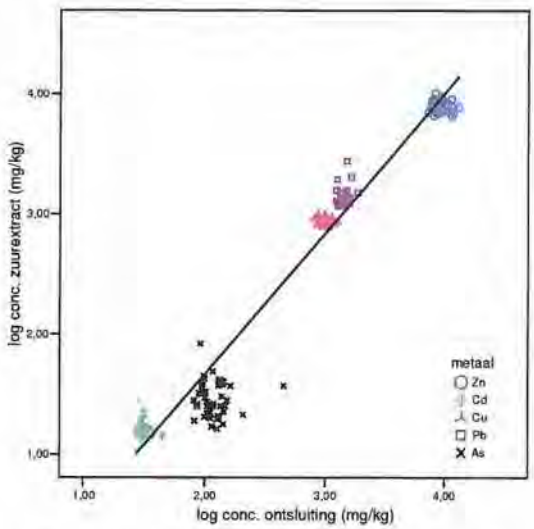


Fig 9.5: Vergelijking van de beginconcentraties (mg/kg) en concentraties in zure extracten.

9.3.4 Correlaties tussen metalen in extracten

Ook hier blijkt er een correlatie te zijn tussen koper en lood. Indien voor deze twee elementen, de correlatie wordt nagegaan over alle data heen (van alle extracten) kan een regressierechte gefit worden, figuur 9.6. Dit betekent dat

voorspellen mogelijk wordt. Zo kan bv. de koperconcentratie in het waterextract voorspeld worden uitgaande van de loodconcentratie in het extract.

Ook voor zink en cadmium is een poging gedaan om een regressielijn te fitten doorheen alle data maar zoals duidelijk is uit figuur 9.7 blijkt dit geen goede voorspellende waarde op te leveren. Onder invloed van de additiefinmenging, ontstaan er voor de calciumnitraatextracten vier dataclusters. Deze clusters zijn niet op één regressielijn gelegen.

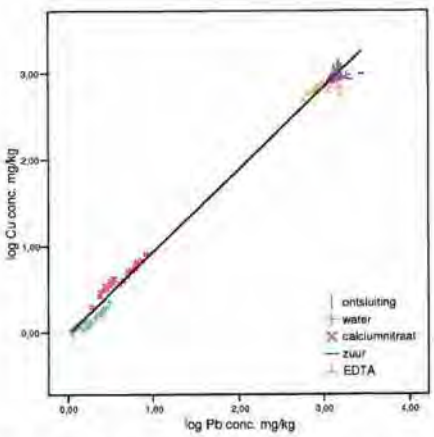


Fig 9.6: Regressielijn die het verband tussen Cu en Pb concentraties in alle extracten en 'aqua regia' ontsluiting aangeeft.

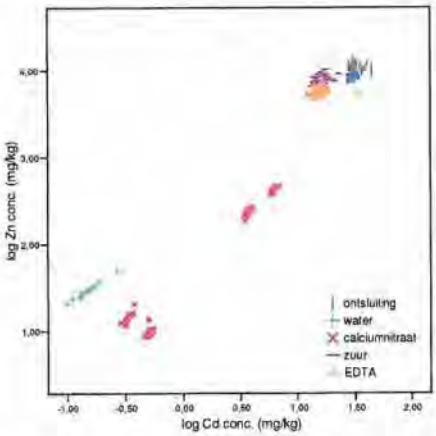


Fig. 9.7: Concentratie van Zn (mg/kg) versus concentratie van Cd (mg/kg). Data van alle extracten en 'aqua regia' ontsluiting.

9.4 Besluit zure en EDTA-extraties

Additiefexperimenten

Uitgaande van de additiefexperimenten kan gesteld worden dat het immobiliserend vermogen van cycloonas sterk onderhevig is aan de **zuur**behandeling. Door de sterk verlaagde pH zullen waterstofionen zich als een concurrent gedragen voor de vrije ladingsplaatsen op de mineraalfractie. Uit de resultaten blijkt dat cycloonas hier gevoeliger voor is dan staalgrit.
$\mathbf{S}OZn^{+} + H^{+} = \mathbf{S}OH + Zn^{2+}(aq)$

De extractie van 'metaalbeladen' additieven met 0,01 M HNO_3 heeft een sterk effect op de zinkconcentratie in de extracten. Waar tijdens vorige extracties het meeste cadmium uitgeloogd werd blijkt de hoeveelheid zink gebonden aan carbonaten zo hoog te zijn dat er ongeveer evenveel van beide metalen geëxtraheerd wordt.

Bij vorige extracties (H_2O, $Ca(NO_3)_2$) werden er twee groepen gevormd wat betreft het immobilisatiegedrag van cycloonas. Cadmium en zink bleken gemakkelijk uitloogbaar te zijn t.o.v. koper en lood.
Na zuurextractie, wordt vastgesteld dat de uitgeloogde koperhoeveelheid niet meer vergelijkbaar is met deze van lood. De lagere koperconcentratie in water- en calciumnitraatextracten tesamen met de hoge concentratie in zuurextracten impliceert het voorkomen van een grote 'carbonaatgebonden' fractie in verzadigd cycloonas. De vorming van deze kopercarbonatocomplexen bij interactie van cycloonas met de 'metaalbeladen' oplossing kan voor een groot gedeelte de immobilisatiecapaciteit van cycloonas bepalen. Voor het gecombineerde additief wordt dit fenomeen niet vastgesteld.

De loodconcentratie in het zure cycloonasextract is onafhankelijk van de koperconcentratie. Er worden geen loodcarbonatocomplexen gevormd. Dit vormt een uitzondering op de resultaten van de overige extracties. Immers, indien de data van alle extracten samengevoegd worden is er een correlatie tussen koper en lood, met uitzondering van de cycloonasresultaten van de zure extractie.

Ook tussen cadmium en zink komt een correlatie voor indien de gehele dataset tesamen genomen wordt. Zodoende is het mogelijk om de concentratie van het ene element te voorspellen uitgaande van het andere.

Het gecombineerde additief levert met uitzondering voor cadmium de beste resultaten op.

Voor cadmium blijkt staalgrit het beste additief te zijn, zelfs beter dan het gecombineerde additief. Ainsworth et al., (1994) stelden dat cadmium omwille van zijn kleinere atoomstraal, kan geïncorporeerd worden in de metaaloxidestructuur.
Staalgrit lijkt daarom een aantrekkelijke keuze te zijn voor de lange termijn immobilisatie van cadmium. Deze incorporatie van cadmium vergt echter tijd zodat bij gebruik van het gecombineerde additief initieel cycloonas vooral als substraat optreedt om cadmium via een minder sterk mechanisme te sorberen.

Opnieuw wordt bij de additiefexperimenten de sterke binding van arseen met ijzer(hydr)oxiden benadrukt daar er geen arseen in extracten van staalgrit en gecombineerd additief aangetroffen wordt. Cycloonas daarentegen geeft wel aanleiding tot arseen in de extracten, al is dit slechts een zeer kleine hoeveelheid.

Na zure extractie van de additieven kan de immobilisatie-efficiëntie gedefinieerd worden als de totale hoeveelheid gesorbeerde metaalionen, verminderd met de hoeveelheid uitgeloogd bij de extractie. Na deze berekening kan gesteld worden dat de immobilisatie-efficiëntie van alle additieven ten opzichte van zink en cadmium kleiner is in vergelijking met deze voor lood en arseen. In het geval van staalgrit en het gecombineerde additief wordt ook een groot percentage koper geïmmobiliseerd. De immobilisatie-efficiëntie van cycloonas t.o.v. koper is eerder klein door het oplossen van kopercarbonatocomplexen.
De carbonaatgebonden zinkfractie is groter dan de overeenkomende cadmiumfractie.

De **EDTA**-extractie van verzadigde additieven levert de totale metaalhoeveelheid op. Mogelijk ligt de korte contacttijd enerzijds en het afwezig zijn van een droog/nat cyclus anderzijds, aan de basis van deze totale uitloging.

Bodemexperimenten: controlebodem

De **zure extractie** van de controlebodem gebeurt in duplo. Zodoende kan enkel gesteld worden dat additiefinmenging een positieve invloed heeft op de metaalimmobilisatie. De statistische uitwerking (wat een groot aantal replica's impliceert) van het experiment is nodig om verdere besluiten te kunnen vormen. Immers, uit voorgaande extracties van de controlebodem is gebleken dat er grote verschillen in gemeten concentraties kunnen optreden tussen replica's.

Alhoewel bij de additiefexperimenten blijkt dat alle metalen gecomplexeerd worden door het **EDTA**, worden er positieve effecten bij additiefinmenging in de controlebodem vastgesteld.

De werking van cycloonas is (voor zink) niet alleen gebaseerd op een pH-effect. Immers er wordt 48% minder zink in het EDTA-extract van cycloonasbodem teruggevonden in vergelijking met de niet ingemengde controlebodem. De verlaging in gecomplexeerde hoeveelheid zink komt ook terug bij gebruik van het gecombineerde additief.

