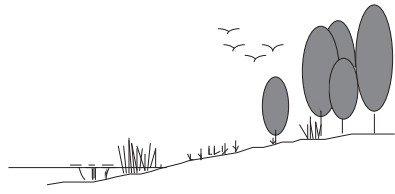


MINIMALE BODEMKWALITEIT:

EEN GEBRUIKSGERICHTE BENADERING
VANUIT DE ECOLOGIE

DEEL 2: IMMOBIELE ORGANISCHE
MICROVERONTREINIGINGEN

M.A. van de Leemkule
S. van Hesteren
M.A. Pruiksma



MINIMALE BODEMKWALITEIT:
EEN GEBRUIKSGERICHTE BENADERING
VANUIT DE ECOLOGIE
DEEL 2: IMMOBIELE ORGANISCHE
MICROVERONTREINIGINGEN

M.A. van de Leemkule
S. van Hesteren
M.A. Pruiksmā

WEB NATUURONTWIKKELING
Donker Curtiusstraat 7-400A
1051 JL Amsterdam

INHOUD

1. INLEIDING	1
1.1. Algemeen kader	
1.2. Doelstelling en onderzoeksvragen	
1.3. Afbakening aandachtsstoffen en onderzoeksmethode	
1.4. Ecologische randvoorwaarden van bodemgebruikscategorieën	
1.5. Opbouw rapport	
2. NAAR EEN MINIMALE BODEMKWALITEIT VOOR IMMOBIELE ORGANISCHE STOFFEN	11
2.1. Immobiele organische stoffen in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning	
2.2. Ecologische randvoorwaarden van bodemgebruikscategorieën in relatie tot immobiele organische verontreiniging	
3. NIET-GECHLOREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN EN MINERALE OLIE	23
3.1. Polynucleaire aromatische verbindingen	
3.2. Styreen	
3.3. Minerale olie	
4. GECHLOREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN	47
4.1. Polychloordibenzodioxines en polychloordibenzofuranen	
4.2. Polychloorbifenylen	
5. BESTRIJDINGSMIDDELEN	63
5.1. Pentachloofenol	
5.2. DDT en metabolieten	
5.3. Cyclo-diënen: aldrin en diëldrin	
5.4. Carbamaten: carbofuran en carbaryl	
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	87
REFERENTIES	93

1 INLEIDING

1.1 ALGEMEEN KADER

Reeds enige tijd is een proces van beleidsvernieuwing in de bodemsanering gaande, onder de naam BEVER (TCB, 1997). Bij de minister van VROM en de Tweede Kamer bestond de wens de in 1995 in werking getreden saneringsregeling van de Wet bodembescherming snel te evalueren. Het formele saneringsdoel uit deze saneringsregeling is dat een geval van bodemverontreiniging multifunctioneel gesaneerd dient te worden, tenzij er 'locatiespecifieke omstandigheden' zijn om hiervan af te wijken (Ouboter & Kooper, 1997). Recentelijk is geconcludeerd dat bodemsanering te duur is en de bodemsaneringsoperatie onvoldoende rendement heeft, omdat per tijdseenheid te weinig gevallen worden aangepakt. Bovendien leidt de omvang van de bodemverontreinigingsproblematiek in relatie tot de voor de aanpak daarvan beschikbare middelen ertoe, dat stagnatie optreedt in ruimtelijke en economische processen (VROM, 1997). De geconstateerde knelpunten hebben geresulteerd in een koerswijziging van een multifunctionele naar een meer functionele benadering van bodemsanering, waarbij de bodem in eerste instantie geschikt gemaakt wordt voor het beoogde gebruik. Herstel van de multifunctionaliteit is echter niet uitgesloten, als dat op grond van rendementsoverwegingen doelmatig is. Waar bodemverontreiniging tot dusverre vooral 'probleemsignalerend' werd benaderd, pretendeert functiegerichte sanering een oplossing te zijn (TCB, 1997). De functionele benadering geldt echter slechts voor gevallen van bodemverontreiniging die dateren van vòòr 1987 (VROM, 1997). Bij nieuwe gevallen dient de verontreiniging terstond volledig te worden verwijderd.

In de functionele benadering staat de vraag centraal welke gebruiksfuncties van de bodem onder welke omstandigheden nog gerealiseerd kunnen worden. Het gaat derhalve om de minimum bodemkwaliteitseisen, teneinde het gewenste gebruik te kunnen realiseren (ontwerpeisen). De TCB heeft aangegeven dat het perspectief van bodembeoordeling daarmee verandert. Er moet meer gedacht worden vanuit gebruikseisen en het ontwerpen van verantwoord en duurzaam bodemgebruik, dan alleen aan het vermijden of accepteren van toxicologische risico's (TCB, 1997). Bij het beoordelen van de geschiktheid van de bodem schiet een strikt humaantoxicologische benadering tekort. De op basis van humane blootstellingsrisico's geformuleerde functiegerichte stofcriteria van de VNG (Moet, 1995) onderstrepen dit. Met betrekking tot bepaalde metalen zijn onder andere voor de gebruiksvorm 'recreatie en

groenvoorziening' getalswaarden aangegeven, waarbij plantengroei vrijwel volledig is uitgesloten (Van Hesteren et al., 1998).

De TCB (1993) waarschuwde reeds in een vroeg stadium voor beperkingen van differentiatie van bodemkwaliteitseisen op grond van humane blootstellingsroutes. Volgens de TCB (1997) is het wenselijk reeds in een vroeg stadium relevante ecologische randvoorwaarden te betrekken bij de gebruiksgerichte bodembeoordeling, omdat anders de aandacht voor andere aspecten van bodemkwaliteit dan de blootstelling van de mens aan contaminanten dreigt te verdwijnen. De huidige opzet van ecotoxicologische risicobeoordeling is echter niet in staat bodems geschikt te verklaren voor specifieke gebruiksvormen (ibid.).

Ecologisch onderzoeks- en adviesbureau **WEB NATUURONTWIKKELING** heeft in opdracht van de TCB recentelijk een inventarisatie-onderzoek uitgevoerd naar de ecologische eisen van verschillende typen bodemgebruik ten aanzien van de bodemkwaliteit (Van Hesteren et al., 1998). Doel van het onderzoek betrof het uitwerken van een gedachtenlijn ten behoeve van het incorporeren van ecologische informatie in de functionele benadering van bodemsanering. Het onderzoek heeft uiteindelijk geresulteerd in een gebruiksspecifieke uitwerking van kwalitatieve ecologische randvoorwaarden voor de minimale bodemkwaliteit, toegespitst op metaalverontreiniging. Voor drie bodemgebruikscategorieën in het stedelijk gebied, te weten tuinen & volkstuinten, openbaar groen & recreatie en bermen & reststroken, is geïventariseerd welke organismen normaal gesproken moeten kunnen voorkomen en welke ecologische bodemfuncties minimaal zijn voor een onbelemmerd gebruik (zie verder § 1.4.). Hoewel het afleiden van getalswaarden geen specifiek doel van onderzoek was, bleek het mogelijk via deze gedachtenlijn te komen tot orde-grootte-indicaties voor de minimale bodemkwaliteit (maximale gehalten van metalen in de bodem).

1.2 DOELSTELLING EN ONDERZOEKSVRAGEN

De resultaten van het bovengenoemde onderzoek betreffende metalen, leidde bij de TCB tot de vraag in hoeverre een dergelijke gedachtenlijn ook voor immobiele organische verbindingen te volgen is. Het onderhavige onderzoek behandelt deze vraag en kan derhalve gezien worden als vervolgonderzoek. Organische verbindingen verschillen van metalen qua gedrag in de bodem (anders dan voor metalen geldt bijvoorbeeld dat organische stoffen wel afbreekbaar zijn) en qua toxische werking. Ook de interactie met planten is principieel verschillend. Bovendien is ecotoxicologisch onderzoek aan organische microverontreinigingen veel schaarser dan aan

metalen. De biobeschikbaarheid van organische stoffen kan sterk veranderen in de tijd, als gevolg van inactivering, omzetting of verdwijning. Voor verontreinigingen die dateren van voor 1987 heeft dit uiteraard consequenties. Bij bodembeoordeling dient hier derhalve rekening mee te worden gehouden. De in dit onderzoek behandelde vragen zijn hierop afgestemd. Doel van het vervolgonderzoek is voor een aantal organische stoffen en stofgroepen te inventariseren in hoeverre het mogelijk en wenselijk is eco(toxico)logische informatie te gebruiken bij het opstellen van gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen (ecologische ontwerpeisen voor verschillende bodemgebruiksfuncties).

In het onderzoek staat een viertal vragen centraal, die nauw met elkaar samenhangen:

- (1) Zijn de voor metaalverontreiniging onderscheiden gebruiksspecifieke kwalitatieve ecologische rand-voorwaarden bruikbaar om te komen tot minimale bodemkwaliteitseisen bij immobiele organische verbindingen, of zijn aanvullingen en/of aanpassingen nodig?
- (2) Is het voor 'oude' organische bodemverontreiniging nodig rekening te houden met de relatie tussen mobiliteit en grondgebruik en het veranderend gedrag van een verbinding in de tijd? In hoeverre en op welke manier kan dit worden meegenomen bij het opstellen van minimale bodemkwaliteitseisen?
- (3) Zijn er vanuit het perspectief van de geselecteerde ecologische randvoorwaarden mogelijkheden tot versoepeling van saneringsnormen bij 'verouderde' organische bodemverontreiniging?
- (4) Is een differentiatie van minimale ecologische bodemkwaliteitseisen naar bodemgebruikscategorieën te maken voor immobiele organische verbindingen?

In dit vervolgonderzoek wordt uitgegaan van dezelfde stedelijke bodemgebruikscategorieën als in het eerste deel betreffende metalen (Van Hesteren et al., 1998). De verkregen informatie heeft echter wel degelijk relevantie als spin-off naar het landelijk gebied.

1.3 AFBAKENING AANDACHTSSTOFFEN EN ONDERZOEKSMETHODE

Uiteraard is het scala aan organische verbindingen te groot om in zijn geheel mee te nemen in het onderzoek. Een selectie van aandachtsstoffen is derhalve onontkoom-

baar. Voor het onderzoek is onder meer van belang dat een verbinding in het stedelijk gebied relatief frequent als verontreiniging in de bodem voorkomt, alsmede dat deze relatief immobiel en persistent is. Het onderzoek kiest een pragmatische definitie van immobiliteit: voor contaminanten die reeds vanaf 1987 in de bodem aanwezig zijn en niet zijn uitgespoeld naar het grondwater geldt dat eventuele geringe mobiliteit (bijvoorbeeld intra-aggregate diffusie) als niet relevant wordt beschouwd. In overleg met de TCB en op basis van het criterium informatiebeschikbaarheid is uiteindelijk gekomen tot de volgende selectie van stoffen en stofgroepen:

- polynucleaire aromatische verbindingen (met name PAK)
- styreen
- minerale olie

- polychloorbifenylen (PCB)
- polychloordibenzodioxines (PCDD)
- polychloordibenzofuranen (PCDF)

- pentachloorfenol (PCP)
- DDT en metabolieten
- cyclodiënen (aldrin en diëldrin)
- carbamaten (carbaryl en carbofuran)

Om te komen tot beantwoording van de in § 1.2. gestelde vragen is literatuuronderzoek verricht. Met behulp van verschillende geautomatiseerde zoeksystemen is gezocht naar recente informatie (met name artikelen, maar ook handboeken en basisrapporten) met betrekking tot de onderscheiden aandachtsstoffen. Met name de relatie tot microbiële activiteit (toxiciteit, biodegradatie en -remediatie), aspecten van veroudering (sorptie, dissipatie, biobeschikbaarheid, ecotoxicologische implicaties), opname door planten, fyto-remediatie en fytoxiciteit, bioaccumulatie en toxiciteit bij bodemfauna en aspecten van doorvergiftiging stonden hierbij centraal. Voor enkele aandachtsstoffen is, bij een schaarste aan recente informatie, tevens gewerkt met enkele oudere artikelen. Dit geldt bijvoorbeeld voor een stof als DDT, waaraan recentelijk niet of nauwelijks nog onderzoek is verricht, gezien het feit dat het gebruik van DDT reeds lange tijd in veel landen is verboden.

1.4 ECOLOGISCHE RANDVOORWAARDEN VAN BODEMGEBRUIKSCATEGORIEËN

In het eerste deel van het onderzoek (Van Hesteren et al., 1998), is een aantal ecologische randvoorwaarden of kwalitatieve bodemkwaliteitseisen geformuleerd voor

de onderscheiden bodemgebruikscategorieën. Enerzijds vanuit het subsysteem flora, anderzijds vanuit de bodemecologie (bodemfauna, microflora en microbiële processen).

Aandachtssoorten en randvoorwaarden vanuit de plantengroei

In de gebruiksgerichte bodembeoordeling heeft de plantengroei een centrale plaats. Vanuit het subsysteem flora zijn specifieke aandachtsoorten en ecologische randvoorwaarden onderscheiden, welke een directe praktische invulling van de bodemgebruikscategorie betekenen (zie tabel 1.1.).

Indien het subecosysteem flora minder gevoelig is voor organische bodemverontreiniging dan bodemfauna, microflora of microbiële processen, ontbreekt de noodzaak aandacht te besteden aan bovenstaande ecologische randvoorwaarden vanuit de plantengroei. Als de relatieve gevoeligheid van hogere planten voor organische contaminanten ten opzichte van de andere subsystemen (bodemfauna en microflora) wel relevant blijkt, is de vraag welke informatie beschikbaar is en in hoeverre deze kan worden toegepast bij gebruiksgerichte bodembeoordeling. Paragraaf 2.2. gaat hier op in.

Tabel 1.1. Kwalitatieve ecologische randvoorwaarden en aandachtsoorten per bodemgebruikscategorie vanuit het subsysteem flora (naar Van Hesteren et al., 1998).

bodemgebruikscategorie	ecologische randvoorwaarden	aandachtsoorten
tuinen & volkstuinten	- siergewassen; - productiegewassen; - grassoorten; - inheemse flora; - symbiotische interacties (mycorrhiza en Rhizobium).	(- Leguminosae)
bermen & reststroken	- grazige vegetaties; - houtachtige dwergstruiken; - bomen; - symbiotische interacties (mycorrhiza en Rhizobium).	(- Trifolium repens) - Festuca rubra; - Festuca ovina; - Agrostis capillaris; - Erica tetralix; - Calluna vulgaris; - enkele boomsoorten.
openbaar groen & recreatie	- algemeen toegepaste groenbeplantingssoorten; - grassoorten.	- Lolium perenne; - Poa pratensis; - Festuca rubra; - 10 boom- en 5 struikvormers.