Inmengen van staalgrit blijkt effectief te zijn voor de reductie van arseen, lood, en in beperkte mate cadmium in het bekomen EDTA-extract. Ainsworth et al., (1994) stelden dat cadmium omwille van zijn kleiner atoomstraal, kan geïncorporeerd worden in de metaaloxidestructuur hetgeen de verklaring kan zijn voor de sterke immobilisatie. Mogelijk is de hoge immobilicatiecapaciteit van staalgrit voor arseen te verklaren aan de hand van ijzerarsenaat precipitatie.

Het gecombineerde additief tenslotte geeft aanleiding tot nog grotere reducties in gecomplexeerde hoeveelheid en dit voor alle elementen. Voornamelijk voor arseen, lood en zink is de inmenging nuttig. Er kan gesteld worden dat onder invloed van het gecombineerde additief zeer robuuste bindingen gevormd worden. Onder natuurlijke omstandigheden worden deze metalen niet gemobiliseerd.

Bodemexperimenten: Maatheidebodem

Extractie van Maatheidebodem met **0,01M HNO_3** geeft vergelijkbare resultaten met de calciumnitraatextractie wat betreft de keuze van additief voor inmenging. Wel wordt een grotere fractie aan metaalionen uitgeloogd.

De extractie van Maatheidebodem met **0,5M HNO_3** levert grote fracties aan metaalionen op. Er dient opgemerkt dat onder de agressieve omstandigheden een gedeeltelijke ontsluiting van de stalen optreedt. De uitgeloogde fractie bevat zodoende veel meer metaalionen dan enkel de carbonaatgebonden hoeveelheid.

Uitgaande van de blanco Maatheidebodem wordt er, in tegenstelling tot de vorige extracties, voornamelijk lood, koper en zink geëxtraheerd. Cadmium en arseen worden in mindere mate uitgeloogd. Al is cadmium voor een groot gedeelte gebonden in een gemakkelijk uitwisselbare fractie, toch blijkt er ook nog een relatief groot gedeelte zeer robuust gebonden te zijn. Immers, 19% van de totale cadmium hoeveelheid is gemakkelijk extraheerbaar ($Ca(NO_3)_2$). 50% cadmium, van de totale hoeveelheid, is echter zeer moeilijk extraheerbaar en is aldus in veel mindere mate biobeschikbaar voor de omgeving.

Een gunstig effect voor de arseenimmobilisatie treedt op na inmengen van de additieven staalgrit en cycloonas/staalgrit. Ook voor cadmium wordt er in beperkte mate een gunstig effect waargenomen (staalgrit).

Er wordt weinig arseen in **EDTA**-extracten van de blanco Maatheidebodem teruggevonden.
Algemeen kan voor de blanco Maatheidebodem gesteld worden dat het meeste koper en lood gecomplexeerd wordt, de hoeveelheid zink en cadmium is in vergelijking hiermee iets kleiner. Uit evaluatie van de calciumnitraat- en waterextracten is gebleken dat relatief veel cadmium en zink gemakkelijk uitwisselbaar zijn (zwak gebonden). Vermits hier de omgekeerde tendens zichtbaar wordt kan gesteld worden dat er minder zink en cadmium gebonden is aan organisch materiaal in vergelijking met lood en koper. Inderdaad is geweten uit de literatuur (Kabata-Pendias, 2001) dat lood en koper een hoge affiniteit vertonen met organisch materiaal.

De Maatheidebodem bezit in vergelijking met de controlebodem een kleinere fractie aan organisch gebonden metalen (EDTA-extracten). Ook is het effect van additief inmenging veel kleiner. Enkel voor cadmium (gecombineerd additief), lood (staalgrit) en arseen (alle additieven) is er een effect merkbaar. Opmerkelijk is het effect van cycloonas/staalgrit inmenging op arseen: arseen wordt totaal geïmmobiliseerd.

Wat correlaties betreft kan zowel voor de controle- als Maatheidebodem gesteld worden dat er een goede correlatie bestaat met de beginconcentraties, dit met uitzondering voor arseen. Arseen wordt veel minder uitgeloogd dan voorspeld zou worden uitgaande van de beginconcentratie.
Ook correlaties tussen de metalen kunnen aangetoond worden voor de controle- en Maatheidebodem. In tegenstelling met vorige extracties worden hier ook correlaties met arseen gevonden, wat mogelijk te verklaren is door een mobilisatie van de elementen a.d.h.v. het uiteenvallen van 'inner-sfeer' complexen.

10 Globaal besluit

Ontwikkeling statistische aanpak.

Aangezien bodemexperimenten dikwijls leiden tot hoge standaard-deviaties op de gemeten gemiddelde waarde van een parameter (vb. zinkconcentratie in waterextract), kan een experimentele werkwijze op punt gesteld worden die paarsgewijze vergelijkingen tussen groepen toelaat (parameterisch of niet-parametrisch). Zodoende kan onderzocht worden of er een statistisch significant onderscheid is tussen de groepen (additieven).

Indien er tussen twee variabelen een significante correlatie is (met een hoge correlatiecoëfficient), kan een regressierechte gefit worden zodat de ene variabele voorspeld kan worden uitgaande van de andere variabelen. (vb. voorspellen van de uitgeloogde fractie uitgaande van de beginconcentratie) Hiervoor dient best een breed gebied, met een groot aantal datapunten bekeken te worden. De proefopzet voor de ANOVA- en regressie-aanpak is verschillend van elkaar. Immers voor een siginificant verschil vast te stellen tussen de groepen (ANOVA of niet-parametrisch) dient de variantie binnen de groepen klein te zijn. Dit komt overeen met een kort datagebied.

Ondanks het beperkte concentratiegebied waarin hier gewerkt wordt kan toch een groot aantal correlaties tussen elementconcentraties blootgelegd worden. De correlaties leveren bijkomende informatie betreffende immobilisatiemechanisme en specificiteit van de additieven. (vb. groot aantal correlaties tussen metaalconcentraties in water-extracten van verzadigd cycloonas t.g.v. niet-specifieke complexatie).
Aan de hand van correlatietoetsen kan het belang van bepaalde parameters (vb. pH, beginconcentratie, additiefinmenging,...) ingeschat worden.

Er dient opgemerkt dat bij uitvoeren van parametrische testen aan een aantal voorwaarden dienen voldaan te zijn. Bij het niet voldaan zijn aan deze voorwaarden kan overgegaan worden naar niet-parametrische testen die echter minder krachtig zijn. Wat de regressie-aanpak betreft dient rekening gehouden te worden met interacties tussen onafhankelijke variabelen en collineariteit.

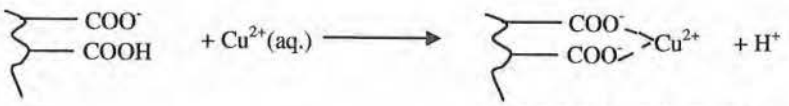
Conclusies uitgaande van de statistische evaluatie van experimenten.

Het gedrag van metaalgecontamineerde bodems wordt gereguleerd door een aantal zeer delicate evenwichten. Deze evenwichten situeren zich tussen de metaalconcentratie in de mobiele fractie (gemakkelijk oplosbaar,

biobeschikbaar), de mobiliseerbare fractie (potentieel biobeschikbaar) en de resthoeveelheid (inactief en inert) (Gupta et al., 1996). Om het potentiële risico van metaalgecontamineerde bodems in te schatten dient niet enkel belang gehecht te worden aan de totale concentratie, maar ook aan de verdeling van de metalen tussen deze fracties.
De immobilisatie m.b.v additieven beoogt een verschuiving van de metalen in de mobiele fractie naar de inactieve fractie. In dit kader is informatie betreffende de bindingssterkte en het mechanisme van de metaalimmobilisatie van belang.

Uitgaande van de additiefexperimenten kan gesteld worden dat de mobiele fractie (water- en calciumnitraatextractie) van zink en voornamelijk cadmium groot is in vergelijking met deze van koper, lood en arseen (tabel 7.6 en 8.1). Een relatief groot gedeelte van zink en vooral cadmium is gebonden via een weinig robuuste, reversiebele binding:
$\mathbf{S}OH + Cd^{2+}(aq) = \mathbf{S}OHCd^{2+}$ niet-specifieke, outer-sfeer sorptie

Koper en lood hierentegen worden in meerdere mate gecomplexeerd m.b.v. 'inner-sfeer' complexen.
$2\mathbf{S}OH + Cu^{2+}(aq) = (\mathbf{S}O)_2Cu + 2H^+$ specifieke, inner-sfeer sorptie
Ook de adsorptie aan organische stof bepaalt in hoge mate het immobilisatiegedrag.



Adsorptie aan organische stof

Aangezien ook de initiële sorptie van cadmium en zink relatief laag is, is de immobilisatie-efficiëntie van de additieven (m.b.t. de mobiele fractie) t.o.v. de twee elementen kleiner dan voor koper, lood en arseen (tabel 7.7 en 8.2).

Ook voor de bodems (vooral de controlebodem) wordt een grotere mobiele fractie aan zink en cadmium vastgesteld t.o.v. deze van lood, koper en arseen. Daar de 'gemakkelijk uitwisselbare fractie' van zink en cadmium aanzienlijk is, zal de inmenging van additieven vooral een sterk effect hebben voor deze twee elementen (tabel 7.8, 7.9, 8.4, 8.6).

In vergelijking met de controlebodem is de uitgeloogde metaalhoeveelheid uit de Maatheidebodem veel kleiner. Dit is te verwachten vermits voor de Maatheidebodem enerzijds al een groot gedeelte uitgespoeld is en er anderzijds door de geaccumuleerde contaminatie over een lange contactperiode duurzame bindingen kunnen gevormd worden (aging effect).

Na evaluatie van de additiefexperimenten kan gesteld worden dat het gecombineerde additief de grootste immobilisatie-efficïentie heeft (bij evaluatie van de mobiele fractie). Dit met uitzondering van koper waarbij cycloonas omwille van de grote initiële sorptie de grootste immobilisatie-efficïentie bezit.
Per additieftype kan een reeks opgesteld worden waarbij het metaalion waarvan (procentueel) het meeste gesorbeerd wordt vooraan in de reeks geplaatst wordt:
cycloonas/staalgrit: Pb>As>Cu>Zn>Cd
cycloonas: Cu>Pb=As>Zn>Cd
staalgrit: Cu=Pb>As>Zn>Cd
Ook voor de bodemexperimenten kan gesteld worden dat het gecombineerde additief de sterkste reductie van metaalionen in de mobiele fractie oplevert.

De hoge immobilisatie-efficiëntie van cycloonas (additiefexperimenten) t.o.v. koper vindt zijn oorsprong in de mogelijke vorming van carbonatocomplexen. Bij uitvoeren van een zure extractie wordt deze fractie gemobiliseerd.
In vergelijking met cadmium (groter aantal 'outer-sfeer' complexen') is de carbonaatgebonden zinkfractie groter zodat er bij zure extractie ongeveer evenveel van beide elementen geïmmobiliseerd wordt.
Na zure extractie blijkt het gecombineerde additief de grootste immobilisatie-efficiëntie te bezitten. Ook hier kan een reeks opgesteld worden waarbij de affiniteit van een additief voor een bepaald element tot uiting komt:
cycloonas/staalgrit: Pb>As>Cu>Zn>Cd
cycloonas: Pb=As>Cu>Zn=Cd
staalgrit: Cu=Pb=As>Zn>Cd

De immobiliserende werking van cycloonas wordt gedeeltelijk toegeschreven aan de optredende pH-stijging. Dit wordt a.d.h.v. de statistische evaluatie onderbouwd vermits er een groot aantal correlaties aantoonbaar zijn voor de metaalconcentraties in de cycloonasextracten (additiefexperimenten) en de pH. Toch is er niet enkel sprake van een pH-effect vermits bij eenzelfde gemiddelde pH-waarde (calciumnitraatextracten) minder metaalionen worden uitgeloogd bij vergelijken van cycloonas met staalgrit. Dit effect is beperkt.

Als gevolg van de 'outer-sfeer' adsorptie van zink, cadmium, lood en koper, worden een groot aantal correlaties tussen metaalconcentraties in water- en calciumnitraatextracten van verzadigd cycloonas vastgesteld.
Voor verzadigd staalgrit wordt enkel een statistisch significante correlatie waargenomen tussen cadmium en zink. De gesorbeerde fractie is onafhankelijk van de andere elementen. Cycloonas heeft een lagere elementselectiviteit in vergelijking met staalgrit.

De uitgeloogde zinkhoeveelheid in calciumnitraatextracten van verzadigde additieven blijkt, na statistische evaluatie, onafhankelijk te zijn van het additief, en wordt bepaald door de beginconcentratie en de pH. Voor cadmium daarentegen wordt een verschillende respons van de additieven t.o.v. de competiterende calciumionen vastgesteld. Uitgaande van de statistische evaluatie kan aangetoond worden dat de cadmium/staalgritbinding robuuster is dan de cadmium/cycloonas-binding.
De sterkere binding van cadmium met staalgrit (in vergelijking met cycloonas), wordt ook vastgesteld voor de controlebodem.

Van alle elementen worden de beste resultaten verkregen voor arseen. Het immobiliserend vermogen van de additieven t.o.v arseen blijkt voldoende groot te zijn opdat arseen niet voorkomt in de mobiele fractie (additiefexperimenten en bodemexperimenten). De immobiliserende capaciteit van de bodem t.o.v. arseen is vrij groot.
In tegenstelling tot de overige targetelementen worden anionen gevormd zodat een ander immobilisatiemechanisme gevolgd wordt. Dit wordt bevestigd door de statistische resultaten. De (oxy)anionen worden geïmmobiliseerd a.d.h.v. liganduitwisseling zodat sterke 'inner-sfeer' complexen gevormd worden.
$2\mathbf{S}OH + HAsO_4^{2-} = \mathbf{S}_2HAsO_4 + 2OH^-$ 'inner-sfeer' complex
staalgrit: **S** = Fe
cycloonas: **S** = Si
bodem: beide
Wat de robuuster gebonden fractie betreft (EDTA-extractie) blijkt staalgrit t.o.v. cycloonas de voorkeur te krijgen. Waarschijnlijk wordt hier een niet-complexeerbaar ijzerarsenaat precipitaat gevormd. Het gecombineerde additief bezit het hoogst immobiliserend vermogen.

Daar de immobilisatie m.b.v. cycloonas in grote mate gesteund is op de neutralisatie van negatieve oppervlakteladingen is het mobiliserende effect van waterstofionen groot.
$\mathbf{S}OM^+ + H^+ = \mathbf{S}OH + M^{2+}(aq)$
De mobiliseerbare fractie van verzadigd cycloonas is groot in vergelijking met verzadigd staalgrit (zure extracten).

Het verschil in immobilisatiecapaciteit van de additieven wordt uitgevlakt bij evaluatie van de potentieel beschikbare fractie (EDTA-extracten). Voor de verzadigde additieven is er geen enkel verschil meer. Cycloonas blijkt een selectiviteit voor zink (controlebodemexperimenten) te bezitten, staalgrit voor cadmium en lood (controle- en Maatheidebodem). Ainsworth et al., (1994) stelden dat cadmium, omwille van zijn kleinere atoomstraal, kan geïncorporeerd worden in de metaaloxidestructuur.

Algemeen kan gesteld worden dat na evaluatie van de mobiliseerbare fractie de inmenging van het gecombineerde additief in bodems het meest gunstige resultaat oplevert.
Met name wat de controlebodem betreft blijkt een relatief grote metaalfractie onder invloed van de additiefinmenging over te gaan naar de inerte fractie, waarschijnlijk door precipitatie op het oppervlak.

Deze studie toont aan dat aan de hand van een statistische verwerking van de uitgebreide dataset informatie bekomen kan worden betreffende het immobilisatiemechanisme van de additieven.

Bij toepassen van de additieven in een gecontamineerde bodem wordt voorspellen van de exacte immobilisatie-efficientie van de additieven zeer moeilijk daar naast de complexiteit van de vaste bodem, verschillende onafhankelijke variabelen de uitgeloogde hoeveelheid bepalen (pH, opgelost organische stof, Fe-oxiden, ...). Implementeren van deze grote hoeveelheid variabelen in een statistisch model vereist een zeer uitgebreide dataset en vereist uitgebreid experimenteel werk. Statistische analyse blijkt een machtig middel om relevante correlaties duidelijk te maken, maar kan experimenteel werk niet uitschakelen.
Een goed doordachte keuze van variabelen blijft nodig waarna de experimentele setup aan de hand van statistische criteria kan ontwikkeld worden.

11 Referenties

Adiloglu A. Determination of suitable chemical extraction methods for available iron content of the soils from Edirne provence in Turkey, Pakistan Journal of Biological Sciences 6 (5): 505-510, 2003.

Adriaenssens E., R. Carleer, W. Geebelen, Literatuurstudie: Toxiciteit, speciatie en meetmethodiek van zware metalen (Co, Cr, Mn) en metalloïden (As, Sb) in de omgevingslucht en deposities, 2000.

Adriano D.C., Trace elements in the terrestrial environments. Springer-Verlag, New York, 533p., 1986.

Ainsworth C.C, Pilon J.L., Gassman P.L., Van der Sluys W.G., Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. Soil Science of Social American Journal 58: 1615-1523.

Alloway B.J., Tills A.R., Morgan H., in Trace substancers in environmental health, 18, 187-201, 1985.

Alloway B.J., Heavy metals in soils, second edition, Chapman and Hall, 368p., 1995.

Alvares-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils, Environmental Pollution, 125: 337-344, 2003.

Appel C., Ma L., Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils, Journal of Environmental Quality, 31: 581-589, 2002.

Bayat B, Combined removal of zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto high-calcium turkish fly ash, Water, Air, and Soil Pollution 136: 69-92, 2002.

Benjamin M.M., Leckie J.O., Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide.J. Colloid Interface Science, 79: 209-221, 1981.

Bodek I., Lyman J.W., Rechl W.F., Rosenblat R., Environmental inorganic chemistry, Pergamon Prexx, New York, 1988.

Bose P., Sharma A., Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment, Water research, 36: 4916-4829, 2002.