Sleutelsoorten en -processen ten aanzien van life support functies

Naast genoemde aandachtsoorten en ecologische randvoorwaarden zijn in het eerste deel van het onderzoek (Van Hesteren et al., 1998) sleutelsoorten en -processen geselecteerd vanuit het oogpunt van de life support functies, door middel van het maken van een functionele doorsnede van bodemecosystemen. Inzicht in relaties tussen specifieke life support functies, deelprocessen en de daarbij betrokken soortengroepen (bodemfauna en microflora) is daarbij noodzakelijk. Ten behoeve van gebruiksgerichte beoordeling van bodemkwaliteit is een door Schouten et al. (1997) opgesteld schema van het indicatorsysteem voor life support functies gemodificeerd, waarbij enerzijds selectieve keuzen zijn gemaakt voor wat betreft deelprocessen en soortengroepen, anderzijds aanpassingen en toevoegingen zijn doorgevoerd, als gevolg van recente wetenschappelijke inzichten en op basis van het criterium bruikbaarheid en diversiteit van blootstellingsroutes (Van Hesteren et al., 1998). Tabel 1.2. toont hiervan het resultaat.

Regenwormen als sleutelgroep

Als sleutelgroep binnen de bodemfauna is gekozen voor regenwormen. Het blijkt dat verschillende ecologische categorieën (epigeïcs, endogeïcs en aneïcs) regenwormen bij veel deelprocessen van life support functies betrokken zijn (Van Hesteren et al., 1998). Regenwormen reageren snel op milieuverstoreningen en er bestaat bovendien veel ecotoxicologische informatie over hun relatie met bodemverontreiniging. De geselecteerde sleutelgroep biedt tevens mogelijkheden voor differentiatie van de bodemgebruikscategorieën, omdat bepaalde gebruiksvormen (bermen & reststroken; openbaar groen & recreatie) een lagere activiteit van regenwormen vergen dan andere (tuinen & volkstuinten). Met name effecten van bodemverontreiniging op de reproductie zijn relevant, omdat een verminderde reproductie de herstelcapaciteit van een populatie sterk minimaliseert, wat mogelijk kan leiden tot extinctie (Marinissen, 1995).

Nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie als sleutelprocessen

In het kader van dit onderzoek zijn met name microbiële processen en -soortengroepen die zijn gerelateerd aan de life support functies zoals aangegeven in tabel 1.2. relevant. Dit zijn naast de mycorrhiza-fungi, vooral de verschillende microbiologische omzettingen binnen de stikstofcyclus. Over het algemeen is er binnen de microflora een grote mate van functionele redundantie. Bodemprocessen worden gemeten als somparameters, waardoor niet bekend is welke soorten wel en welke geen effect ondervinden (Tenner et al., 1997). Dit nadeel neemt af naarmate er

minder functionele redundantie bestaat, er zijn immers minder soorten onderdeel van de somparameter. Bovendien zijn processen, waarvoor weinig functionele redundantie bestaat kwetsbaarder voor soortverschuivingen. Om geschikte sleutelprocessen te identificeren is een bruikbare invalshoek het inventariseren voor welke specifieke deelprocessen binnen de stikstofcyclus weinig functionele redundantie bestaat. Dit geldt met name voor de symbiotische stikstoffixatie en voor nitrificatie (Van Hesteren et al., 1998).

Tabel 1.2. Functionele doorsnede van het bodemecosysteem ten behoeve van gebruikgerichte bodembeoordeling (gemodificeerd naar Schouten et al., 1997).

life support functies	deelprocessen	sleutelsoorten en -groepen
afbraak van organisch materiaal	- fragmentatie - organische substraat omzetting	- regenwormen - microflora
recycling van nutriënten	- microbiële activiteit - begrazing microflora	- microflora - regenwormen
nutriëntenbeschikbaarheid voor planten	- nutriënten- en wateropname - symbiotische stikstoffixatie - nitrificatie	- mycorrhiza-fungi - Rhizobium - nitrificerende microflora
bodemstructuurvorming	- bioturbatie/ aggregaatvorming	- regenwormen

Symbiotische stikstoffixatie is onder meer bekend bij bacteriële associaties (Rhizobium, Bradyrhizobium) met Leguminosae en symbiosen van actinomyceten (Frankia) met niet-vlinderbloemige angiospermae (bijvoorbeeld Alnus). Vanuit het oogpunt van de gebruikgerichte bodembeoordeling is de Rhizobium/Leguminosae associatie het meest praktisch en indicatief te gebruiken als sleutelproces (ibid.). Symbiotische stikstoffixatie met Rhizobium is met name van belang voor de bodemgebruikscategorie tuinen & volkstuinten en in mindere mate voor bermen & reststroken.

Het proces van nitrificatie in de bodem heeft een aanzienlijk praktisch belang. Veel studie is verricht naar ecologische relevantie van de verschillende stappen in de stikstofcyclus, met name in relatie tot bodemvruchtbaarheid (Rother et al., 1982). Ammonificatie en nitrificatie blijken vanuit een dergelijk oogpunt zeer essentieel. De functionele redundantie ten aanzien van ammonificatie is echter aanzienlijk, terwijl slechts een gering aantal soorten betrokken is bij de nitrificatie (mond. med. Doelman, 1997; Van Beelen & Doelman, 1997; Gezondheidsraad, 1991; Rother et al., 1982). Naast enkele bacteriegeslachten betrokken bij de chemoautotrofe nitrificatie, zoals Nitrosomonas, Nitrococcus en Nitrobacter, betreft dit enkele bacteriën (Arthrobacter) en actinomyceten die een rol spelen in heterotrofe nitrificatie (Beare et al., 1995). De geringe redundantie maakt het proces zeer gevoelig voor verstorin-

gen van milieucondities. Een verstoring in het evenwicht van de twee fasen binnen het nitrificatieproces (omzetting van ammonium in nitriet en omzetting van nitriet in nitraat) kan onder meer leiden tot een accumulatie van het toxische intermediair nitriet in de bodem (Dusek, 1995). Nitrificatie is geselecteerd als een bruikbaar sleutelproces in de gebruiksgesichte bodembeoordeling (Van Hesteren et al., 1998). Het proces is zeer geschikt voor prognostische of diagnostische testen van de bodemkwaliteit (Doelman & Vonk, 1994; Gezondheidsraad, 1991) en biedt aanknopingspunten voor differentiatie via bodemgebruikseisen (bodemvruchtbaarheid). Het belang van nitrificatie voor bermen & reststroken wordt hierbij relatief klein geacht ten opzichte van de beide andere bodemgebruikscategorieën (Van Hesteren et al., 1998).

Methaanoxidatie

De opname van methaan door de bodem kan eveneens worden opgevat als belangrijk proces met betrekking tot het life support system (mond. med. Verstraete, 1998). Algemeen bekend is de rol die atmosferisch methaan speelt ten aanzien van het additioneel broeikas effect. De bijdrage van methaan aan dit effect wordt geschat op 15% (Ojima et al., 1993). Recentelijk is het belang van bacteriële methaanoxidatie in aërobe bodems voor het modiale atmosferische methaanbudget duidelijk geworden (Dörr et al., 1993). Bodems 'consumeren' op mondiale schaal circa 30-60 Tg methaan per jaar (King & Schnell, 1994; Ojima et al., 1993). De grootte van de consumptie is daarmee vergelijkbaar met de totale jaarlijkse toename van methaan in de atmosfeer. Hoewel het functioneren van de bodem als 'sink' voor methaan een wijdverspreid fenomeen is (Ojima et al., 1993), bestaat er nog weinig wetenschappelijk inzicht betreffende de kinetiek van dit proces (Bender & Conrad, 1993). Bij methaanoxidatie zijn methylootrofe bacteriën betrokken (Striegl, 1993), die zeer gevoelig zijn voor veranderingen van milieucondities (bijvoorbeeld landgebruik, bodemvocht en stikstofbudget) (Ojima et al., 1993; Yavitt et al., 1993; King & Schnell, 1994). Het lijkt evident dat bodemverontreinigende stoffen direct (inhibitie van methaanoxidatie) of indirect (via hun effect op stikstofomzettingen in de bodem) invloed kunnen uitoefenen op de consumptie van methaan in de bodem en daarmee op het broeikas effect. Hoewel het belang van methaanoxidatie in de bodem duidelijk is en er een direct verband bestaat met bodemgebruik, valt dit proces om pragmatische redenen buiten de scope van dit onderzoek. Dit is ons inziens te rechtvaardigen vanuit de geringe schaalgrootte van de stedelijke bodemgebruikscategorieën en de beperkte betekenis voor het mondiale broeikasprobleem. Uiteraard is dit aanvechtbaar.

1.5 OPBOUW RAPPORT

Hoofdstuk 2 gaat in op enkele aspecten betreffende het gedrag van immobiele organische stoffen in de bodem en de consequenties daarvan voor bodembeoordeling. In dit hoofdstuk wordt voorts gekeken naar de bruikbaarheid van de in §1.4. beschreven aandachtsoorten, ecologische randvoorwaarden en sleutelsoorten en -processen voor organische microverontreinigingen. Op basis hiervan worden in de hoofdstukken 3 tot en met 5, voor respectievelijk niet-gechloreerde aromatische verbindingen, gechloreerde aromatische verbindingen en bestrijdingsmiddelen, de mogelijkheden geëvalueerd om vanuit een ecologische invalshoek te komen tot versoepelde saneringsnormen en/ of gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteits-eisen. Tot slot vat hoofdstuk 6 de conclusies van het inventarisatieonderzoek samen, waarbij tevens aspecten van het eerdere onderzoek betreffende metalen worden betrokken.

2 NAAR EEN MINIMALE BODEMKWALITEIT VOOR IMMOBIELE ORGANISCHE STOFFEN

Dit hoofdstuk gaat in op het functiegericht omgaan met immobiele, persistente organische bodemverontreiniging. Paragraaf 2.1. behandelt enkele relevante algemene aspecten betreffende de binding, biobeschikbaarheid en biodegradatie van organische stoffen in de bodem. Paragraaf 2.2. evalueert de bruikbaarheid van de in § 1.4. beschreven aandachtsoorten, ecologische randvoorwaarden, sleutelsoorten en -processen vanuit het oogpunt van organische microverontreiniging. Hierbij worden aspecten van biobeschikbaarheid en 'veroudering' van bodemverontreiniging betrokken, alsmede enkele aanvullingen en wijzigingen aangegeven en beargumentteerd. Op basis hiervan worden in de volgende hoofdstukken stofspecifieke gegevens geëvalueerd in het licht van de bruikbaarheid voor en de mogelijkheid tot het opstellen van (versoepelde) gebruikgerichte minimale bodemkwaliteitseisen in het stedelijk gebied.

2.1 IMMOBIELE ORGANISCHE STOFFEN IN DE BODEM: INACTIVERING, OMZETTING EN VERDWIJNING

Het op juiste wijze afleiden van minimale bodemkwaliteitseisen hangt voor een groot deel af van de beschikbare kennis en inzichten over het gedrag van stoffen in de bodem. Gesimplificeerd gesteld bestaat een bodem uit vier fasen, vast (bodemdeeltjes), vloeibaar (water), gas (bodem atmosfeer) en tenslotte biota (Brusseau, 1997). Wanneer de bodem verontreinigd raakt met een organische verbinding, betekent dat dat de contaminant geassocieerd wordt met één of meer van bovengenoemde fasen. De partitie van de verbinding over de verschillende fasen hangt onder meer samen met specifieke stoffeigenschappen en fase-overgangprocessen. De meest relevante fase-overgangprocessen betreffen (1) het in oplossing gaan (overgang van pure contaminant naar de waterfase), (2) vervluchtiging (overgang van de water- naar de gasfase) en (3) sorptie (binding aan de vaste fase) (ibid.). Het gedrag van organische microverontreinigingen in de bodem wordt voor het belangrijkste deel bepaald door de verdeling tussen de water- en vaste fase (Beck et al., 1993). De meeste immobiele organische contaminanten hebben een hydrofoob (lage wateroplosbaarheid) en lipofiel karakter. Dergelijke verbindingen zijn meestal sterk gebonden aan organisch materiaal en bodemdeeltjes (Tenner et al., 1997). Dit

verlaagt de biobeschikbaarheid en toxiciteit voor planten (opname door plantewortels, translocatie en accumulatie in de plant; Shimp et al., 1993; Breunis, 1998), bodemfauna (bijvoorbeeld opname en accumulatie bij regenwormen; Belfroid et al., 1995), op de bodem levende fauna (via doorvergiftiging) en microorganismen en heeft daarmee eveneens invloed op de biodegradatie.

Verschillende studies duiden op een sterke temporele afname van de biobeschikbaarheid van organische contaminanten (verouderingseffect of 'aging'). Daarom stelt Alexander (1995) dat kortdurende laboratoriumexperimenten kunnen leiden tot overschatting van de ecotoxicologische risico's van 'verouderde' verontreinigingsgevallen. Het verouderingsproces is meestal het resultaat van adsorptie van organische contaminanten in micro- of nanoporiën en/of in de bodemmatrix (Verstraete & Devliegher, 1996). Dit betekent dat geruime tijd na de verontreiniging sterk gebonden residuen van organische verbindingen in de bodem aanwezig zijn, die niet of nauwelijks extraheerbaar zijn. Voor specifieke stoffen kan dit gaan om wel 100 tot zelfs 1000 mg gebonden contaminant per kg organisch bodemmateriaal (Khan, 1982; geciteerd in Verstraete & De Vliegheer, 1996). Ook De Jonge (1996) wijst op het feit dat aan organisch bodemmateriaal geadsorbeerde residuen zeer persistent zijn en langzaam beschikbaar komen over een periode van (tientallen) jaren. Het verband tussen totaalgehalten in de bodem en het ecologisch functioneren van de bodem is volgens hem daarom moeilijk te leggen (ibid.).

Chemische binding

Er zijn twee algemene mechanismen waarmee organische verontreinigende stoffen aan de bodem worden gebonden: chemische binding en fysische sorptie. Terwijl fysische sorptie een algemeen verschijnsel is bij organische contaminanten, beperkt chemische binding zich tot bepaalde moleculen. Chemische binding is het resultaat van een chemisch stabiele, covalente binding. Deze wordt gevormd tussen de betreffende contaminant en de humusdeeltjes van de bodem. De hierdoor gevormde complexen zijn zeer bestand tegen zowel fysisch-chemische processen in de bodem als microbiële afbraak (Verstraete & Devliegher, 1996). Uit verschillende studies is gebleken dat de chemisch gebonden residuen (humus-polymere complexen) toxicologisch inactief zijn en dat geen toxische remobilisatie plaatsvindt. Verstraete & Devliegher (ibid.) wijzen echter op het feit dat bepaalde gevormde intermediaire producten van humificatie wel uiterst toxisch kunnen zijn. Het is evident dat wanneer dergelijke residuen loskomen van de minerale bodemdeeltjes wel mineralisatie optreedt. Deze vindt echter plaats met een lage snelheid, vergelijkbaar met de mineralisatie van normale humus (ibid.).