Boss C.B., Fredeen K.J., Concepts, instrumentation, and techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Perkin Elmer guideline.

Bouma J., Bodem en milieu, faculteit natuurwetenschappen, 322 p., open universiteit, Heerlen.

Buekens A., Nieuwejaers J.B., Black points: detection, evaluation and control, Resources and conservation, 14: 39-69, 1987.

Bradl H.B., Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation, Elsevier, Academic Press, 269p., 2005.

Brümmer G.W., Gerth J., Tiller K.G., Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Science 39: 37-52, 1988.

Catlett K.M., Heil D.M., Lindsay W.L., Ebinger M.H., Soil chemical properties controlling Zinc $^{2+}$ activity in 18 Colorado soils, Soil Science Society of America Journal, 66: 1182-1189, 2002.

Christensen T., Cadmium soil sorption at low concentrations. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging, Water, Air and Soil Pollution, 21 (1-4): 115-125, 1984.

Connell D.W., Basic concepts of environmental chemistry, CRC Press, 506 p., 1997.

Cottenie A., Verloo M., Veghe G., Kiekens L.. Analytical methods for plants and soils. Laboratory of Analytical and Agrochemistry State University Ghent-Belgium. Instituut voor Aanmoediging van het Wetenschappelijk Onderzoek in Nijverheid en Landbouw (I.W.O.N.L.) Brussel, 1979.

Covington A., Whalley P., Davison W., Improvements in the precision of pH measurements, Analytical Chemica Acta, 168 221-229, 1985.

Crecelius E.A., Bloom N.S., Cowan C.E., Jenne E.A.. Speciation of selenium and arsenic in natural waters and sediments, Vol 2. arsenic speciation. Final Report for Electric Power Research, Palo Alto, CA. Richland, WA:Battelle Pacific Northwest Laboratories. 1986.

Cursus:"Milieuchemie". Katholieke Universiteit Leuven. Docenten: prof. G. Maes en prof. G. Vinckier.

Davis J.A., Fuller C.C., Cook A.D., A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd 2+ and subsequent solid solution formation, Geochimica Cosmochimica Acta 51: 1477-1490, 1987.

Davis J.A., Leckie J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. Adsorption of anions, Journal of Colloid and Interface Science, 74, (1) , 32-43, 1980.

Dong Y., Ma L.Q., Rhue R.D., Relation of enhanced Pb solubility to Fe partitioning in soils, Environmental Pullution, 110: 515-522, 2000.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics and modeling Journal of Colloid and Interface Science, 112: 588-598, 1986.

EFRO project: Demonstratieproeven voor de sanering van metaal gepollueerde bodems: in situ behandeling door immobilisatie en herbegroeiing, fytoextractie en bio-extractie, Adriaenssens E., Bierkens J., Carleer R, Corbisier P., Clijsters H, Diels L., Hannes L, Lodewijckx C., Mergeay M., Spelmans N., Taghavi S, van der Lelie D., Van Poucke L., Vangronsveld J. , mei 1999.

El-Bassam N., Keppel H., Tietjen C., Arsenic transfer in soils, in Abstr. ESNA Environmental Pollution. Working group, Cadarache, 1975

Elzinga E.J., Van Grinsven J.J.M., Swartjes F.A., General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils, European Journal of Soil Science, 50: 139-149, 1999.

Escrig I., Morell I., Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some spanish sandy soils, Water, Air, & Soil Pollution, 105, (3-4), 507 - 520, 1998.

Farrah H., Pickering W.F., The sorption of lead and cadmium species by clay minerals, Aust. J. Chem. 30, 1417-1422, 1977

Fleming G.A., Walsh T., Ryan P., Some factors influencing the content and profile distribution of trace elements in Irish soil, in Proc. 9th Int., Congr. Soil Sci., Vol 2, Adelaide, Australia, 341p., 1968.

Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P., The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite, Journal of Soil Science. 27: 154-166, 1976.

Ford R.G., Bertsch P.M., Farley K.J., Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging, Environmental Science and Technology, 32: 2028-2033, 1997.

Gadde R.R, Laitinen H.A., Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxiden, Analytical Chemistry., 46: 2022, 1974.

Geebelen W.,Onderzoek naar de mogelijkheden van commerciële natriumsilicaten als bodemadditief voor de immobilisatie van zware metalen in gecontamineerde bodems, IWT-project, 2004-2005.

Geebelen W., Remediation of Pb contaminated soils by phytoextraction and amendment induced immobilisation: biological aspects, doctoraatsproefschrift, LUC, 2002a.

Geebelen W., Adriano D.C., Carleer R., Clijsters H., Vangronsveld J., Amendment induced immobilization of lead in a lead spiked soil: evidence from phytotoxicity studies, Water, air and soil pollution 140 261-277, 2002b.

Geebelen W., Adriano D.C., Van Der Lelie D., Mench M., Carleer R., Clijsters H., Vangronsveld J., Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils, Plant and soil 249: 217-228, 2003.

Gerth J., Brümmer G., Adsorption und festlegung von nickel, zink und cadmium durch goethit (α-FeOOH), Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 316: 616-620, 1983.

Gerritse R.G., Van Driel W., The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. J. Environ. Qual. 13: 197-204; 1984.

Gupta S.K., Vollmer M.K. and Krebs R., The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for tree-level risk assessment and risk management, The Science of the Total Environment 178, 11-20, 1996

Hage J., E. Mulder, Preliminary assessment of three new European leaching tests, Waste management 24 165-172, 2004.

Hamon R.E., M.J. Mclaughlin, G. Cozens, Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments, Evironmental Science and Technology, 36: 3991-3996, 2002.

Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W. W. and Stingeder G. J., Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions, (IUPAC Technical Report), Pure Applied Chemistry, 76, (2), 415-442, 2004.

Iskandar I.K., Environmental restoration of metals-contaminated soils, CRC Press LLC, 60p., 2001.

James R.O., Barrow N.J., Copper reactions with inorganic components of soils including uptake by oxide and silicate minerals; in Copper in soils and plants, Loeragan J. F., Robson A.D., Graham R.D., Eds., Academic Press, New York, 47, 1981.

Jurinak J.J., Santillan-Medrano J., Chemistry of lead and cadmium in soil – soilid-phase formation, Soil Sci. Soc. of America Journal 39 (5): 851-856, 1975.

Kaasalainen M., M. Yli-Halla, Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils, Environmental Pollution vol 126 225-233, 2003.

Kabata-Pendias A., Trace elements in soils and plants, third edition, CRC press, 413p., 2001.

Kim C., Lee Y. and Ong S.K., Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, Chemosphere 51 (9) 845-853, 2003.

Kinniburgh D.G., Jackson M.L., in Adsorption of inorganics at the solid-liquid interface, (M.A. Anderson and A.J. Rubin , Eds), Chapter 3, Ann Arbor Science, Ann Abor, MI, 1981.

Kheboian, C. Bauer, Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments, Analytical Chemistry vol.59 1417-1423, 1987.

Kitagishi K., Yamane I., Eds., Heavy metal pollution in soils of Japan, Japan Science Society Press, Tokyo, 302p. 1981.

Koeckritz T., Thöming J., Gleyzes C. and Ødegård K. E., Simplification of a sequential extraction scheme to determine the mobilisable heavy metal pool in soils, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 29 (4): 197-205, 2001.

Lindsay W.L., Zinc in soils and plant nutrition, Adv. Agron. 24, 147-186, 1972.

Locascio S.J., The relationship of copper availability and soil pH, Solutions, 30-42, 1978.

Lombi E., Hamon R., McGrath S., McLaughlin M., Lability of Cd, Cu and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques, Environmental Science and Technology, 37: 1175-1183, 2003.

Lombi E., Wenzel W.W., Sletten R.S., Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility, Jounal of Plant Nutrition and Soil Science, 162 451-456, 1999.

Lombi E., Zhao F., McGrath S.P., In situ fixation of metals and metalloids using iron-rich co-products. 17th World Congress of Soil Science, Bangkok, 14-21 August 2002, 756.1-756.8.

Lombi E., Zhao F., Wieshammer G., Zhang G., McGrath S.P., In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects, Environmental Pollution, 118 445-452, 2002.

Lombi E., Zhao F., Zhang G., Sun B., Fitz W., Zhang H., McGrath S.P., In situ fixation of metals in soil using bauxite residue: chemical assessment, Environmental Pollution, 118 435-443, 2002.

Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S., Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes, Environmental Science and Technology, 32: 2383-2388, 1998.

Martinez C.E., McBride M.B., Dissolved and labile concentration of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems, Environmental Science and Technology, 33 (5): 745-750, 1999.

Martinez C., McBride M., Solubility of Cd, Cu, Pb and Zn in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides, Environmental Science and Technology, 32: 743-748, 1998.

McBride M.B., Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Inc, New York, 1994.

McBride M.B., Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil, in Copper in soils and plants, Loeragan J. F., Robson A.D., Graham R.D., Eds., Academic Press, New York, 25, 1981.

McBride M., Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products, J. of Environmental Quality 27 (3): 578-584, 1998.

McBride M.B., Blasiak J.J., Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 866-870, 1979.

McBride M., S. Sauvé, W. Hendershot, Solubility control of Cu, Zn, Cd, en Pb in contaminated soils, European journal of soil science 48: 337-346, 1997.

McGrath S.P., Sanders J.R., Shalaby M.H., The Effects of Soil Organic Matter Levels on Soil Solution Concentration and Extractabilities of Manganese, Zinc and Copper, Geoderma, 42, 177-188, 1998.

McKenzie R.M., The adsorption of lead and other heavy metals in oxides of manganese and iron, Australian Journal of Soil Research, 18: 61-73, 1980.

McLaren R.G., Crawford D.V., Studies on soil copper, J. Soil Sci., I The fractionation of copper in soils 24: 172-181; II The specific adsorption of copper by soils, 24: 433-452; III Isotopically exchangeable copper in soils, 25: 111-119, 1973.

Mench M.J., Didier V.L., Löffler M., Gomez A., Masson P., A mimicked in-situ study of metal-contaminated soils with emphasis on Cd and Pb, J. of Environmental Quality Vol. 23, 58-63, 1994a.

Mench M.J., Manceau A., Vangronsveld J., Clijsters H., Mocquot B., Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc, Agronomie, 20, 383-397, 2000.

Mench M., Vangronsveld J., Didier V. and Clijsters H., Evaluation of metal mobility, plant availability and immoblilization by chemical agents in a limed-silty soil, Environmental Pollution 86, 279-286, 1994b.

Mira-T 2004, Ceenaeme J., Geysen D., Gommeren E., Dedecker D., De Naeyer F., Dries V., Van Dijck W., Van Dyck E., Afdeling Bodemonderzoek en Attestering, OVAM, Stalpaert L., MIRA, VMM, Bodemverontreiniging, http://www.milieurapport.be/Portals/sitesource/uploads/miradata/MIRA-T%202004/02_THEMAS/15_BODE/BODE_T2004.PDF

Nolan A., McLaughlin M., Mason S., Chemical speciation of Zn, Cd, Cu and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis, Environmental Science and Technology, 37: 177-181, 2003.

Norvell W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 1285-1292, 1984

Norrish, K., The geochemistry and mineralogy of trace elements, in Trace elements in Soil-Plant-Animal Systems, Nicholas, D.J.D. and Egan, A.R., Eds., Academic Press, New York, 55, 1975

Osté L., In situ immobilisation of Cd and Zn in contaminated soils: fiction of fixation?, PhD, 126 p., 2001.

Römkens P., Dolfing J., Effect of ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples, Environmental Science Technology., 32 (3), 363 -369, 1998.

Peijnenburg W.J.G.M., Jager D.T., Posthuma L., Sijm D.T.H.M., Huidige mogelijkheden en inzichten voor implementatie van metaalbiobeschikbaarheid in de risicobeoordeling van landbouwbodems, RIVM rapport 607220004, maart 2001.

Pickering W., in Cadmium in the environment. Part 1 Ecological cycling, ed. Nriagu, J.O., John Wiley, New York, 365-397, 1980

Quevauviller Ph., van der Sloot H.A., Ure A., Muntau H., Gomez A., Rauret G., Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment, The Science of the Total Environment, 178 133-139, 1996.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller Ph., Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, J. of Environmental Monit. 1: 57-61 , 1999.

Santillan-Medrano, J., and J.J. Jurinak, The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation. Soil Sci. Soc. Am. J. 39:851–856, 1975.

Sauvé S., Free ion activity model and chemical determinations of metal bioavailability in contaminated soils, Vienna workshop, 1999

Sauvé S., Hendershot W., Allen H., Soil solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden, Environ. Sci. Technol., 34 (7): 1125 -1131, 2000.

Sauvé S., Martinez C.E., McBride M., Hendershot W., Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost, Soil Science Society of America Journal, 64: 595-599, 2000.

Sauvé S., Mc Bride M., Hendershot W., Ion selective electrode measurements of Copper(II) activity in contaminated soils, Arch. Environ. Contam. Toxucol. 29: 373-379, 1995.

Sauvé S., Mc Bride M., Hendershot W., Speciation of lead in contaminated soils, Environmental Pollution 98 (2): 149-155, 1997.

Sauvé S., Mc Bride M., Hendershot W., Norvell W., Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter, Water, air and soil pollution 100: 133-149, 1997.

Sauvé S., Mc Bride M., Hendershot W., Norvell W., Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions, Environ. Sci. Technol,. 34, 291-296, 2000.

Schalscha E.B., Morales M., Vergara I., Chang A.C. Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soils. J. Water Poll. Control Fed., 54:175-180, 1982.

Scheidegger A., Lamble G., Sparks D., Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides, Jounal of Colloid and Interface Science, 186: 118-128, 1997.

Sinaj S., Mächler F. and Frossard E., Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and nonpolluted soils, Soil Science Society of America Journal 63: 1618-1625, 1999.

Sparks D.L., Environmental soil chemistry, Academic Press, San Diego, 1995.

Street J.J., Lindsay W.L., Sabay B.R., Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge, J. Environ. Qual. 6: 72-77, 1977.

Strobel B.W., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil, European Journal of Soil Science, 56: 189-196, 2005.

Tack F.M., and Verloo M.G., Impact of single reagent extraction using NH_4OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment, The Science of the Total Environment 178, 29-36, 1996.

Tamura H., Furuichi R., Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with frumkin isotherm, Jounal of Colloid and Interface Science, 195: 241-249, 1997.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry 51 (7): 844-851, 1979.

Thöming J., Calmano W., Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils, Acta hydrochimical Hydrobiology. 26 (6): 338-343, 1998.

Tiller K.G., Hodgson J.F., The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates, Clays Clay Miner. 9: 393-403, 1962.

Tipping E., Rieuwerts J., Pan G., Ashmore M., Lofts S., Hill M., Farago M., Thornton I., The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in

upland soils of England and Wales, Environmental Pollution, 125: 213-225, 2003.

Thöming J., Calmano W., Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils, Acta hydrochimical Hydrobiology. 26 (6): 338-343, 1998.

Tokalioglu S., Kartal S., Birol G., Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils, Turk J. chemistry 27: 333-346, 2003.

Trierweiler J.F., Lindsay W.L., EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 33: 49-54, 1969.

Trivedi P., J. Dyer, D. Sparks, K. Pandya, Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite, J. of colloid and interface science, 2003.

Ure A.M., Single extraction schemes for soil analysis and related applications, The Science of the Total Environment 178: 3-10, 1996.

Ure A.M., Methods of analysis for heavy metals in soils. In B.J. Alloway (Ed.), Heavy metals in soils, second edition, Blackie academic and professional, pp 58-103, 1995.

Ure A.M., Davidson C.M., Chemical speciation in the environment, Blackie, London, 1995.

Van den Abeele Ph., Terrils voor zuivere bodem, Industrie magazine februari, 2000.

Vangronsveld J., Cunningham, S.D., Metal-contaminated soils: in situ inactivation and phytorestoration. Springer-Verlag Berlin Heidelberg and R.G. Landes Company, Georgetown, TX, 1998.

Vangronsveld J., Sterckx J., Van Assche F., Clijsters H., Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground: effects of revegetation and metal immoblilization by beringite, Journal of Geochemical Exploration, 52: 221-229, 1995.

Vangronsveld J., Van Assche F., Clijsters H., Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation, Environmental Pollution, 87: 51-59, 1995.

Vanhaeke F., curcus anorganische massaspectrometrie, RUG, oktober 1997.

Van Rompaey K., Het verband tussen achtergrondwaarden van zware metalen en bodemkenmerken in de bodems van de provincie Antwerpen, Sriptie voorgedragen tot het behalen van de graad van bio-ingenieur in het land- en bosbeheer, Universiteit Gent, academiejaar 1997-1998.

Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Hart B., Powell M., Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils in India, Applied Geochemistry, 18: 1723-1731, 2003.

Vink J.P.M., Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms, Environmental Science and Technology 36: 5130-5138, 2002.

Wada K., Abd-Elfattah A., Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils, J. Soil Sci. Plant Nutr. 24: 417-426, 1978.