Fysische sorptie

De extraheerbaarheid van recent aan de bodem toegevoegde contaminanten is meestal hoog. Naarmate een verbinding langer in de bodem persisteert, wordt deze steeds resistenter ten aanzien van extractie door verschillende oplosmiddelen (Alexander, 1995) en degradatie (Brusseau, 1997). Dit hangt in belangrijke mate samen met sorptie/desorptie-processen. Sorptie heeft betrekking op moleculen, welke zijn geadsorbeerd aan of in de bodemmatrix zonder de vorming van covalente bindingen (Verstraete & Devliegher, 1996). Er is momenteel nog weinig wetenschappelijke overeenstemming betreffende het precieze sorptiegedrag van non-ionische verbindingen in de bodem (Beck et al., 1993; Brusseau, 1997). Wel duidelijk is dat de octanol/waterpartitiecoëfficiënt en wateroplosbaarheid van een verbinding daarbij een belangrijke rol spelen (Beck et al., 1993). De Jonge (1996) stelt dat bij risicobeoordeling van bodemverontreinigende koolwaterstoffen, rekening moet worden gehouden met de kinetische aspecten van sorptie in relatie tot biobeschikbaarheid.

Zowel sorptie als desorptie zijn bifasische processen (Alexander, 1995). Dit hangt samen met het feit dat sorptie zich op twee manieren manifesteert: (1) een relatief snelle, oppervlakkige en reversibele sorptie aan de bodem en (2) een relatief langzame, sterke en vrijwel irreversibele diffuse sorptie in micro- of nanoporiën en/ of in de bodemmatrix (Verstraete & Devliegher, 1996). Naarmate een verontreiniging 'veroudert' betekent dit niet alleen dat een groter deel van de verontreiniging moeilijker desorbeert en biobeschikbaar wordt voor bijvoorbeeld planten en bodemfauna (en dus minder toxisch), maar tevens dat er een grotere fractie in de bodem achterblijft, als gevolg van slechte biodegradeerbaarheid en een afnemend belang van verticaal transport en vervluchtiging (Alexander, 1995). Recente inzichten duiden zelfs op een trifasisch sorptie/desorptie-gedrag, met een relatief snelle, een trage en een zeer trage fase (mond. med. Govers, 1998).

Dissipatie

Het is belangrijk onderscheid te maken tussen veroudering van verontreiniging als gevolg van sorptie aan de bodem (en/ of chemisch gebonden residuen) en zelfreiniging/ verdwijning van gecontamineerde bodemcompartimenten in de tijd (dissipatie), hoewel de relatie tussen beide evident is. Dissipatie betreft een afname van het totaalgehalte van organische stoffen in de bodem, veroudering een afname van het biobeschikbaar gehalte. Er zijn verschillende dissipatieprocessen te onderscheiden,

te weten: verticaal transport (door 'leaching' of door fauna), vervluchtiging, biodegradatie en chemische afbraak (Beck et al., 1993). De dissipatie van organische contaminanten uit de bodem is onder meer afhankelijk van de fysisch-chemische eigenschappen van de bodem en de betreffende stof. Deze is over het algemeen bifasisch (ook voor wat betreft individuele dissipatieprocessen), met een eerste fase waarbij verlies met een relatief hoge snelheid optreedt gevolgd door een veel langzamere tweede fase. Deze laatste fase wordt ook wel de residue fase genoemd (Beck et al., 1995). Een verklaring voor genoemde kinetiek dient gezocht in de relatie tot sorptie- en desorptieprocessen. De dissipatiesnelheid wordt namelijk kinetisch beperkt door fundamentele mechanismen van sorptie en desorptie, zoals sterke hydrofobe interacties met organisch materiaal en verpakking in poriën (Commandeur, 1994; Beck et al., 1995). Deze bepalen de partitie van de contaminant over de verschillende bodemfasen en daarmee de beschikbaarheid voor de verschillende dissipatieprocessen (Beck et al., 1995). Intraparticulaire, diffuse sorptie van de contaminant kan er bijvoorbeeld voor zorgen dat direct contact tussen het substraat (contaminant) en micro-organismen niet meer mogelijk is (Commandeur, 1994). De snelheid waarmee een stof door de bodemmatrix diffundeert naar een voor micro-organismen bereikbare plaats is dan bepalend voor de microbiële afbraaksnelheid (ibid.).

Voor bepaalde contaminanten (niet-vluchtige, hydrofobe en recalcitrante verbindingen als hoog-moleculaire PAK, PCDD, PCDF, DDT en drins) geldt, dat een groot percentage van het initiële gehalte na zeer lange tijd nog in de bodem persisteert (Beck et al., 1995). De kinetische beperking van dissipatie heeft niet slechts betekenis voor processen van zelfreiniging in de tijd en de relevantie van het gebruik van halfwaardetijden in risicobeoordeling (een DT50 zegt in het geval van bi- of trifasische dissipatie weinig over de uiteindelijke persistentie), maar tevens voor de remediatie-mogelijkheden van organische bodemverontreiniging, met name oude, sterk gebonden residuen. Vanuit een gebruikgerichte benadering van bodemkwaliteit is de vraag gerechtvaardigd, of en in hoeverre immobiele residuen gesaneerd moeten worden. Hierop wordt onder meer in hoofdstuk 6 ingegaan.

Opname en translocatie door planten

Ook de opname door planten kan als dissipatieproces worden beschouwd. Ten aanzien van organische bodemverontreinigende stoffen zijn vier blootstellings- of opnameroutes van planten te onderscheiden (Wild et al., 1992):

- (1) passieve wortelopname (met de transpiratiestroom) vanuit de bodemoplossing;
- (2) bladopname van vervluchtigde stoffen uit het bodemoppervlak;

- (3) direct contact van wortels en/ of bladeren met gecontamineerde bodemdeeltjes;
- (4) actieve opname door middel van zogenaamde oliekanaalsystemen in de wortel.

De eerste twee routes zijn vrij algemeen, de laatste zijn slechts relevant voor zeer specifieke omstandigheden en/ of plantensoorten (Ryan et al., 1988; Breunis, 1998). Voor de meeste studies geldt, dat het relatieve belang van de eerste ten opzichte van de tweede route niet te achterhalen valt (Ryan et al., 1988), hoewel duidelijk mag zijn dat voor weinig-vluchtige verbindingen de significantie van route 2 beperkt zal zijn. Het interne gehalte in de plant is het gevolg van genoemde opnamemogelijkheden alsmede de directe opname uit de atmosferische contaminanten, minus metabolische verliezen in de plant (ibid.). Verschillende factoren, waaronder de opnameroute, specifieke stofeigenschappen en stofconcentratie, alsmede de translocatie van de verbinding in de plant zelf, bepalen uiteindelijk de verdeling over onder- en bovengrondse plantendelen.

Passieve wortelopname uit de bodemoplossing is vergelijkbaar met de verdeling van een verbinding tussen de water- en vaste fase (ibid.). Daarom wordt de wortelopname nogal eens gerelateerd aan de meest gangbare maat voor de lipofiliteit, de octanol/ water-partitiecoëfficiënt ($\log K_{ow}$) van een verbinding; de translocatie van wortel naar spruit wordt in het algemeen aan zowel de $\log K_{ow}$ als de transpiratiesnelheid van de plant gerelateerd (ibid.). Benadrukt dient dat de totale wortelopname afhankelijk is van de gemiddelde concentratie van een stof gedurende de gehele (voorafgaande) groeiperiode van een plant. Dit benadrukt het belang van dissipatie in de tijd, zoals bijvoorbeeld microbiële afbraak, voor de uiteindelijke bioconcentratie van organische verbindingen in planten.

Bij verbindingen met een relatief lage $\log K_{ow}$ ($< 4,5$) is translocatie van wortel naar spruit waarschijnlijk (Ryan et al., 1988). Voor contaminanten met een $\log K_{ow}$ groter of gelijk aan 4 geldt dat zij goed geadsorbeerd worden aan bodemdeeltjes, organische stof en plantenwortels, maar slecht getransporteerd worden in de bodemoplossing of de plant (Breunis, 1998). Ter illustratie is in tabel 2.1. een overzicht gegeven van de $\log K_{ow}$ van enkele bij dit onderzoek betrokken stoffen. In het bodemecosysteem is sprake van competitie tussen het wortelsysteem van de plant en de organische fractie van de bodem voor wat betreft het onttrekken van organische verbindingen aan de bodemoplossing. Sorptieverschijnselen (en het organisch stofgehalte) bepalen derhalve mede het voor planten opneembare gedeelte van contaminanten. Op basis van de $\log K_{ow}$ komen Ryan et al. (1988) tot de conclusie dat PAK, PCB, DDT, DDE en TCDD zich wel sterk aan (de buitenkant van)

plantenwortels kunnen binden, maar dat translocatie naar bovengrondse plantende-
len waarschijnlijk niet relevant is. Voor meer stofspecifieke informatie over plant-
opname en lipofiliteit wordt verwezen naar de volgende hoofdstukken.

Tabel 2.1. De log K_{ow} van enkele aandachtsstoffen. (*) gecorrigeerd voor dissociatie
van hydroxylgroepen bij pH=6 (gebaseerd op Moet, 1995; Flohr, 1982; Sims &
Overcash, 1983; Ferro et al., 1994).

Verbinding	log K_{ow}
diëldrin	5,0
carbofuran	2,1
DDT	6,2
TCDD	6,1
styreen	3,1
aroclor 1254	6,0
benzo(a)pyreen	6,4
PCP	3,3*/ 5,2

Biodegradatie

Micro-organismen zijn van groot belang voor de bodemvruchtbaarheid, onder meer
via de afbraak van dood organisch materiaal (zie § 1.4.), maar tevens voor de
biodegradatie van organische verontreinigingen (Van Beelen & Doelman, 1997).
Specifieke organische contaminanten kunnen, afhankelijk van de aard van het
micro-organisme, het milieu (bijvoorbeeld bodemtype) en de molecuulstructuur, als
primaire of secundaire bron van koolstof voor micro-organismen dienen
(Commandeur, 1994). De meeste (antropogene) organische verbindingen kunnen dan
ook door de in het milieu aanwezige micro-organismen worden gemineraliseerd. De
afbraakroutes verlopen in principe analoog aan die van natuurlijke organische
verbindingen. Onder ideale omstandigheden worden koolwaterstoffen volledig
gemineraliseerd (omgezet in biomassa en mineralen). Niet-gehalogeneerde koolwa-
terstoffen zijn relatief gereduceerde stoffen, vooral naarmate ze meer verzadigd zijn.
Zij worden daarom goed afgebroken in een aëroob milieu. Polygehalogeneerde
koolwaterstoffen zijn daarentegen relatief geoxideerde verbindingen, vooral
naarmate het molecuul meer chloorsubstituenten bevat, en worden in theorie goed
afgebroken onder gereduceerde anaërobe omstandigheden (Commandeur, 1994;
Miller & Herman, 1997). Een belangrijke voorwaarde voor microbiële mineralisatie
in de bodem is dat geen andere reacties eerder en/ of sneller optreden, die de verbinding
aan de feitelijke afbraak onttrekken. Sterke binding aan organische bodemfrac-
ties kan er voor zorgen dat biodegradatie niet of nauwelijks plaatsvindt. Ook de
toxiciteit van bepaalde contaminanten (en afbraakproducten) voor micro-organis-
men leidt in veel gevallen tot vertraging of inhibitie van de biodegradatie.

De microbiële afbreekbaarheid (het tegengestelde van persistentie) van één en dezelfde verbinding kan al met al variëren van nauwelijks tot zeer afbreekbaar (Commandeur, 1994). Deze is namelijk geen op zichzelf staande eigenschap, maar een resultante van de interactie van de stof met de aanwezige micro-organismen (de intrinsieke afbraakmogelijkheden van organismen - de aanwezigheid van geschikte enzymen - kunnen veranderen in relatie tot tijd of milieu) en karakteristieken van micro- en macromilieu. Een aansprekend voorbeeld is enhanced rhizosphere biodegradation, het verschijnsel dat plantengroei, via beïnvloeding van de rhizosfeer, de microbiële afbraak van bepaalde organische verbindingen kan stimuleren (Aprill & Sims, 1990; Reilley et al., 1996; Breunis, 1998). De volgende hoofdstukken gaan meer stofs specifiek in op aspecten van biodegradatie.

2.2 ECOLOGISCHE RANDVOORWAARDEN VAN BODEMGEBRUIKSCATEGORIEËN IN RELATIE TOT IMMOBIELE ORGANISCHE BODEMVERONTREINIGING

In de vorige paragraaf is ingegaan op aspecten van inactivering, verdwijning en omzetting van organische bodemverontreiniging in relatie tot de biobeschikbaarheid. Het is echter moeilijk dergelijke invalshoeken kwantitatief-methodisch te vertalen naar ecotoxicologische risico's van verontreinigingssituaties van voor 1987. Het is duidelijk dat (met name lange-termijn) veldstudies representatiever zijn voor 'verouderde' organische bodemverontreiniging dan laboratoriumtoetsen, waarbij verontreinigende stoffen aan een kunstmatig substraat zijn toegevoegd. Hoewel dit veelal substraat met een relatief grote bindingscapaciteit betreft, kan de biobeschikbaarheid voor bepaalde stoffen verschillen van de veldsituatie (oude verontreiniging). Voor de ene organische verbinding zal dit een grotere rol spelen dan voor de andere.

Het ontwikkelen van algemene concepten betreffende biobeschikbaarheid en het uitvoeren van toetsen op zo veel en zo verschillend mogelijke bodems, kan meer inzicht verschaffen in de extrapoleerbaarheid van toxiciteitsgegevens tussen bodems (Van Gestel, 1997). Van Gestel & Ma (gecteerd in Van Gestel, 1997) toonden aan dat de acute toxiciteit van PCP voor regenwormen voornamelijk wordt bepaald door de concentratie in het bodemporiewater. Hun onderzoek betekende de eerste validatie van de 'poriewater-hypothese' (of het evenwichtspartitie-concept) voor terrestrische bodems (ibid.). Algemene geldigheid van deze hypothese heeft als belangrijke consequentie dat inzicht in sorptiegedrag van stoffen directe aanknopingspunten voor extrapolatie van toxiciteitsdata tussen bodems oplevert. De definitie van biobeschikbaarheid van organische verbindingen ligt echter veel complexer. De wijze en mate van blootstelling verschilt tussen de subsystemen

(planten, bodemfauna en micro-organismen) en kan ook binnen deze subsystemen variëren. Bovendien is de chemische samenstelling van de bodemoplossing geen constante in ruimte en tijd. Tenslotte kunnen meerdere blootstellingsroutes relevant zijn voor één soort. Voor regenwormen betreft dit - naast passieve absorptie van de verbinding vanuit het interstitiële water door de lichaamswand van regenwormen (Van Gestel, 1997) - opname van de verbinding tijdens transport van (geconsumeerde) gecontamineerde bodemdeeltjes door het darmkanaal (Belfroid et al., 1994). De specifieke verbinding en de partitie van die verbinding over de verschillende bodemfasen bepaalt het relatieve belang van directe consumptie van gecontamineerde bodemdeeltjes voor regenwormen.