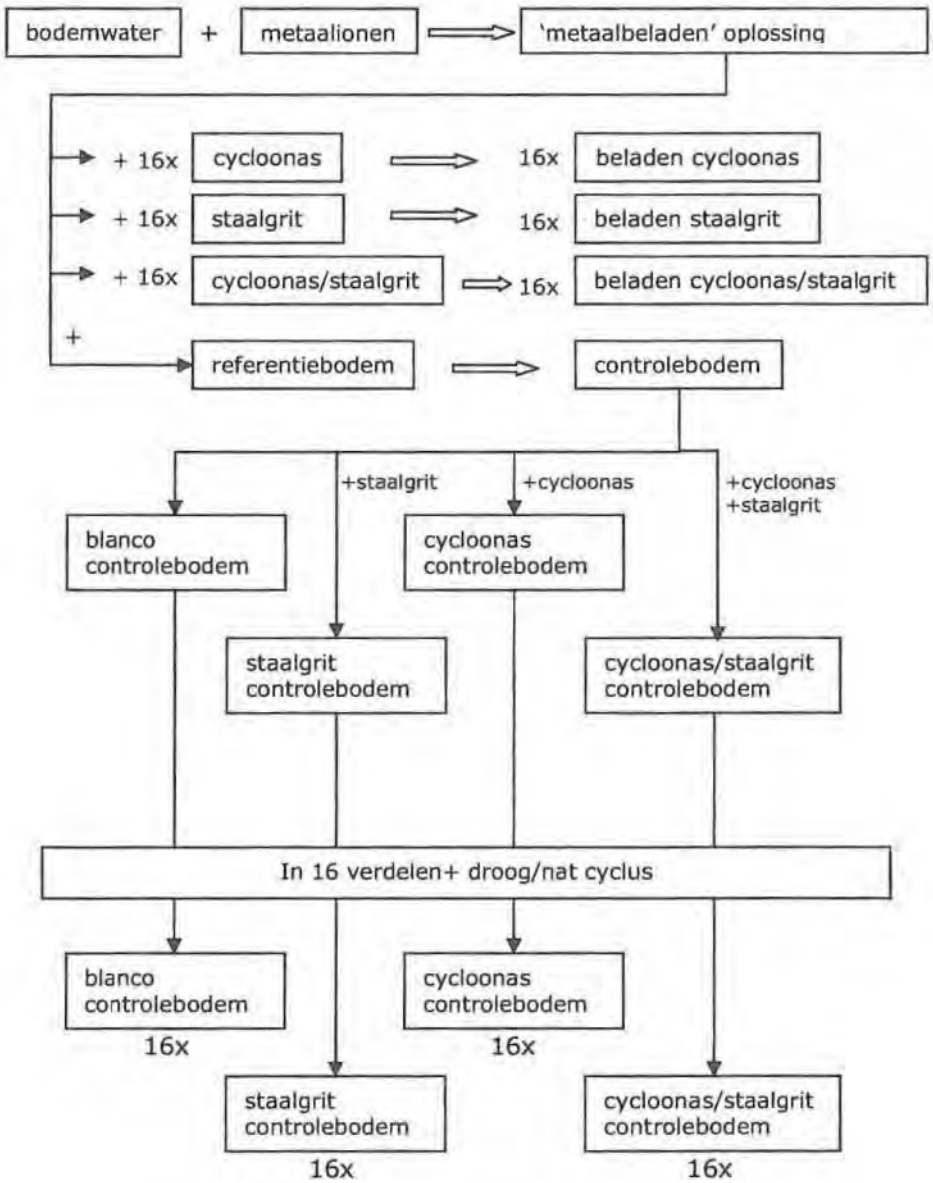
Walker D.J., Rafael Clemente, Asuncion Roig, M. Pilar Bernal, The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils, Environmental Pollution 122: 303-312, 2003.

Wang W., Shan X., Wen B., Zhang S., Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots, Chemosphere, 53: 523-530, 2003.

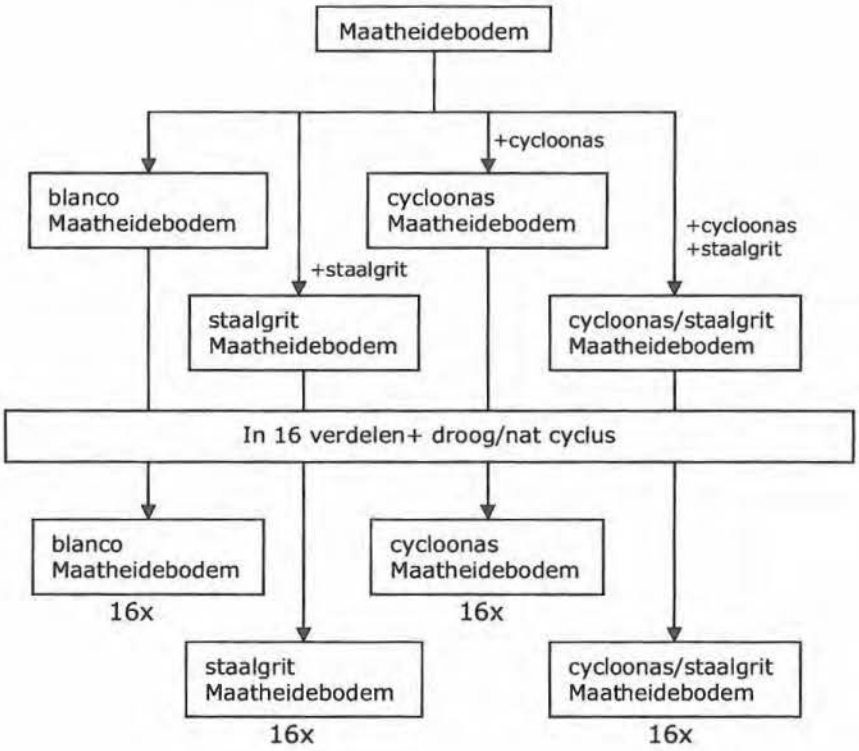
Warren G.P., Alloway B.J., Lepp N.W., Singh B., Bochereau F.J.M., Penny C., Field trial to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides, The Science of the Total Environment, 311: 19-33, 2003.

12 Bijlage

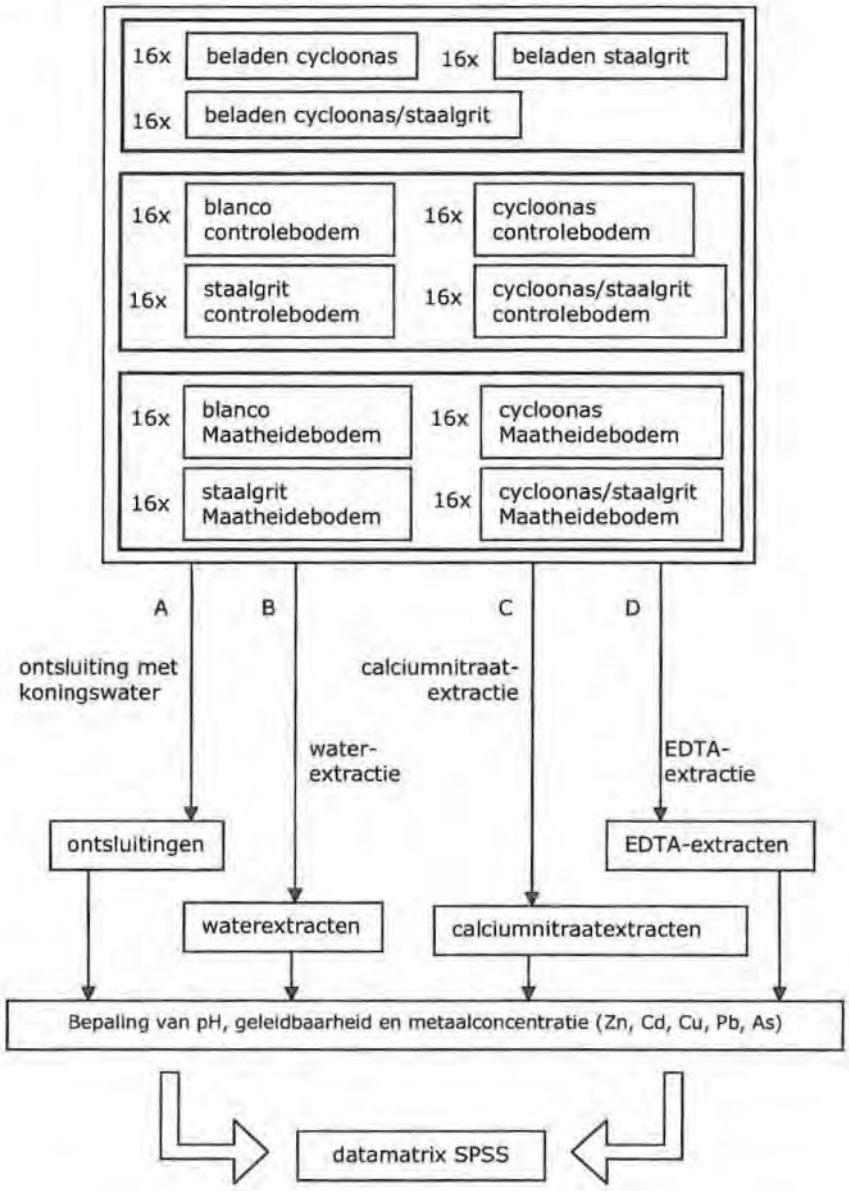
Schema 1: Voorbehandeling additieven en referentiebodem



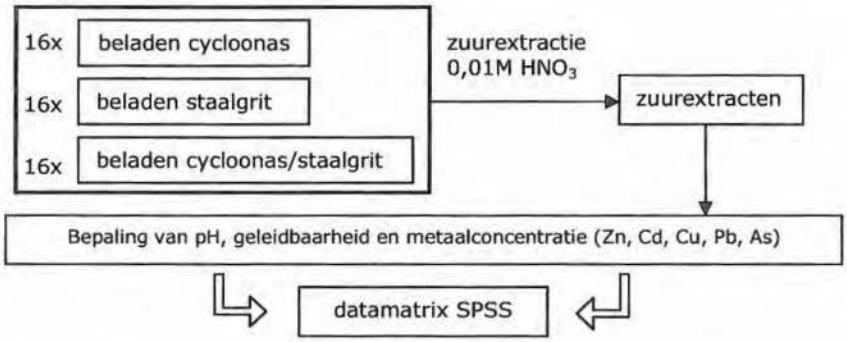
Schema 2: Voorbehandeling Maatheidebodem



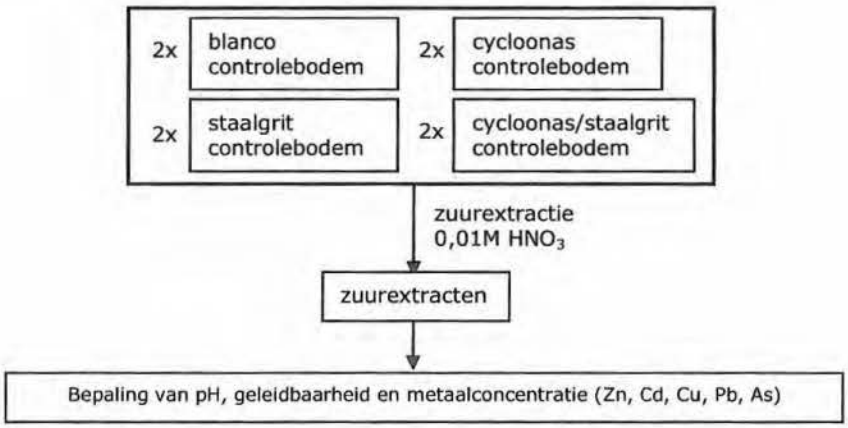
Schema 3: Waterextractie, calciumnitraatextractie, EDTA-extractie en 'aqua regia' ontsluiting



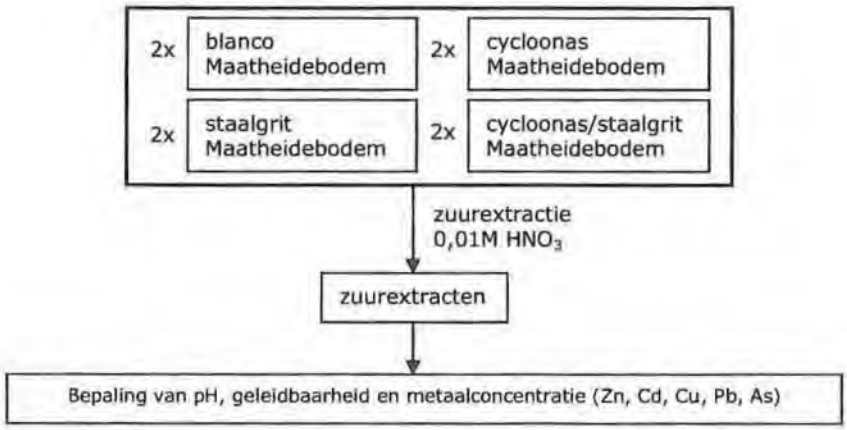
Schema 4: Zuurextractie beladen additieven (0,01M HNO_3)



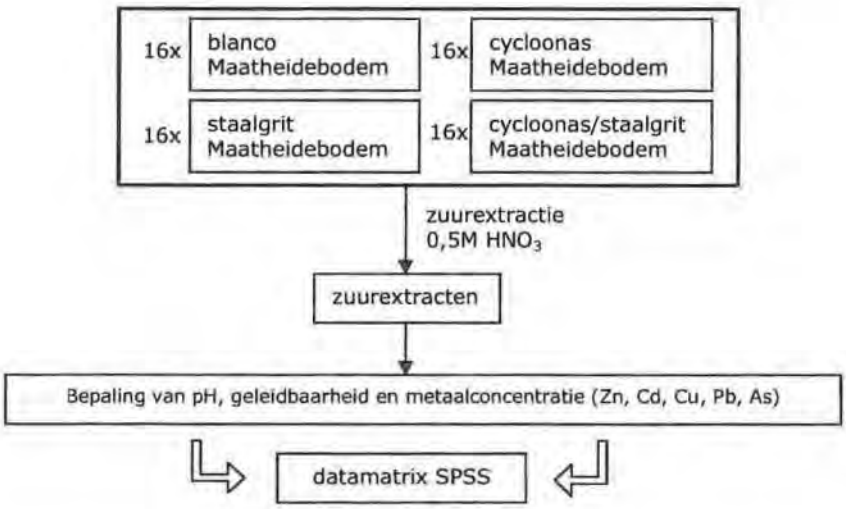
Schema 5: Zuurextractie controlebodem (0,01M HNO_3)



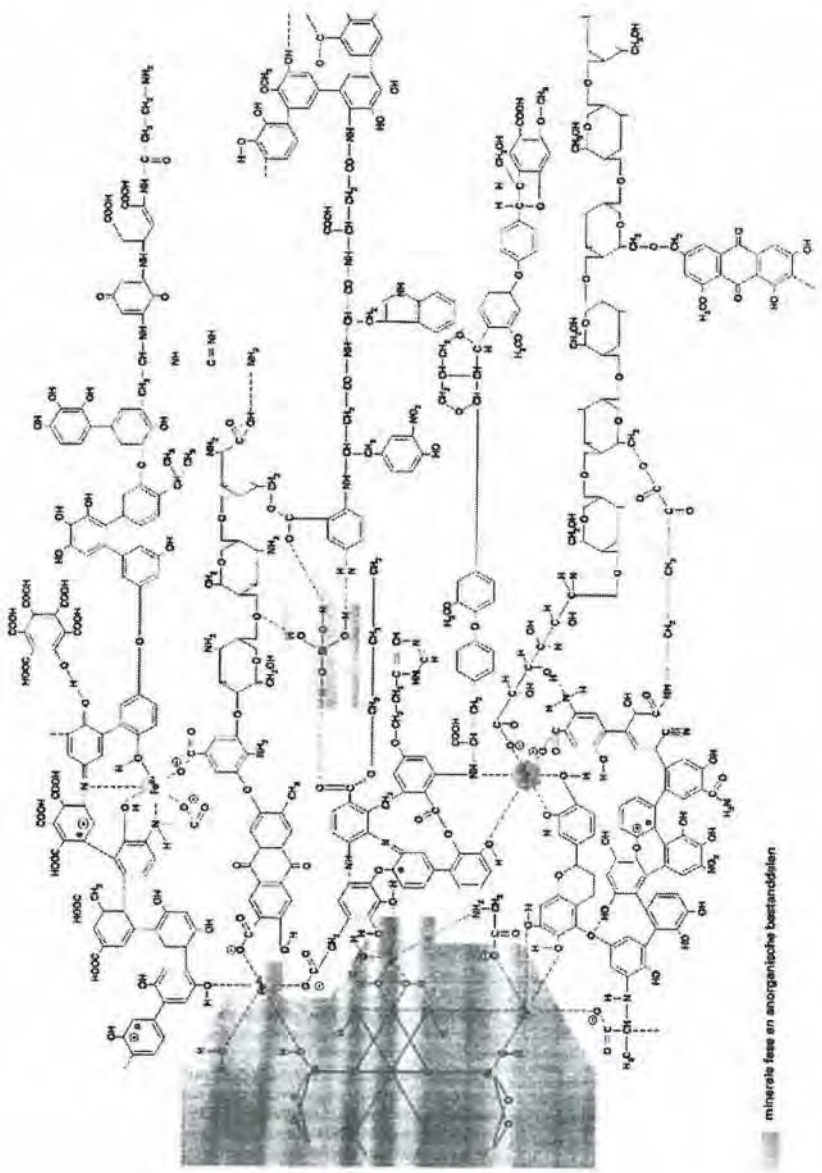
Schema 6: Zuurextractie Maatheidebodem (0,01M HNO_3)



Schema 7: Zuurextractie Maatheidebodem (0,5M HNO_3)



Figuur 12.1: Een model voor een molecule van de humusfractie, (Bouma 1997).