Met betrekking tot de interventiewaarden uit de Leidraad bodembescherming wordt voor organische verontreinigingen uitsluitend rekening gehouden met het organisch stofgehalte in de bodem. Hoewel deze parameter van belang is voor de sorptie-karakteristieken van stoffen, is het discutabel slechts te corrigeren naar één parameter in een complex netwerk van bodemchemische interacties (Faber, 1997). Daarnaast kan veranderd landgebruik (grondbewerking, toepassing van organische mest, enzovoort) van invloed zijn op de biobeschikbaarheid (zie ook de stofspecifieke informatie in de volgende hoofdstukken). Tot slot is biobeschikbaarheid sterk organisme-afhankelijk.

Zoals in de vorige paragraaf werd gesteld, zijn verbanden tussen totaalgehalten van organische verbindingen in de bodem en het ecologisch functioneren van het bodemecosysteem moeilijk te leggen. Er is in de praktijk echter behoefte aan simpele getallenlijstjes van gebruikspecifieke waarden, waaronder het 'veilig' is om een bepaalde functie te realiseren en waarboven dat niet meer mogelijk is (ibid.). Doelstelling van het onderhavige onderzoek is daarom - indien mogelijk - orde-grootte-indicaties voor maximale gehalten in de bodem (minimale bodemkwaliteitseisen) voor enkele aandachtsstoffen op te stellen. Dit zal niet voor alle stoffen haalbaar blijken. Een mogelijk alternatief is een range aan te geven, waartussen locatiespecifiek onderzoek moet uitmaken of bodemsanering noodzakelijk is. Vanuit de ecologie kunnen bioassays waardevolle locatiespecifieke informatie opleveren met betrekking tot ecotoxicologische effecten van immobiele bodemverontreiniging (Ma et al., 1997) en de saneringsurgentie van verontreinigde bodems (AquaSense, 1997). Het is echter belangrijk te beseffen dat bioassays ook slechts een tijdelijk beeld kunnen opleveren van risico's en dat het niet goed mogelijk is bioassay-onderzoek te vertalen naar (oplossingsgerichte) ontwerpeisen.

Teneinde te komen tot minimale bodemkwaliteitseisen zijn in het onderhavige onderzoek stofspecifieke ecotoxiciteitsgegevens geëvalueerd, waarbij gekeken wordt welke data het meest relevant zijn in relatie tot immobiele verontreiniging. Vanwege de hoge lipofiliteit van de meeste organische verbindingen, worden hierbij ook aspecten van doorvergiftiging betrokken. Gezien de beperkte schaal van de meeste stedelijk bodemgebruikscategorieën (bijvoorbeeld een tuin), is de aandacht voor doorvergiftiging slechts secundair. Alvorens te komen tot stofspecifieke evaluaties, wordt in deze paragraaf besproken in hoeverre de ecologische randvoorwaarden uit § 1.4. geschikt zijn voor organische bodemverontreiniging.

2.2.1 Substelsiem flora: aandachtssorten en ecologische randvoorwaarden

Het belang van fytotoxiciteitsgegevens voor de beoordeling van risico's van bodemverontreiniging is evident (Benenati, 1990), maar de rol die hogere planten in het bodemsaneringsbeleid spelen is vooralsnog te gering (Van Hesteren et al., 1998). In § 1.4. is een aantal gebruiksspecifieke aandachtssorten en randvoorwaarden vanuit de plantengroei aangegeven. Voor metalen zijn deze zeer relevant gebleken ten behoeve van het opstellen van minimale bodemkwaliteitseisen, mede door het feit dat de gevoeligheid van het subsysteem flora bij deze stoffen in de meeste gevallen groter is dan die van de bodemfauna of microbiële processen (ibid.). Gezien de inefficiënte opname van lipofiele organische verbindingen uit de bodem door planten, is dit voor sommige bij het onderhavige onderzoek betrokken stoffen minder voor de hand liggend. Bovendien is nauwelijks informatie beschikbaar over verschil in gevoeligheid tussen plantensoorten voor organische bodemverontreiniging, zoals dat voor metalen wel het geval was. Er bestaat slechts enige informatie over de relatieve gevoeligheid voor organische verbindingen (met name herbiciden) van monocotylen ten opzichte van dicotylen; dit is echter geen eenduidige trend (Fletcher, 1990; Hund & Traunspurger, 1994). Gorsuch et al. (1990) vergeleken de relatieve gevoeligheid van *Lolium perenne* (een aandachtssort uit § 1.4.), radijs en sla (NOECs) voor 26 commerciële organische chemicaliën (onder andere PCP). Sla was over het algemeen de meest gevoelige plantensoort. Deze soort wordt dan ook voor veel fytotoxiciteitsstudies met organische verbindingen gebruikt (onder andere Hulzebos et al., 1993). Daarnaast staat haver (*Avena sativa*) als relatief gevoelige testsoort te boek (Mitchell et al., 1988).

Door de afwezigheid van specifieke informatie over de relatie van onderscheiden aandachtssorten met organische bodemverontreiniging is het niet mogelijk binnen het aspect plantengroei te differentiëren naar bodemgebruikscategorieën. Gezien het feit dat plantengroei als algemene ecologische randvoorwaarde geldt voor alle

bodemgebruikscategorieën, dient beginnende fytotoxiciteit zo veel mogelijk voorkomen te worden, teneinde gebruiksbepalingen van de bodem te minimaliseren. De EC₅₀ of FT₅₀ (een vermindering van de groei met 50% bij jonge planten) van gevoelige plantensoorten geldt als ongewenst, omdat boven deze waarden aanzienlijke opbrengstreducties met betrekking tot volwassen gewassen kunnen worden verwacht (Chang et al., 1992; zie ook Van Hesteren et al., 1998).

2.2.2 Substelsiem bodemfauna: regenwormen als sleutelgroep

De bodemfauna beïnvloedt processen in bodemecosystemen door interactie met de microbiële levensgemeenschap, alsmede door verandering van fysisch-chemische eigenschappen van de bodem (Forbes & Kure, 1997). Met name de talrijke biogeochemische en ecologische effecten van regenwormen zijn van eminent belang. Dit geldt tevens voor verplaatsing van bodemverontreinigende stoffen door regenwormen (mond. med. Verstraete, 1998). De relatie tussen bodemkwaliteit en regenwormen wordt dan ook veelvuldig benadrukt (Van Hesteren et al., 1998; Doube & Schmidt, 1997). Het rapport 'Aanbevelingen voor de integratie van biotische parameters in het RIVM-bodemkwaliteitsmeetnet' (Tolsma et al., 1991) geeft aan dat regenwormen een geschikte groep organismen is voor de evaluatie van bodemcontaminatie, niet alleen voor wat betreft zware metalen, maar ook voor PAK, PCB en bestrijdingsmiddelen. Ook ons inziens vormen regenwormen voor organische microverontreinigingen in de bodem een bruikbare sleutelgroep. Behalve hun ecologische en functionele relevantie zoals aangegeven in § 1.4., accumuleren regenwormen veel hydrofobe organische microverontreinigingen vanuit hun bodemmilieu (Belfroid et al., 1994) en blijken zij relatief gevoelig voor verschillende organische verbindingen. Bovendien is - ten opzichte van andere groepen bodemvertebraten - redelijk wat onderzoek verricht naar de relatie tussen regenwormen en organische bodemverontreiniging.

In § 1.4. is aangegeven dat reproductie van regenwormen als meest geschikte effectparameter geldt. Helaas hebben de meeste toxiciteitsdata betrekking op acute sterfte bij *Eisenia fetida* in kunstgrond, vanwege het feit dat dit een internationale standaardtest betreft. Meer subletaal onderzoek aan (ecologisch relevantere soorten) regenwormen lijkt wenselijk en is reeds in ontwikkeling (Doube & Schmidt, 1997; Bowmer et al., 1993; Van Gestel et al., 1997). Het is evident dat wanneer geen effecten op de reproductie van regenwormen bekend zijn, andere chronische parameters (bijvoorbeeld groei en overleving) de voorkeur genieten boven acute toxiciteitsdata. Ondanks dat is het betrekken van dergelijke data (LC₅₀) in de evaluatie van

bodemkwaliteiten in de meeste gevallen beter dan conclusies te trekken uit één of enkele gegevens.

2.2.3 Substelsysteem microflora: nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie als sleutelprocessen

In paragraaf 1.4. zijn nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium* aangemerkt als sleutelprocessen ten aanzien van het life support system in de bodem. Voor metalen bleek nitrificatie bruikbaar ten aanzien van het bepalen van gebruiksspecifieke bodemkwaliteiteisen, maar symbiotische stikstoffixatie niet. Dit als het gevolg van de geringe informatiebeschikbaarheid met betrekking tot de gevoeligheid van laatstgenoemd proces voor metaalgecontamineerde bodems (Van Hesteren et al., 1998). De ecologische relevantie van de nitrificatie voor beoordeling van organische bodemverontreiniging is evident, gezien de relatieve gevoeligheid voor een brede range verbindingen (Roper & Ophel-Keller, 1997; Malkomes, 1997) en de geringe functionele redundantie (Van Hesteren et al., 1998). Voor verschillende organische stoffen zijn effecten ten aanzien van nitrificatie aangetoond (Hund & Traunspurger, 1994; Hockenbury et al., 1977). De relevantie van symbiotische stikstoffixatie in ecologische bodembeoordeling is niet slechts gelegen in de relatieve gevoeligheid en geringe functionele redundantie voor dit proces. De *Rhizobium*-*Leguminosae*-symbiose biedt - naast flora, bodemfauna en microflora - een additioneel trofisch niveau ten behoeve van bodembeoordeling, namelijk de symbiotische interactie tussen plant en bacteriën in de rhizosfeer (Wetzel & Werner, 1995). Effecten van verschillende organische verbindingen (onder andere carbaryl, carbofuran, DDT en PAK) op verschillende parameters zijn aangetoond, zoals de viabiliteit van *Rhizobium*, de opbrengst van de fytobiont, nodulatie-succes (formatie van wortelknolletjes) en stikstoffixatie (Garten, 1990; Wetzel & Werner, 1995). Nodulatie-succes lijkt de meest geschikte parameter voor bioassays en bioindicatie van bodemverontreiniging (Garten, 1990; Wetzel & Werner, 1995).

Op grond van de ecologische en functionele relevantie is er gezien het bovenstaande geen reden alternatieve sleutelprocessen te selecteren voor organische stoffen. In het geval van organische microverontreiniging is echter voor bepaalde aandachtstoffen gebrek aan getalsmatige informatie met betrekking tot effecten voor de onderscheiden sleutelprocessen te verwachten. Tenner et al. (1997) stellen bijvoorbeeld dat voor PCB en PAK niet of nauwelijks toxiciteitsdata voorhanden zijn ten aanzien van microbiële bodemprocessen. Derhalve is gekozen voor bodemrespiratie, bij voorkeur met substraattoevoeging (bijvoorbeeld de mineralisatie van ^{14}C -acetaat) toe te voegen als sleutelproces. Respiratie is een maat voor de aërobe microbiële

activiteit van een bodem en heeft relevantie vanuit het oogpunt van koolstofomzettingen, waaronder biodegradatie. Het proces kent echter een grote functionele redundantie en is slechts matig gevoelig voor contaminanten (Roper & Ophel-Keller, 1997; Malkomes, 1997; Beelen & Doelman, 1997; Gezondheidsraad, 1991). Onder standaardtoetsomstandigheden zullen de organismen betrokken bij dit proces zich binnen 30 dagen kunnen herstellen, onder meer vanwege het feit dat een deel van de microflora niet blootgesteld wordt aan de stof vanwege de heterogeniteit van de bodem (Drukker & Van Straalen, 1993). Door middel van toevoeging van (lage concentraties) voedingssubstraat naast organische contaminanten in kortdurende experimenten, wordt de gevoeligheid van het proces verhoogd (Beelen & Doelman, 1997; Gezondheidsraad, 1991). Gezien de samenhang van bodemademhaling met decompositie van organisch materiaal (en daarmee de bodemvruchtbaarheid) is dit proces het meest relevant voor de bodemgebruikscategorie tuinen & volkstuinen. Ten behoeve van het bestuderen van de effecten van langdurige verontreiniging van de bodem, gebruikten Remde & Hund (1994) een combinatie van de activiteit van autotrofe nitrificerende bacteriën (als een indicatie voor de potentiële toxiciteit voor micro-organismen) en microbiële respiratie (als een indicatie van de biobeschikbaarheid en biodegradeerbaarheid van de verbindingen). Zij stelden dat deze combinatie een goede beoordeling van de invloed van (organische) contaminanten op microflora mogelijk maakt (ibid.). De verwachting is echter dat voor de meeste aandachtsstoffen in het onderhavige onderzoek niet over beide parameters informatie beschikbaar is.

3 NIET-GECHLOREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN EN MINERALE OLIE

Dit hoofdstuk bespreekt verschillende aspecten van niet-gechloreerde verbindingen, met als doel aan te geven hoe functiegericht kan worden omgegaan met de immobiele, persistente fractie van 'verouderde' verontreiniging met enkele aandachtsstoffen. Dit betreffen polycyclische en heterocyclische aromatische verbindingen, styreen en minerale olie. Per stof(-groep) wordt telkens eerst ingegaan op het gedrag in de bodem. Hierna volgt een evaluatie van mogelijkheden om te komen tot (gebruikspecifieke) minimale bodemkwaliteitseisen.

3.1 POLYNUCLEAIRE AROMATISCHE VERBINDINGEN

De term polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) heeft betrekking op verbindingen, welke bestaan uit twee of meer gecondenseerde aromatische ringen en die uitsluitend koolstof en waterstof bevatten (Hensbergen & Van Gestel, 1995; Kalf et al., 1995). Substitutie van koolstof in de aromatische ring door bijvoorbeeld stikstof, zuurstof of zwavel leidt tot heterocyclische aromatische verbindingen (ook wel gesubstitueerde PAK genoemd). Gezamenlijk vormen deze gesubstitueerde en ongesubstitueerde verbindingen de polynucleaire aromatische verbindingen (Sims & Overcash, 1983). In deze paragraaf wordt slechts zijdelings op gesubstitueerde PAK ingegaan.

In het algemeen geldt, dat de antropogene emissie van PAK in het milieu het gevolg is van het gebruik van PAK-houdende grondstoffen of producten, dan wel te wijten is aan de vorming van PAK bij verbrandingsprocessen. Dit laatste gebeurt door pyrolyse (thermische decompositie) van organisch materiaal. De onderlinge verhouding van individuele PAK hangt af van de specifieke verbrandingstemperatuur (Slooff et al., 1989). De verspreiding van PAK in het milieu is zowel het gevolg van natuurlijke (onder andere vulkanisme en bosbranden) als antropogene verbrandingsprocessen (Sims & Overcash, 1983). PAK komen in grote hoeveelheden voor in industriële producten uit de petrochemische industrie, de cokesfabrieken en de koolteerverwerking. Andere voorbeelden van antropogene bronnen van PAK betreffen het weg- en luchtverkeer, creosoteerbedrijven (houtverduurzaming) en de aluminiumindustrie (productie van voorgebakken koolstofanoden). Ook de langdurige

toevoeging van zuiveringsslib aan agrarische gronden, verhoogt over het algemeen de PAK-gehalten in de bodem sterk (Wild et al., 1990). In de meeste gevallen bereiken PAK de bodem indirect via de atmosfeer (Slooff et al., 1989): de vluchtige PAK in dampvorm en met neerslag (natte depositie), de weinig vluchtige geadsorbeerd aan stof, roet en vliegastof (droge depositie).