Tabel 12.1: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in 'aqua regia' ontsluitingen van metaalbeladen cycloonas.

cycloonas	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	28346	142	7361	9944	717
staal 2	27788	142	6933	10874	664
staal 3	28160	138	6905	10037	689
staal 4	30390	151	8030	11059	761
staal 5	30204	156	8011	11338	771
staal 6	27509	138	8169	11338	797
staal 7	26115	123	7147	9665	793
staal 8	25186	116	6757	9266	746
staal 9	25372	122	6561	9257	734
staal 10	44888	129	7379	9851	805
staal 11	24628	121	12175	14405	671
staal 12	26952	140	6608	7704	762
staal 13	27323	137	7082	10130	743
staal 14	27138	134	7277	8727	749
staal 15	26580	122	7704	10037	779
staal 16	24442	113	6691	8123	671

Tabel 12.2: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in waterextracten van 'metaalbeladen' cycloonas/staalgrit.

cycloonas/staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	2902	51,3	2	19,3	< 10
staal 2	2628	40,4	<2	14,6	< 10
staal 3	2375	42,5	<2	9,1	< 10
staal 4	3225	59,6	<2	13,1	< 10
staal 5	3746	56,6	2	11,9	< 10
staal 6	3738	71,0	20	136,9	< 10
staal 7	2074	40,2	<2	12,5	< 10
staal 8	2242	42,8	6	25,1	< 10
staal 9	2163	39,8	4	17,4	< 10
staal 10	2237	39,3	<2	15,3	< 10
staal 11	2240	40,1	<2	12,1	< 10
staal 12	2192	36,2	<2	13,3	< 10
staal 13	2193	36,5	<2	9,9	< 10
staal 14	1893	34,7	<2	11,2	< 10
staal 15	1495	35,5	<2	11,2	< 10
staal 16	1862	40,5	<2	8,9	< 10

Tabel 12.3: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in waterextracten van 'metaalbeladen' staalgrit.

staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	25294	146	27	98	< 10
staal 2	17745	88	30	66	< 10
staal 3	14972	89	73	99	< 10
staal 4	18269	97	48	102	< 10
staal 5	16448	86	46	61	< 10
staal 6	14344	83	51	45	< 10
staal 7	16488	79	19	65	< 10
staal 8	9712	49	45	68	< 10
staal 9	16131	89	43	97	< 10
staal 10	15054	68	28	66	< 10
staal 11	12642	68	40	42	< 10
staal 12	13785	76	30	79	< 10
staal 13	14763	79	29	44	< 10
staal 14	14155	70	39	79	< 10
staal 15	11667	62	115	1003	< 10
staal 16	8308	44	42	95	< 10

Tabel 12.4: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in waterextracten van 'metaalbeladen' cycloonas.

cycloonas	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	1832	55,2	6,66	58,6	< 10
staal 2	1374	51,5	4,53	60,5	< 10
staal 3	1689	56,9	5,12	83,1	< 10
staal 4	1977	56,5	6,36	92,5	< 10
staal 5	1516	54,2	5,10	56,9	< 10
staal 6	1623	42,7	5,73	101,5	< 10
staal 7	1221	40,9	4,11	73,6	< 10
staal 8	991	34,4	4,63	65,5	< 10
staal 9	844	38,0	2,87	41,8	< 10
staal 10	765	35,6	2,67	31,2	< 10
staal 11	2565	70,2	14,50	84,1	< 10
staal 12	1199	50,4	5,99	38,3	< 10
staal 13	840	38,1	2,81	34,8	< 10
staal 14	936	40,0	3,02	38,3	< 10
staal 15	620	31,2	2,17	39,5	< 10
staal 16	999	38,2	3,08	41,7	< 10

Tabel 12.5: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in calciumnitraat-extracten van 'metaalbeladen' cycloonas.

cycloonas	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	2432	72,8	10,0	351	< 10
staal 2	2758	77,9	11,6	448	< 10
staal 3	3003	89,9	11,7	411	< 10
staal 4	2889	75,1	11,6	407	< 10
staal 5	2669	81,7	13,2	493	< 10
staal 6	2256	59,3	13,4	478	< 10
staal 7	2778	69,3	11,6	400	< 10
staal 8	2453	64,7	9,7	330	< 10
staal 9	2293	70,6	9,0	315	< 10
staal 10	2063	64,3	9,3	278	< 10
staal 11	3464	97,4	36,8	525	< 10
staal 12	1969	73,5	11,4	278	< 10
staal 13	2291	68,3	10,2	344	< 10
staal 14	2135	67,9	19,3	344	< 10
staal 15	1950	59,3	9,5	281	< 10
staal 16	2156	64,5	10,1	297	< 10

Tabel 12.6: Geleidbaarheid (mS/cm) van waterextracten van 'metaal-beladen' additieven.

geleidbaarheid	cycloonas	staalgrit	cycloonas/staalgrit
staal 1	0,665	0,091	0,751
staal 2	0,682	0,062	0,652
staal 3	0,688	0,055	0,671
staal 4	0,702	0,069	0,803
staal 5	0,696	0,063	0,805
staal 6	0,687	0,053	0,804
staal 7	0,679	0,059	0,691
staal 8	0,659	0,039	0,712
staal 9	0,659	0,061	0,679
staal 10	0,630	0,055	0,633
staal 11	0,530	0,051	0,605
staal 12	0,652	0,050	0,646
staal 13	0,655	0,054	0,655
staal 14	0,660	0,052	0,657
staal 15	0,641	0,043	0,642
staal 16	0,678	0,032	0,684

Tabel 12.7: pH van waterextracten van 'metaalbeladen' additieven.

pH	cycloonas	staalgrit	cycloonas/staalgrit
staal 1	6,61	5,96	6,21
staal 2	6,72	5,93	6,73
staal 3	6,72	5,95	6,69
staal 4	6,69	5,85	6,58
staal 5	6,71	5,83	6,53
staal 6	6,74	5,89	6,52
staal 7	6,83	5,91	6,65
staal 8	6,84	5,88	6,56
staal 9	6,88	5,86	6,62
staal 10	6,96	5,86	6,55
staal 11	6,72	5,87	6,62
staal 12	6,85	5,82	6,61
staal 13	6,90	5,90	6,60
staal 14	6,90	5,93	6,58
staal 15	7,01	6,16	6,65
staal 16	6,94	6,25	6,67

Tabel 12.8: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in calciumnitraat-extracten van 'metaalbeladen' staalgrit.

staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	18223	146,7	<2	55,2	< 10
staal 2	11921	91,4	<2	<2	< 10
staal 3	9934	81,8	31,6	<2	< 10
staal 4	12870	95,4	19,0	<2	< 10
staal 5	12188	94,7	<2	<2	< 10
staal 6	11143	96,5	<2	<2	< 10
staal 7	11471	82,8	<2	<2	< 10
staal 8	10683	94,0	<2	<2	< 10
staal 9	10471	84,8	<2	<2	< 10
staal 10	11351	87,1	<2	<2	< 10
staal 11	6807	54,0	<2	<2	< 10
staal 12	8873	69,2	<2	<2	< 10
staal 13	8850	70,7	<2	<2	< 10
staal 14	10084	83,4	<2	<2	< 10
staal 15	10199	85,3	43,0	983	< 10
staal 16	6224	49,7	<2	<2	< 10

Tabel 12.9: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in calciumnitraat-extracten van 'metaalbeladen' cycloonas/staalgrit.

cycloonas/staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	2992	58,1	<2	41,3	< 10
staal 2	3607	58,9	8,7	65,8	< 10
staal 3	3320	66,3	<2	35,7	< 10
staal 4	4411	90,6	<2	45,7	< 10
staal 5	5121	95,9	5,0	34,6	< 10
staal 6	4322	92,7	21,4	357	< 10
staal 7	3154	65,6	4,1	49,4	< 10
staal 8	3285	70,1	12,8	95,1	< 10
staal 9	3425	66,9	9,8	82,5	< 10
staal 10	3407	67,1	4,9	46,4	< 10
staal 11	3206	63,7	4,1	34,1	< 10
staal 12	3328	58,6	6,5	67,2	< 10
staal 13	3154	57,6	<2	21,3	< 10
staal 14	3415	66,8	<2	34,0	< 10
staal 15	2892	69,4	<2	44,5	< 10
staal 16	3093	70,6	<2	29,1	< 10

Tabel 12.10: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in 'aqua regia' ontsluitingen van 'metaalbeladen' staalgrit.

staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	102230	318	21097	54554	2704
staal 2	87454	270	21840	38290	1887
staal 3	74907	263	24257	34665	1784
staal 4	84294	269	25558	41914	2165
staal 5	80019	232	23606	32714	1701
staal 6	84572	275	26115	38290	1980
staal 7	74535	172	19052	28532	1673
staal 8	70446	169	19238	24071	1329
staal 9	95725	249	28532	41543	2388
staal 10	93866	224	24164	36152	2026
staal 11	76394	195	23327	30390	1691
staal 12	65242	164	18587	26673	1589
staal 13	72398	184	21468	30019	1626
staal 14	77695	204	22212	33643	1822
staal 15	73885	217	22955	33086	1849
staal 16	62082	173	23327	23513	1385

Tabel 12.11: Metaalconcentraties (mg/kg additief) in 'aqua regia' ontsluitingen van 'metaalbeladen' cycloonas/staalgrit.

cycloonas/staalgrit	Zn	Cd	Cu	Pb	As
staal 1	33086	130	2537	10781	637
staal 2	27881	122	4600	11152	671
staal 3	31041	138	2556	11617	616
staal 4	37082	159	1924	10688	702
staal 5	39405	149	2472	9099	716
staal 6	26859	125	6784	11989	709
staal 7	32435	125	3968	9572	674
staal 8	36803	135	5093	8810	686
staal 9	35967	137	5957	8262	736
staal 10	41171	130	4600	9572	635
staal 11	42472	143	3978	10502	694
staal 12	38290	136	5437	10781	659
staal 13	34108	139	3606	9173	706
staal 14	36803	125	2993	8615	631
staal 15	33457	140	6227	7351	680
staal 16	44610	160	3680	11152	572