3.1.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

Vanwege hun sterk apolaire karakter kunnen algemene theorieën over hydrofobiciteit en sorptie gebruikt worden voor het beschrijven van het milieuchemisch gedrag van PAK in de bodem (Hensbergen & Van Gestel, 1995). De non-ionische structuur van PAK resulteert in partitiegedrag van de polaire waterfase naar de hydrofobe oppervlakten in de bodemmatrix (Aprill & Sims, 1990). Het lipofiele organisch bodemmateriaal fungeert als adsorbent en immobiliseert de hydrofobe PAK (Sims & Overcash, 1983). Aanvankelijk verloopt het sorptieproces zeer snel, waarbij een belangrijk deel van de totale hoeveelheid bindt. Hierna verloopt het proces langzamer, waarbij de moeizamer beschikbare bindingsplaatsen bereikt worden (Hensbergen & Van Gestel, 1995).

Tabel 3.1. Fysisch-chemische eigenschappen van enkele PAK (gebaseerd op Moet, 1995; Flohr, 1982).

PAK verbinding	aantal ringen	mol. gewicht	oplosbaarheid in water ($\mu\text{g/l}$)	$\log K_{ow}$
naftaleen	2	128	31960	3,4
antraceen	3	178	75	4,5
fenantreen	3	178	1002	4,5
fluoreen	3	166	1685	4,2
fluorantheen	4	202	206	5,3
chryseen	4	228	1,8	5,6
pyreen	4	202	135	5,3
benzo(a)pyreen	5	252	0,172	6,4

Het gedrag van individuele PAK in de bodem is in de eerste plaats afhankelijk van de specifieke fysisch-chemische eigenschappen, zoals de molecuulgrootte, welke direct samenhangt met het aantal aromatische ringen in de verbinding. Tenner et al. (1997) verdelen PAK in twee groepen: (1) laagmoleculaire PAK met 2 (bijvoorbeeld naftaleen) of 3 aromatische ringen (bijvoorbeeld antraceen) en (2) hoog-moleculaire PAK met meer dan drie aromatische ringen (bijvoorbeeld benzo(a)pyreen). Slooff et al. (1989) leggen het onderscheid tussen laag- en hoog-moleculaire PAK bij een molecuulgewicht van 228. Dat betekent dat zij de meeste PAK met 4 aromatische

ringen, zoals fluorantheen, nog tot de laag-moleculaire PAK rekenen (zie ook tabel 3.1.). De lange-termijn persistentie van PAK in bodems is positief gerelateerd aan het aantal aromatische ringen in het molecuul (Wild et al., 1992). Voorts hangt de persistentie van de verschillende PAK samen met de rangschikking van de aromatische ringen (lineair, angulaair of geclusterd), waarbij de lineaire PAK het minst en angulaire PAK het meest stabiel zijn (Wilson & Jones, 1993).

Wanneer een bodem verontreinigd is geraakt met PAK treedt dissipatie op via vervluchtiging, 'leaching' (uitspoeling), accumulatie door planten, chemische afbraak en biodegradatie. Naast uitspoeling en vervluchtiging, zijn bioturbatie en grondbewerking belangrijke factoren voor transport van PAK door het bodemprofiel (Slooff et al., 1989).

Uit een studie van Jones et al. (1989) naar de lange-termijn veranderingen in de verdeling van PAK in het profiel van agrarische bodems, blijkt dat migratie van PAK plaatsvindt van de bovenste laag (die frequent omgeploegd wordt) naar de daaronder gelegen, onbewerkte laag. Hoewel in de betreffende bodems de migratiesnelheid over het algemeen wel enigszins afneemt met toenemend molecuulgewicht, zijn de relatief geringe verschillen tussen de individuele PAK-verbindingen opmerkelijk in het licht van hun grote verschillen qua fysisch-chemische eigenschappen. Jones et al. (1989) vermoeden dat translocatie van PAK in de bodem via de vaste fase (gebonden aan klei en organische stof) een grote rol speelt in deze migratie. Zij stellen dat het relatief snelle transport van gebonden contaminanten door macroporiën in bodemdeeltjes of door complexvorming met oplosbare organische stof, in de meeste modelmatige studies over het hoofd is gezien (ibid.). Wilcke et al. (1996) wijzen op het ecologische belang van het bestuderen van de specifieke distributie en het type binding van PAK over het heterogene bodemprofiel, bijvoorbeeld bodemagregaten, de bodemoppervlakte en bodemdeeltjes van verschillende grootte.

Reilley et al. (1996) noemen tenslotte het optreden van irreversibele sorptie als dissipatieroute. Dit komt niet overeen met het in de vorige paragraaf gemaakte onderscheid tussen sorptie en dissipatie. Het is echter duidelijk dat langzame (vrijwel irreversibele) diffuse sorptie bij PAK grote betekenis heeft voor transport, biobeschikbaarheid, biodegradatie, lange-termijn persistentie en de remediemogelijkheden van PAK-gecontamineerde bodems. Volgens Park et al. (1990) is informatie over de snelheid van afzonderlijke dissipatieroutes van groot belang voor saneringsvraagstukken, bijvoorbeeld na hoeveel tijd bioremediatie leidt tot de gewenste bodemkwaliteitseisen onder specifieke milieuomstandigheden.

Sims & Overcash (1983) concluderen dat vervluchtiging van PAK een relatief onbelangrijke factor is in terrestrische systemen, zeker in vergelijking met adsorptiemechanismen. Dit geldt echter niet voor naftaleen en gesubstitueerde naftaleen (Wilson & Jones, 1993) en in mindere mate voor PAK met drie aromatische ringen. Het uiteindelijke lot van PAK in de bodem wordt dan ook in belangrijke mate door adsorptie aan de bodem bepaald. Adsorptie aan organische stof heeft bij PAK sterk de voorkeur boven minerale deeltjes (Flohr, 1982). De combinatie van de sterke binding aan de bodem (relatief hoge lipofiliteit) en de lage wateroplosbaarheid hebben volgens Reilley et al. (1996) tot gevolg dat uitspoeling bij PAK met drie of meer aromatische ringen een onbelangrijke dissipatieroute is. In principe wordt dit bevestigd door de indeling van chemicaliën in mobiliteitsklassen door Briggs (geciteerd in Flohr, 1982), waarbij alle PAK als immobiel in de bodem zijn geklasseerd, met uitzondering van naftaleen. Solubilisatie, dat wil zeggen een verhoging van de oplosbaarheid als gevolg van micelvorming in oplosmiddelen, kan echter de mobiliteit van PAK bevorderen. Dit kan bijvoorbeeld betekenen dat PAK in een mengsel met solubiliserende stoffen (bijvoorbeeld detergentia of bepaalde aardolieproducten) wel getransporteerd wordt naar diepere bodemlagen en/ of het grondwater.

In een artikel van Wild et al. (1990) wordt het verloop van het PAK-gehalte over een periode van enkele tientallen jaren beschreven. Dit heeft betrekking op een langdurig agrarisch experiment, waar tussen 1942 tot 1961 een groot aantal (25) keren PAK-gecontamineerde zuiverings-slib aan de bodem werd toegevoegd. In 1942 bevatte de bodem een Σ PAK-gehalte van $\pm 200 \mu\text{g}/\text{kg}$. In 1960 was dit gehalte gestegen tot $5500 \mu\text{g}/\text{kg}$. Het stopzetten van de addities in 1961 resulteerde in een geleidelijke afname van het Σ PAK-gehalte. In 1984, 23 jaar na de laatste slibtoevoeging, bevatte de locatie nog steeds 3 maal zoveel PAK als de controlelocatie. In het experiment bleek benzo(a)pyreen de meest persistente individuele PAK. Tussen 1967 en 1984 was nauwelijks een afname van het benzo(a)pyreen gehalte waar te nemen: de residue fractie in de bodem bedroeg respectievelijk 39% en 36% ten opzichte van de totale input. Daarentegen waren fluoreen en fenantreen in 1984 volledig uit de bodem verdwenen (ibid.). Deze bevindingen komen overeen met het algemene beeld van molecuulstructuur-gerelateerde persistentie van PAK in de bodem. Met betrekking tot aspecten van sorptie en dissipatie gaan Wild et al. (ibid.) er van uit dat verticale migratie, plantopname, abiotische afbraak een te verwaarlozen rol hebben gespeeld bij de temporele afname van het Σ PAK-gehalte. Voor laag-moleculaire PAK lijken vervluchtiging en biodegradatie als belangrijkste dissipatieroutes,

voor hoog-moleculaire PAK stellen Wild et al. (ibid.) dat hun recalcitrantie ten aanzien van biodegradatie de belangrijkste bepalende factor is met betrekking tot persistentie. Op dergelijke aspecten van biodegradatie wordt verderop in deze paragraaf nader ingegaan. Het vermoeden van Wild et al. (1990) was dat na elke toevoeging van zuiveringsslib een sterke toename van de biodegradatie plaatsvond, als gevolg van de verhoogde biobeschikbaarheid/ oplosbaarheid van bepaalde PAK door de additie van nutriënten en organisch materiaal. Elke slibtoevoeging leidde zodoende tot een initieel snel verlies van met name laag-moleculaire PAK en een niet-afgebroken recalcitrante residue fractie. Dit patroon herhaalde zich tot 1961, zodat uiteindelijk een recalcitrante fractie van meer dan 5500 μg ΣPAK per kg bodem was ontstaan, gedomineerd door hoog-moleculaire, lipofiele en dus sterk gebonden verbindingen (ibid.). Dit voorbeeld geeft aan dat de verontreinigingsgeschiedenis een relevante factor is voor wat betreft biobeschikbaarheid en immobiliteit van PAK in de bodem.

Beck et al. (1995) definiëren de concentratie van een bepaalde verbinding in de bodem aan het begin van de residue fase als de KCSQL (kinetically constrained soil quality limit). De KCSQL is geen vaste waarde, maar hangt af van de specifieke verontreinigingskenmerken en de locatie. Naar aanleiding van de data van het hierboven genoemde onderzoek van Wild et al. (1990) naar de afname van ΣPAK in de bodem, stellen Beck et al. (1995) dat tien jaar na de laatste toevoeging van verontreinigd zuiveringsslib de residue fase van dissipatie werd bereikt. Zij schatten de KCSQL hier op 2231 μg ΣPAK per kg bodem (ibid.).

Onderzoek van Lewis (geciteerd in Beck et al., 1995) toont aan, dat door bioremediatie een aanzienlijke reductie van het PAK-gehalte in de bodem kan worden bereikt. Gedurende een bioremediatieperiode van 12 weken vond een afname plaats van 90% van de ΣPAK -concentratie en een afname van 97% van de PAK met 2 en 3 aromatische ringen (ibid.). Op het eerste gezicht lijkt dit een goed resultaat. Echter, reeds na 3 weken nam de reductiesnelheid van de ΣPAK -concentratie sterk af, uiteindelijk leidend tot een langzaam afbreekbare fractie van ongeveer 1000 mg/kg en een geschatte KCSQL van 283 mg ΣPAK per kg bodem (ibid.).

Onderzoek naar de ecotoxicologische risico's van bioremediatie van PAK-gecontamineerde locaties door Hund & Traunspurger (1994) laten eenzelfde beeld zien. De initiële (totaal) PAK-concentratie in dit onderzoek bedroeg circa 4500 mg/kg bodem. Tijdens het bioremediatieproces nam de PAK-concentratie sterk af. Na 13 maanden werd een reductie van 65% waargenomen, maar deze reductie was al bijna na de

eerste 7 maanden bereikt. De genoemde afname betrof hoofdzakelijk de reductie van PAK met 2, 3 en 4 aromatische ringen, terwijl geen significante afbraak van PAK met 5 en 6 ringen plaatsvond. De residue fractie (circa 1300 mg/kg) bevatte vrijwel geen PAK met 2 of 3 ringen (ibid.). In tegenstelling tot Beck et al. (1995) betrekken Hund & Traunspurger (1994) wel de ecotoxicologische implicaties van dergelijke kinetische beperkingen van dissipatie. Uit hun onderzoek blijkt dat na 7 maanden, wanneer vrijwel alle gemakkelijk afbreekbare PAK (2 en 3 aromatische ringen) uit de bodem zijn verdwenen en de biodegradatie van PAK bijna stilvalt, reeds een zeer sterke reductie van de ecotoxiciteit valt waar te nemen. Hund & Traunspurger (ibid.) keken onder meer naar toxicologische effecten bij regenwormen (overleving; *Eisenia fetida*), planten (groei; *Avena sativa* en *Brassica rapa*) en nitrificatie (potentiële ammonium- en nitriet-oxidatieactiviteit). Deze parameters zijn redelijk overeenkomstig met in paragrafen 1.4. en 2.2. vermelde ecologische randvoorwaarden voor het afleiden van de minimale bodemkwaliteit (zie ook § 3.1.2.).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Biodegradatie is het belangrijkste dissipatieproces van PAK in de bodem (Slooff et al., 1989). Ondanks de stabiliteit van aromatische ringen zijn micro-organismen in staat PAK in de bodem af te breken. De afbraakproducten van PAK in de bodem zijn polaire verbindingen die beter oplosbaar zijn in water en minder lipofiel. Hierdoor spoelen zij gemakkelijker uit. Een brede groep micro-organismen is in staat PAK te metaboliseren, met een snelheid die over het algemeen proportioneel is met het aantal aromatische ringen (Cerniglia, 1992). In de microbiële degradatie spelen bacteriën veelal een veel belangrijkere rol dan fungi en actinomyceten (Sims & Overcash, 1983). Net als voor andere organische verbindingen hangt de snelheid en mate van degradatie af van verschillende milieufactoren (de afbraak van PAK wordt bijvoorbeeld competitief gehinderd door de afbreekbare organische fractie in de bodem), de verontreinigingsgeschiedenis (ouderdom, initiële stofconcentratie en eerdere verontreiniging met vergelijkbare contaminanten), de microbiële populatie (samenstelling, adaptatie en acclimatisatie), de fysisch-chemische eigenschappen van de specifieke PAK (Kästner et al., 1998; Commandeur, 1994; Sims & Overcash, 1983; Guerin & Boyd, 1992; Ghiorse et al., 1995; Wilson & Jones, 1993) en tenslotte de plantengroei (Aprill & Sims, 1990; Günther et al., 1996; Breunis, 1998).

Verscheidene studies hebben uitgewezen dat eerdere verontreinigingsgevallen en acclimatisatie aan PAK en/ of andere koolwaterstoffen door micro-organismen in de bovenste bodemlagen kunnen leiden tot een versnelde biodegradatie van PAK (Wilson & Jones, 1993). Herbes & Schwall (geciteerd in Wilson & Jones, 1993)

vonden bijvoorbeeld dat de absolute afbraaksnelheden van PAK in PAK-gecontamineerde bodems 3.000 to 725.000 keer zo hoog waren als in niet-geacclimatiseerde bodems. Hoewel de specifieke factoren betrokken bij de acclimatisatie nog niet geheel inzichtelijk zijn gemaakt, is het duidelijk dat er een kritische waarde van PAK en/ of een kritische contaminatietijd dient te worden overschreden (Wilson & Jones, 1993). In diverse gevallen is ook sprake van echte adaptatie van micro-organismen aan locatiespecifieke omstandigheden. Dat is de reden dat ten behoeve van bioremediatieprojecten vaak gewerkt wordt met micro-organismen die van de locatie zelf afkomstig zijn. Dit leidt tot een verkorting van de tijd benodigd voor acclimatisatie en verhoogt de absolute afbraaksnelheid (ibid.). In gereduceerde en droge bodems zijn PAK zeer stabiel. In anoxische (zuurstofloze) bodems met een overmaat aan nitraat in het grondwater worden laag-moleculaire PAK redelijk snel omgezet (denitrificatie). De microbiële afbraak van PAK neemt snel af met de diepte onder het maaiveld. Visschers & Verschueren (geciteerd in Slooff et al., 1989) schatten de afbraak op één meter diepte ongeveer duizend maal zo traag als in de top laag. Bij verontreinigde bodems en in percolatiewater onder stortplaatsen vindt biodegradatie plaats op grotere diepten (Slooff et al., 1989). Adaptatie van microorganismen speelt hierbij een rol. Voorwaarde is dat voldoende zuurstof of nitraat (eventueel sulfaat) aanwezig is en dat de stofconcentraties (dus ook van andere verbindingen) geen toxicologische inhibitie van de microbiële afbraak teweegbrengen (ibid.).

Biodegradatie van PAK vindt plaats volgens één van twee manieren: als primaire bron van koolstof en energie of door cometabolisme (of coöxidatie als oxidatie plaatsvindt). In het laatste geval wordt een enzym geproduceerd voor de mineralisatie van een groeistimulerende verbinding, dat eveneens in staat is PAK af te breken, maar niet of nauwelijks te benutten (Wilson & Jones, 1993). Deze route is vooral voor hoog-moleculaire PAK (met meer dan vier aromatische ringen) een belangrijke afbraakroute. Sims et al. (geciteerd in Wilson & Jones, 1993) lieten bijvoorbeeld zien dat hoog-moleculaire PAK resistenter zijn ten aanzien van biodegradatie wanneer zij individueel in de bodem voorkomen. Dezelfde verbindingen worden als onderdeel van complexe mengsels in de bodem veel beter afgebroken (ibid.). Vanuit het oogpunt van bioremediatie is complete mineralisatie tot koolstofdioxide en water uiteraard het meest wenselijk. Hierbij wordt PAK als enige bron van koolstof en energie gebruikt ten behoeve van microbiële groei. Een dergelijke afbraakroute is met name van toepassing voor laag-moleculaire PAK (met 2 of 3 aromatische ringen). Verschillende groepen micro-organismen zijn

hiertoe in staat, waaronder veel bacteriegeslachten. Voorbeelden zijn *Flavobacterium*, *Nocardia* en *Pseudomonas* (ibid.).

Landfarming is een remediatiemethode, waarbij verontreinigde bodems vrij van plantengroei worden gehouden, frequent worden bemest (N,P) en bewerkt (Reilley et al., 1996). Een dergelijke strategie werd voorheen toegepast in olieverontreinigde bodems om atmosferische verliezen van vluchtige verbindingen te bevorderen (dit wordt momenteel niet meer acceptabel geacht), alsmede de microbiële afbraak te verhogen (ibid.). Zoals vermeld is dissipatie een bifasisch proces, waarbij een recalcitrante residue fractie overblijft. Bij landfarming is dat onder meer niet-vluchtige PAK. Alternatieve methoden worden gezocht om de residue fractie verder te reduceren. Aanknopingspunten hiertoe biedt de vierledige interactie contaminant/ bodem/ micro-organisme/ plant, ook wel fyto remediatie buiten de plant genoemd (Breunis, 1998). De opname van PAK door planten uit de bodem mag dan in veel gevallen verwaarloosbaar zijn (zie verderop), de invloed van planten op de rhizosfeer (de zone waarin de wortel in contact staat met de bodem) is dat zeker niet. De microbiële activiteit in de rhizosfeer is over het algemeen hoger dan in bodems zonder wortels (Günther et al., 1996). Het idee bestaat daarom dat de wortelzone een systeem is met een potentieel snellere biodegradatie van organische contaminanten. Dit kan het gevolg zijn van (1) directe beïnvloeding van de fysisch-chemische eigenschappen van de bodem, (2) toename van de omvang en diversiteit van de totale microbiële populatie, (3) excretie van organische wortel exudaten en organisch strooisel leidend tot versnelde cometabolische transformaties, (4) excretie van enzymen, (5) stimulering van de humificatie en (6) sorptie, opname en translocatie in de plant (Breunis, 1998; Günther et al., 1996). Gezien het feit dat sommige PAK reeds in lage gehalten onaanvaardbare risico's teweeg kunnen brengen, kan zelfs een geringe toename van de biodegradeerbaarheid ecologisch relevant zijn (Reilley et al., 1996).

Aprill & Sims (1990) evalueerden de bruikbaarheid van verschillende prairiegrassoorten voor het stimuleren van biodegradatie en detoxificatie van recalcitrante PAK (in relatief lage concentraties). De dissipatie van PAK-verbindingen was significant hoger in de met planten begroeide plots, dan in de onbegroeide plots en de relatieve dissipatiesnelheid was gerelateerd aan de wateroplosbaarheid van individuele PAK (ibid.). Als mogelijke mechanismen voor de invloed van plantengroei op dissipatie van PAK noemen Aprill & Sims (ibid.): (1) toename van de microbiële interactie met PAK als gevolg van effecten in de rhizosfeer, (2) toename van de abiotische incorporatie van biologische gegenereerde intermediairen van

PAK (humificatie) en (3) directe incorporatie van PAK-verbindingen in humus. Een onderzoek van Reilley et al. (1996) naar dissipatie van antraceen en pyreen laat niet slechts zien dat plantengroei een verhoogde afbraak van PAK kan betekenen, maar ook dat er verschillen zijn tussen plantensoorten (bijvoorbeeld alfalfa ten opzichte van *Festuca* sp. en andere grassen) en het ontwikkelingsstadium van planten. Dit hangt waarschijnlijk samen met verschillen in de omvang van het wortelstelsel. Goodin & Webber (1995) vonden in het geheel geen effect van de groei van een drietal plantensoorten (sojaboon, kool en *Lolium multiflorum*) op de persistentie van benzo(a)pyreen en antraceen in de bodem.

Er bestaan sterke aanwijzingen dat de gemeten interne gehalten van PAK in bladeren van terrestrische planten hoofdzakelijk het gevolg zijn van opname van atmosferische PAK (Verkleij, 1994). Experimenteel onderzoek naar de opname van organische bodemverontreinigende stoffen door planten is in het verleden in belangrijke mate beperkt gebleven tot herbiciden en pesticiden (Shimp et al., 1993). Recentelijk is de opname van PAK door planten bij een groot aantal plantensoorten onderzocht (Schwab et al., 1998). Daadwerkelijke opname van PAK uit de bodem via de wortels is door verschillende onderzoekers aangetoond (Paterson et al., 1990; Flohr, 1982), zowel bij wilde als gecultiveerde planten (Shimp et al., 1993). Verschillende beïnvloedingsfactoren zijn relevant voor deze opname, te weten:

- plantensoort;
- type PAK en mengsel/ individuele verbinding;
- concentratie in het substraat;
- toedieningswijze van PAK (oplosmiddel/ organische mest, frequentie);
- contacttijd;
- bodemsubstraat;
- stadium in de levenscyclus van de plant.

Een algemene gedachte is dat sorptie van PAK aan het wortelsysteem weliswaar een belangrijke factor is (met name voor laag-moleculaire PAK), maar dat daadwerkelijke wortelopname en translocatie naar bovengrondse plantendelen veelal verwaarloosbaar is (Govers & Jonkers, 1998; Verkleij, 1994; Wild et al., 1992; Edwards, 1983). Uit veldexperimenten van Borneff et al. (geciteerd in Flohr, 1982) blijkt bijvoorbeeld geen directe relatie gevonden tussen gehalten in de bodem en opname door aardappel, haver en tarwe. Er is echter wel invloed op de concentratie in de schil van de wortel aangetoond (ibid.). Schwab et al. (1998) vond bij *Festuca arundinacea* en *Medicago sativa* aanzienlijke adsorptie van naftaleen aan het wortelstelsel. In een studie van Wild & Jones (1989) bleek dat de residue fracties van

PAK na langdurige toediening van zuiveringsslib aan de bodem, kunnen leiden tot accumulatie van laag-moleculaire PAK in de buitenste lagen van de wortel. Vanwege de relatief matige lipofiliteit van deze verbindingen is verplaatsing naar de wortelkern niet uit te sluiten (Schwab et al., 1998), maar voor hoog-moleculaire PAK is dit veel minder waarschijnlijk.

Een moeilijkheid bij het onderzoek naar de wortelopname betreft de toediening van PAK aan de bodem, met name vanwege de geringe wateroplosbaarheid (Flohr, 1982). Het gebruik van oplosmiddelen kan leiden tot nadelige effecten op de planten, bijvoorbeeld een verstoring van het normale opnamepatroon (Slooff et al., 1989). Verreweg de meeste experimenten zijn uitgevoerd met benzo(a)pyreen (BaP). De resultaten zijn echter niet consistent. Müller (1976) vond een vrijwel proportionele toename van de interne gehalten in wortel en blad van peen (*Daucus carota*) met het gehalte in een bodem/ compost-mengsel. BaP toegevoegd aan een substraat van kwartszand leidde tot een nog sterkere opname in peen (ibid.). Siegfried & Müller (1976) vonden echter geen verband tussen het BaP-gehalte in de bodem en in peen. Dörr (1970) vond geen opname van verschillende granen uit de bodem, wanneer deze in niet-opgeloste vorm werd toegevoegd. Opgelost in een kleine hoeveelheid olie leidde wel tot plantopname van BaP en translocatie naar bovengrondse plantendelen, overigens zonder positieve of negatieve effecten (ibid.). Uit onderzoek van Müller (geciteerd in Flohr, 1982) is gebleken dat BaP het best beschikbaar voor planten is als het via benzeen aan de bodemoplossing wordt toegevoegd en minder goed via olie. De fytotoxische implicaties van dit verschil zijn echter omgekeerd: toediening via benzeen leidde tot een verhoogde gewasopbrengst (62%) bij peen, terwijl toediening via olie juist leidde tot een met 38% verlaagde opbrengst (ibid.). Dit kan uiteraard ook het gevolg zijn van de andere bestanddelen in olie (zie § 3.3.1.).

3.1.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

Deze paragraaf evalueert de mogelijkheid te komen tot gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen voor PAK, rekening houdend met het hiervoor beschreven gedrag in de bodem.

Zoals reeds aangegeven komen PAK in de bodem vaak in combinatie met andere PAK-verbindingen voor. De interventiewaarde van PAK betreft dan ook een somparameter van 10 verbindingen en bedraagt 40 mg/ kg tot 120 mg/ kg, afhankelijk van het organisch stofgehalte in de bodem (VROM, 1995; Lokhorst, 1997). De recalci-trantie van residue fracties van PAK in de bodem, welke een omvang van meer dan

1000 mg Σ PAK per kg bodem kunnen hebben en in veel gevallen lastig zijn aan te pakken met bioremediatietechnieken, leidt tot de vraag of versoepeling van

Tabel 3.2. Fytotoxiciteitsgegevens van PAK.

SUBSYSTEEM FLORA (soort)	effectparameter	PAK	gehalte bodem (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Avena sativa idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	525 30	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Cucumiss ati. idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	> 1000 720	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Glycine max idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	> 1000 > 1000	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Banksia eric. idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	> 1000 > 1000	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Casuarinadist. idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	> 1000 > 1000	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Eucalyptus exi idem	LC ₅₀ ('emergence') EC ₅₀ (groei zaailing)	antraceen idem	> 1000 > 1000	lab, O.M. 2%, pH 5,5 idem	Mitchell et al., 1988
Lactuca sativa idem	EC ₅₀ (groei na 7 d.) EC ₅₀ (groei na 14 d.)	naftaleen idem	± 100 > 100	lab, O.M. 1,6%, pH 7,5 idem	Hulzebos et al., 1993
Brassica rapa Avena sativa	EC ₃₆ (groei na 14 d.) EC ₇ (groei na 14 d.)	∑PAK idem	2000 idem	bodem gecontamineerd met 16 PAK-soorten; na 7 mnd. remediatie: 2-, 3- en 4-rings PAK zijn sterk afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
Brassica rapa Avena sativa	EC ₃₇ (groei na 14 d.) EC ₁₂ (groei na 14 d.)	∑PAK idem	1300 idem	bodem gecontamineerd met 16 PAK-soorten; na 11 mnd. remediatie: 2-, 3- en 4-rings PAK zijn sterk afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
Brassica rapa Avena sativa	EC ₉₅ (groei na 14 d.) EC ₄₉ (groei na 14 d.)	∑PAK idem	4100 idem	bodem gecontamineerd met 16 PK-soorten; na 4 mndn.remediatie: 2- en 3- rings PAK zijn licht afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
Brassica rapa Avena sativa	EC ₉₇ (groei na 14 d.) EC ₆₆ (groei na 14 d.)	∑PAK idem	4600 idem	bodem reeds lange tijd PAK-gecontamineerd; 16 PAK-verbindingen: 3-, 4- en 5-ring PAK zijn dominant	Hund & Traunspurger, 1994

saneringsnormen in het geval van PAK-verontreiniging van voor 1987 mogelijk is. Op basis van voldoende toxiciteitsgegevens van één recalcitrante PAK-verbinding

(bijvoorbeeld BaP), TEF-waarden (toxische equivalentie factoren) en een gemiddeld profiel voor oude PAK-verontreiniging zou men eventueel functiegerichte saneringsnormen kunnen vaststellen (analoog naar Hensbergen & Van Gestel, 1995). De informatiebeschikbaarheid geldt hiervoor echter als beperkende factor.

Om te komen tot minimum bodemkwaliteitseisen is relevant of de residue fracties mogelijk leiden tot belemmeringen ten aanzien van de onderscheiden bodemgebruikscategorieën. Hiertoe zijn bruikbare ecotoxicologische gegevens beschikbaar voor alle subsystemen (flora, bodemfauna en microflora/ microbiële processen). Voor het subsysteem flora zijn in de eerste plaats data betreffende de fytotoxiciteit van naftaleen voorhanden (zie tabel 3.2.). Deze verbinding is echter, gezien de relatief hoge dissipatiesnelheid (vluchtigheid en afbreekbaarheid), minder relevant voor 'oude' verontreiniging. Voorts is door Mitchell et al. (1988) laboratoriumonderzoek met antracene uitgevoerd met zowel landbouwgewassen als wilde planten. Een gehalte van 720 mg antracene per kg bodem leidt slechts bij haver (*Avena sativa*) tot significante effecten. Echter, in een onderzoek naar de ecotoxiciteit van residue PAK (gedurende remediatie van reeds lange tijd verontreinigde bodem), was zelfs bij een gehalte van 1300 mg Σ PAK per kg bodem geen relevant effect bij haver waar te nemen (Hund & Traunspurger, 1994). Hierbij dient aangemerkt dat dit vooral hoog-moleculaire PAK (4-, 5- en 6-rings PAK) betrof, welke een sterk sorptievermogen hebben en daardoor een lage fytobeschikbaarheid. Een dominante aanwezigheid van 3-rings PAK (overigens bij een Σ PAK van meer dan 4000 mg/kg) leidde in hetzelfde onderzoek wel tot sterke groeiremming bij zowel koolraap (*Brassica rapa*) als haver (ibid.).

Indien een 'oude' verontreiniging voornamelijk bestaat uit hoog-moleculaire PAK, stelt het subsysteem flora relatief lage bodemkwaliteitseisen (hoge maximale waarden mogelijk), gezien de lage fytobeschikbaarheid en geringe opname van dergelijke verbindingen door planten. Echter, 'oude' PAK-verontreinigingen hebben bij veel lagere gehalten wel invloed op het functioneren van planten binnen de familie Leguminosae, via de symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium*. Bij een Σ PAK-gehalte van 70 mg/kg vindt een remming van de nodulatie plaats met 25% (Wetzel & Werner, 1995; zie tabel 3.3.). Een dergelijk effect is voor de bodemgebruikscategorie tuinen & volkstuinten, waarin verschillende Leguminosae een belangrijke rol spelen, nog maar net te tolereren. Voor de bodemgebruikscategorie bermen & reststroken betekent het niet goed functioneren van de symbiotische stikstoffixatie (met als fytobiont *Trifolium repens*), dat startbemesting op een andere wijze moet gebeuren, teneinde toch snel een erosiebestendige zode te kunnen

realiseren (Van Hesteren et al., 1998). Eventueel kan dit als acceptabele gebruiksbelemmering worden gezien. Voor openbaar groen & recreatie is het functioneren van de symbiose met *Rhizobium* geen ecologische randvoorwaarde (zie § 1.4.).

Tabel 3.3. Ecotoxiciteitsgegevens van PAK met betrekking tot de geselecteerde microbiële sleutelprocessen.

SUBSYSTEEM MICROFLORA (proces)	effectparameter	PAK gehalte bodem (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
symbiotische stikstoffixatie	EC ₂₅ (nodulatie bij <i>Rhizobium meliloti</i> X <i>Medicago sativa</i>)	ΣPAK 70	'oude' bodemverontreiniging, gedomineerd door 4-rings PAK	Wetzel & Werner, 1995
symbiotische stikstoffixatie	EC ₉₀ (nodulatie bij <i>Rhizobium meliloti</i> X <i>Medicago sativa</i>)	ΣPAK 70	extraheerbare PAK aan schone bodem (O.M. 1,7%) toegevoegd	Wetzel & Werner, 1995
nitrificatie	NOEC (29 d.)	ΣPAK 20	oliemengsel, voor het grootste deel antraceen en fenantreen	Remde & Hund, 1994
nitrificatie	NOEC (actuele ammonium oxidatie na 29 d.)	ΣPAK 100	oliemengsel, voor het grootste deel antraceen en fenantreen	Remde & Hund, 1994
nitrificatie	EC ₉₃ (potentiële ammonium oxidatie na 29 d.)	ΣPAK 500	oliemengsel, voor het grootste deel antraceen en fenantreen	Remde & Hund, 1994
nitrificatie	EC ₅₂ (potentiële ammonium oxidatie na 1 d.)	ΣPAK 100	oliemengsel, voor het grootste deel antraceen en fenantreen	Remde & Hund, 1994
nitrificatie	EC ₁₀₀ (potentiële ammoniumoxidatie)	ΣPAK 4100	bodem gecontamineerd met 16 PAK-soorten; na 4 maanden remediatie: de 2- en 3-rings PAK zijn licht afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
nitrificatie	LOEC (potentiële ammonium-oxidatie)	ΣPAK 2000	bodem gecontamineerd met 16 PAK-soorten; na 7 maanden remediatie: de 2-, 3- en 4-rings PAK zijn sterk afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
nitrificatie	EC ₁₀₀ (potentiële nitriet-oxidatie)	ΣPAK 4100	bodem gecontamineerd met 16 PAK-soorten; na 4 maanden remediatie: de 2- en 3-rings PAK zijn licht afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994

Uit onderzoek betreffende nitrificatie in de bodem blijkt dat residue fracties met hoog-moleculaire PAK bij een Σ PAK-gehalte van 2000 mg/kg slechts een gering effect teweegbrengen (Hund & Traunspurger, 1994). Echter, een mengsel voornamelijk bestaand uit 3-rings PAK dat recentelijk aan de bodem is toegevoegd, heeft reeds bij een Σ PAK-gehalte tussen 100 en 500 mg/kg een significant effect (zie tabel 3.3.). Deze trend is vergelijkbaar met die bij het subsysteem flora.

Veel bodemfaunasoorten (waaronder regenwormen) zijn in staat tot metabolisatie van PAK, waardoor bioaccumulatie nauwelijks plaatsvindt (Tenner et al., 1997). Desondanks kunnen reële PAK-gehalten in de bodem leiden tot chronische effecten of sterfte bij regenwormen. Uit de onderzoeksgegevens in tabel 3.4. valt af te leiden dat 3-rings PAK (fenantreen en fluoreen) reeds bij gehalten van ± 200 mg/kg tot significante effecten bij verschillende regenwormsoorten kunnen leiden. Uit onderzoek van Bowmer et al. (1993) bleek dat chronische toetsen met hoog-moleculaire PAK (4-6-rings PAK) pas effecten teweegbrengen bij concentraties die de 1000 mg/kg ver te boven gaan. Onderzoek van Hund & Traunspurger (1994) aan 'oude' residue fracties met vooral hoog-moleculaire PAK bevestigt dit (er treedt geen sterfte bij *Eisenia fetida* op bij een Σ PAK-gehalte van 2000 mg/kg).

Voor de bodemgebruikscategorieën openbaar groen & recreatie en bermen & reststroken lijkt een versoepeling van de saneringsnormen voor PAK-verontreiniging van voor 1987 zeker goed mogelijk. De minimale ecologische bodemkwaliteitseisen hangen echter af van het specifieke profiel van de PAK-verontreiniging. Vanuit plantengroei, nitrificatie en regenwormen geldt als algemeen beeld dat relatief hoge gehalten aan hoog-moleculaire PAK in de bodem (4-6 rings PAK), met name residue 'verouderde' fracties, niet leiden tot relevante belemmeringen van bovengenoemde gebruikscategorieën. De ecotoxicologische implicaties van de door Beck et al. (1995) geschatte KCSQL van 283 mg Σ PAK per kg bodem zijn waarschijnlijk minimaal (zie ook § 3.1.1.) en ook bij gehalten die circa 2 maal zo hoog liggen is dit nog het geval. Een minimum bodemkwaliteit (maximaal Σ PAK-gehalte) van 500 mg/kg levert ons inziens voor openbaar groen & recreatie voldoende bescherming voor het ecologisch functioneren van het bodemsysteem. Een dergelijk gehalte is in het geval van ernstige verontreiniging door bioremediatietechnieken te realiseren. Eenzelfde bodemkwaliteit geldt als minimum voor bermen & reststroken, indien een alternatieve startbemesting wordt toegepast. Doorvergiftiging is bij PAK bovendien geen relevant aspect (Tenner et al., 1997). Hoewel in oude verontreinigingssituaties een dominantie van hoog-moleculaire PAK eerder regel is dan uitzondering, is een gedegen analyse van de locatiespecifieke PAK-verontreiniging (verontreinigingsgeschiedenis, -profiel, bodemmilieu en biobeschikbaarheid) noodzakelijk. Indien er

sprake is van een relatief hoog gehalte aan laag-moleculaire PAK lijkt voor openbaar groen & recreatie een Σ PAK-gehalte van 100 mg/kg een maximale grens (vanuit het oogpunt van nitrificatie) en voor bermen & reststroken een gehalte van 200 mg/kg (vanuit het oogpunt van regenwormen).

Tabel 3.4. Ecotoxiciteitsgegevens van PAK met betrekking tot de sleutelgroep regenwormen.

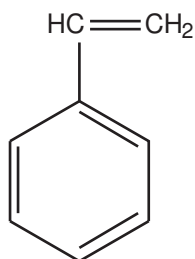
SUBSYSTEEM BODEMFAUNA (soort)	effectparameter	PAK	gehalte bodem (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Eisenia fetida idem	NOEC (groei) NOEC (overleving)	chryseen idem	1000 1000	kunstgrond idem	Bowmer et al '93 idem
Eisenia fetida idem idem	LOEC (coconprod.) EC ₅₀ (reproductie) LC ₅₀	fenantreen idem idem	320 241 1000	kunstgrond idem idem	Bowmer et al '93 idem idem
Eisenia fetida idem idem	LOEC (reproductie) NOEC (groei) LC ₁₀₀	fluoreen idem idem	750 1000 1500	zand/ org. mest idem idem	Neuhauser & Callahan, 1990
Eisenia fetida	LC ₅₀	fluoreen	173	kunstgrond, pH 5,5-6,5	Neuhauser et al. 86
Allolobophora tuberculata	LC ₅₀	idem	206	idem	idem
Eudrilus eugeniae	LC ₅₀	idem	197	idem	idem
Perionyx excavatus	LC ₅₀	idem	170	idem	idem
Eisenia fetida	LC ₁₀₀	Σ PAK	4100	bodem geconta- mineerd met 16 PAK-soorten; na 4 mnd. remedia- tie: 2- en 3- ring PAK licht afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994
Eisenia fetida	NOEC (overleving)	Σ PAK	2000	bodem geconta- mineerd met 16 PAK-soorten; na 7 mnd. remedia- tie: 2-, 3- en 4- ring PAK sterk afgenomen	Hund & Traunspurger, 1994

Voor de categorie tuinen & volkstuinten lijkt een versoepeling van saneringsnormen in het geheel niet haalbaar, omdat bij 'oude' verontreinigingen met een gehalte vergelijkbaar met de interventiewaarde reeds belemmeringen ten aanzien van het bodem-

gebruik kunnen optreden (symbiotische stikstoffixatie en eventueel groeireductie van gevoelige gewassen). Dit bodemgebruik gaat bovendien samen met frequente grondbewerking, mogelijk leidend tot remobilisatie van contaminanten en verhoging van de biobeschikbaarheid/ ecotoxicologische relevantie.

3.2 STYREEN

Styreen is een monoaromatische verbinding en wordt onder meer ook fenylethyleen (Alexander, 1997), vinylbenzeen, vinylbenzol, styroleen, styrol, ethenylbenzeen of cinnamenol (Gibbs & Mulligan, 1997) genoemd. Figuur 3.1. toont de moleculaire structuur van styreen. Terwijl pure PAK-verbindingen bij kamertemperatuur een vaste vorm hebben, is styreen een kleurloze vloeistof (ibid.). Styreen is vluchtig, heeft een molecuulgewicht van 104,2 en is matig oplosbaar in water (300 mg/ l). Styreen wordt in grote hoeveelheden geproduceerd voor de fabricage van onder andere polystyreen, plastic en synthetische rubber (Alexander, 1997). Tijdens de synthese vindt emissie van styreendamp plaats. Daarnaast komt styreen in het milieu terecht via gebruik en afval.



Figuur 3.1. De structuurformule van styreen.

3.2.1. Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

Ook in het geval van styreen is sorptie van eminent belang ten aanzien van de mobiliteit, de biobeschikbaarheid en de snelheid en mate van biodegradatie. In de bodem vindt na verontreiniging in eerste instantie een snelle biodegradatie van styreen plaats. De biodegradatie door aërobe micro-organismen kan leiden tot een sterke afname van styreen in de bodem. Bij relatief lage concentraties (tot circa 1 mg/ kg) is aangetoond dat de afbraaksnelheid evenredig toeneemt met de concentratie, bij relatief hoge gehalten (meer dan 100 mg/ kg) vindt niet of nauwelijks biodegradatie plaats (Alexander, 1997). Het blijkt dat niet alle styreen eenvoudig gemineraliseerd wordt (Fu et al., 1994). Na verloop van tijd ontstaat een 'verouderde' residue fractie van styreen, die minder toegankelijk is voor microbiële afbraak

(ibid.). Dit kan verklaard worden door kinetische beperkingen die samenhangen met sorptie en desorptie. De initiële sorptiesnelheid van styreen aan vaste deeltjes in de bodem is (met name in humusrijke bodems) zeer hoog. Het grootste deel van het geabsorbeerde styreen kan echter na relatief korte tijd weer gedesorbeerd raken (Alexander, 1997). Een deel van het styreen blijft sterk aan de bodemdeeltjes gebonden en blijkt moeilijk chemisch te extraheren. Onderzoek van Fu et al. (1994) toonde aan dat gebonden styreen drie vormen kent: (1) een eenvoudig desorbeerbare fractie, (2) een fractie die niet desorbeerd, maar wel extraheerbaar is en (3) een fractie die niet desorbeerd en nauwelijks te extraheren valt. Bepaalde micro-organismen benutten het gedesorbeerde styreen (de eerste fractie), andere micro-organismen mineraliseren juist (een gedeelte van) het styreen dat aan bodemdeeltjes gebonden blijft (Alexander, 1997). Biodegradatie van de laatstgenoemde fractie vindt waarschijnlijk niet of nauwelijks plaats (Fu et al., 1994). Er is geopperd dat (een deel van) deze fractie niet gebonden is door fysische sorptie maar door chemische binding, bijvoorbeeld door polymerisatie of complexvorming met humuszuren (Fu et al., 1994; Alexander, 1997).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Styreen verdampt snel in open systemen en daarom neemt de initiële concentratie snel af (Gibbs & Mulligan, 1997). Hierna speelt biodegradatie een belangrijke rol bij de dissipatie van styreen uit de bodem. Bepaalde schimmels en bacteriën blijken nog te kunnen groeien bij zeer hoge styreenconcentraties. Onder aërobe omstandigheden zijn 14 bacteriesoorten en twee schimmelstammen geïdentificeerd die styreen kunnen metaboliseren (ibid.), waarbij de verbinding als enige koolstofbron wordt gebruikt (Alexander, 1997). Van bacteriesoorten binnen de geslachten *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Xanthobacter* en *Nocardia* is bekend dat zij styreen kunnen benutten als bron van energie en koolstof (ibid.). Van andere bacteriën is aangetoond dat zij groeien op afbraakproducten van styreen (ibid.). Enkele bacteriesoorten degraderen styreen zonder dat zij hierdoor de voor groei benodigde energie of koolstof verkrijgen, waaronder *Nitrosomonas europaea* (ibid.). Verschillende volgende routes van aërobe biodegradatie en de hierbij gevormde producten zijn gekarakteriseerd. Ook anaërobe biodegradatie van styreen vindt plaats, maar hierover is veel minder bekend (Gibbs & Mulligan, 1997). Het is belangrijk te beseffen dat tijdens de microbiële afbraak gevormde verbindingen geen ecotoxicologische significantie hoeven te hebben. Zij komen niet per definitie in de bodem terecht en/ of kunnen net zo snel weer omgezet worden in een andere verbinding (Alexander, 1997). Naar de opname uit de bodem door planten of mogelijke invloed van plantengroei op de biodegradatie van styreen is geen experimenteel onderzoek verricht. Gezien de $\log K_{OW}$ van 3,1 van styreen is wortelopname en translocatie van

naar bovengrondse plantendelen waarschijnlijk. Hiernaast lijkt bladopname van uit de bodem vervluchtigde styreen een relevante opnameroute voor terrestrische planten.

3.2.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

Op grond van de (beperkte) ecotoxicologische data met betrekking tot styreen is versoepeling van saneringsnormen door gebruiksspecifieke bodemkwaliteitseisen niet mogelijk (zie tabel 3.5.). Er is geen informatie beschikbaar met betrekking tot eventuele effecten van styreen op de geselecteerde microbiële sleutelprocessen. Zoals in de vorige subparagraaf is aangegeven vindt bij 100 mg styreen per kg bodem echter nog nauwelijks biodegradatie plaats, waarschijnlijk als gevolg van toxicologische inhibitie. Deze waarde komt overeen met de interventiewaarde van styreen uit de Leidraad bodembescherming (VROM, 1995).

De interventiewaarde kan - behalve remming van microbiële processen - ook reeds relevante effecten op regenwormenpopulaties teweegbrengen. Alexander (1997) stellen dat de LC₅₀ voor *Eisenia fetida* rond de 65 mg/kg ligt. De NOEC (overleving) voor dezelfde soort ligt boven de 34 mg/kg (ibid.). De flora lijkt een minder gevoelig subsysteem voor styreen. Bij een gehalte van meer dan 320 mg/kg vond pas een groeiremming bij sla (*Lactuca sativa*) met 50% plaats (Hulzebos et al., 1993).

Tabel 3.5. Soortspecifieke ecotoxiciteitsgegevens van styreen met betrekking tot flora (boven) en regenwormen (onder).

SUBSYSTEMEN FLORA & BODEMFAUNA	effect- parameter	gehalte bodem (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
<i>Lactuca sativa</i>	EC ₅₀ (groei na 7 d.)	>320	lab.exp. met boomgaard- bodem, O.M 1,6%, pH	in Hulzebos et al. (1993)
idem	EC ₅₀ (groei na 14 d.)	>320	7,5 idem	idem
<i>Eisenia foetida</i>	NOEC	>34	kunstmatige bodem met zand, klei en veenmos	in Alexander (1997)
idem	LC ₅₀	>65	idem	idem

Het lijkt er dus op dat reeds bij gehalten onder de interventiewaarde belemmeringen voor bepaalde gebruiksfuncties kunnen optreden, doordat de life support functies van de bodem niet zijn gegarandeerd. De interim gebruiksspecifieke remediatiecriteria uit Canada zijn dan ook veel lager dan de Nederlandse interventiewaarde; voor woon- en parkgebieden bedraagt deze 5 mg/kg en voor commerciële centra en indus-

triegebieden 50 mg/ kg (Visser, 1993). In Finland geldt 50 mg/ kg bijvoorbeeld al als een verontreinigde bodem (ibid.).

Ons inziens zou een waarde van 5-65 mg/kg voor de bodemgebruikscategorie tuinen & volkstuinten reeds aanvullend locatiespecifiek ecotoxicologisch en bodemchemisch onderzoek vereisen. Gezien de gebruikspecifieke ecologische randvoorwaarden (zie Van Hesteren et al., 1998; § 1.4. en 2.2.) kan een range van 35-100 mg/kg aanleiding zijn voor locatiespecifieke risicobeoordeling in openbaar groen & recreatie en bermen & reststroken.

3.3 MINERALE OLIE

Minerale olie is een van de meest voorkomende verontreinigingen in het stedelijk gebied. Het is een verzamelnaam voor complexe mengsels van hydrofobe componenten, zoals vertakte en onvertakte, verzadigde en onverzadigde alifaten, vluchtige monoaromaten en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (Tenner et al., 1997; Geerdink et al., 1996). De precieze samenstelling hangt af van het productieproces en doeleinden van het mengsel.

3.3.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

Het is evident dat het gedrag en persistentie van minerale olie in de bodem samenhangt met de samenstelling van het mengsel, de concentratie en de specifieke eigenschappen van het verontreinigde ecosysteem (Atlas, 1981). Relevante dissipatieprocessen van de verschillende koolwaterstoffen in olie betreffen uitspoeling van wateroplosbare verbindingen, evaporatie van vluchtige verbindingen en biodegradatie (Yeung et al., 1997). Het dissipatieproces verloopt in een groot aantal fasen, vanwege het groot aantal componenttypen in olie (Geerdink et al., 1996). De fysische status van de olieverbindingen heeft een groot effect op hun microbiële afbreekbaarheid (Atlas, 1981). In lage concentraties zijn koolwaterstoffen oplosbaar in water, maar voor de meeste incidenten van verontreiniging met minerale olie geldt dat zij de wateroplosbaarheid ver te boven gaan (ibid.). Olie kan dus voor een deel in de bodemoplossing voorkomen, maar bij hoge concentraties vormen zich oliedruppels waardoor het biobeschikbare gedeelte verandert (De Jonge, 1996). Over het algemeen zijn slecht in water oplosbare olieproducten als petroleum in geringe mate beschikbaar voor micro-organismen en daarmee voor biodegradatie (Tenner et al., 1997). Rohns (geciteerd in Geerdink et al., 1996) verklaart de mogelijkheid van micro-organismen om olie toch relatief efficiënt te benutten voor groei uit het feit dat zij emulgator produceren uit een deel van het substraat. Hierdoor wordt het sub-

straat omgevormd tot een olie-in-water emulsie, welke een groter aanhechtingsoppervlak kent (ibid.). De mate van verspreiding van de verontreiniging bepaalt voor een deel de beschikbare oppervlakte van olie voor kolonisatie door micro-organismen die in staat zijn koolwaterstoffen af te breken (Atlas, 1981). Adsorptie van olie aan bodemdeeltjes vermindert de mogelijkheden voor biodegradatie (Tenner et al., 1997), onder meer omdat hierdoor de verspreiding wordt beperkt (Atlas, 1981). Hetzelfde geldt voor adsorptie aan plantendelen (ibid.). Micro-organismen betrokken bij de afbraak van koolwaterstoffen grijpen vooral aan op de olie-water interface. Zij bevinden zich meestal over de gehele buitenste oppervlakte van een oliedruppel, maar vanwege de afwezigheid van water nooit binnen een druppel (ibid.). Afbraak van verbindingen in vaste vorm is een vrij zeldzaam verschijnsel (ibid.).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Verschillende studies zijn uitgevoerd naar de metabolische routes betreffende de microbiële afbraak van de in olie aanwezige verbindingen (Atlas, 1981). Enerzijds is informatie beschikbaar over biodegradatie van individuele koolwaterstoffen, anderzijds van verbindingen als onderdeel van complexe mengsels in olie (ibid.). Op basis hiervan is een algemene indruk te geven betreffende de relatieve persistentie van de verschillende stofgroepen in olie. Verzadigde n-alkanen worden algemeen beschouwd als de best afbreekbare producten in olie (Geerdink et al., 1996), cycloalkanen, PAK en complexe asfaltdeeltjes juist als recalcitrante verbindingen (ibid.). Voor de laatstgenoemde componenttypen geldt dat coöxidatie een belangrijke rol speelt in de biodegradatie. Coöxidatie of cometabolisme is ook één van de redenen dat persistente koolwaterstoffen beter afgebroken worden door micro-organismen in mengsels. Aan de ene kant kunnen niet of nauwelijks afbreekbare verbindingen in een mengsel enzymatisch worden benaderd door een zeer brede microbiële levensgemeenschap, gespecialiseerd in afbraak van koolwaterstoffen en daardoor toch afgebroken worden. Aan de andere kant kan sprake zijn van combinatietoxiciteit voor micro-organismen, waardoor de biodegradeerbaarheid van andere koolwaterstoffen in mengsels juist vermindert (ibid.). Het vermoeden bestaat dat micro-organismen tijdens de biodegradatie van olie zelf diverse persistente koolwaterstoffen synthetiseren, variërend qua molecuulgewicht en -structuur. Deze biosynthese van hoogmoleculaire verbindingen speelt wellicht een rol in de formatie van nauwelijks afbreekbare teerresten (ibid.).

Onderzoek naar de beschikbaarheid van olie voor micro-organismen is onder andere uitgevoerd in het kader van bioremediatie. Hoewel olie microbiëel volledig kan

worden afgebroken tot koolstofdioxide en water, zijn voor een snelle afbraak optimale omstandigheden nodig die in natuurlijke situaties niet vaak voorkomen (Tenner et al., 1997). Dit betreft onder meer voldoende vocht en een goede beluchting (Yeung et al., 1997). Als olieproducten in de bodem terechtkomen worden de bodemporiën opgevuld met olie, waardoor het luchtgehalte en de vochttoestand sterk afneemt. In landfarming wordt optimalisatie van dergelijke factoren nagestreefd, leidend tot betere beschikbaarheid voor micro-organismen en snellere biodegradatie van olie (Tenner et al., 1997). Een voorbeeld betreft verhitting of een geforceerde aeratie van de gecontamineerde bodem. Naar het rendement van dergelijke technieken wordt momenteel nog onderzoek verricht (Yeung et al., 1997). Ook is gekeken naar de invloed van plantengroei op de biodegradatie van olie ter aanvulling op standaard landfarmingtechnieken. Günther et al. (1996) vonden een verhoogde microbiële afbraak van alifatische koolwaterstoffen in de rhizosfeer ten opzichte van onbegroeide plots. Voor de in olie aanwezige PAK vonden zij echter geen effecten van *Lolium perenne* op de biodegradeerbaarheid (ibid.).

De mogelijkheid tot afbraak van koolwaterstoffen in olie beperkt zich niet tot enkele geslachten van microflora. Een zeer diverse groep, waaronder bacteriën, fungi, actinomyceten en algen is hiertoe in staat. Een groot aantal daarvan komt frequent voor in bodemecosystemen. Voorbeelden betreffen de bacteriegeslachten *Pseudomonas*, *Rhizobium* en *Flavobacterium* en de schimmelgeslachten *Penicillium* en *Aspergillus* (Atlas, 1981). Er bestaat nog geen wetenschappelijke overeenstemming over de vraag of zuurstof absoluut noodzakelijk is voor de biodegradatie van olie in de bodem. Duidelijk is wel dat anaërobe afbraak een te verwaarlozen rol speelt ten aanzien van de dissipatie van oliecomponenten. In zuurstofloze milieus persisteren in olie voorkomende koolwaterstoffen dan ook gedurende zeer lange tijd (ibid.).

Uit verschillende onderzoeken is gebleken dat de verbreiding van micro-organismen die koolwaterstoffen kunnen benutten voor groei een weerspiegeling is van de blootstelling aan koolwaterstoffen in het verleden, met andere woorden: de verontreinigingsgeschiedenis. Vlak na een olieverontreiniging neemt het aandeel van dergelijke soorten in de totale microbiële levensgemeenschap snel toe. In het algemeen geldt dit relatieve aandeel als een maat voor de blootstelling en gevoeligheid van een bodemecosysteem voor koolwaterstoffen (ibid.). In niet-verontreinigde systemen is dit aandeel minder dan 0,1% van de totale microbiële levensgemeenschap, op sommige oliegecontamineerde locaties tot 100% (ibid.).

Volgens Tenner et al. (1997) worden olieproducten makkelijk opgenomen door planten. Uitgevoerd onderzoek naar de opname van koolwaterstoffen in oliemengsels door planten is echter schaars en leidt niet zonder meer tot voornoemde gedachte. In op olieverontreinigde bodems groeiende maïsplanten bevonden zich in het geheel geen koolwaterstoffen, die aan olieopname (en translocatie) konden worden toegeschreven (Chaîneau et al., 1997). Eerdere experimenten lieten hetzelfde beeld zien voor zaden van onder meer erwt (ibid.). Het is volgens Chaîneau et al. (ibid.) de vraag of in verontreinigingssituaties waar nog plantengroei mogelijk is, plantopname van koolwaterstoffen in oliemengsels wel optreedt.

3.3.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

De toxiciteit van olie is sterk gerelateerd aan de samenstelling van het mengsel. Omdat geen algemene samenstelling kan worden gedefinieerd, is het lastig ecotoxicologisch onderbouwde grenswaarden vast te stellen (Tenner et al., 1997). De streef- en interventiewaarden voor minerale olie uit het bodembeschermingsbeleid (respectievelijk 50 en 5000 mg/kg) hebben betrekking op een somparameter: de som van de (al dan niet vertakte) alkanen. Hoewel oliemengsels veelal mono- en polyaromatische verbindingen bevatten (zie § 3.1.3.), wordt om praktische redenen volstaan met deze parameter (VROM, 1995). De achterliggende gedachte is dat nog niet voldoende kennis beschikbaar is voor verdere chemische en toxicologische differentiatie. Voor het opstellen van gebruikgerichte minimale bodemkwaliteitseisen (maximale gehalten) voor minerale olie speelt deze problematiek uiteraard ook een rol. Gustafson (1998) benadrukt het belang van differentiatie naar verschillende oliefracties. Op basis van een bepaling van TPH (total petroleum hydrocarbons) is volgens hem geen risicobeoordeling mogelijk (ibid.). In verschillende staten van de Verenigde Staten wordt gewerkt met maximum concentraties betreffende de fracties C₆-C₁₀, C₁₀-C₂₅ en C₂₅-C₃₆, waarbij tevens onderscheid wordt gemaakt tussen alifaten en aromaten (ibid.). Het belang van een gedifferentieerde analyse (fracties) van olieverontreiniging blijkt ook uit onderzoek van Scholten (1998). Hij vond dat de fractie >C₁₀ weinig bijdraagt aan de toxiciteit en dat er geen directe relatie bestaat tussen de toxiciteit en de TPH-concentratie (ibid.).

In het geval van zware olieverontreiniging denken Chaîneau et al. (1997) dat planten absorptie van koolwaterstoffen niet meer kunnen verhinderen en dat daardoor letale interne concentraties ontstaan. Lokhorst (1997) geeft fytotoxiciteitsgegevens voor individuele oliebestanddelen, zoals toluen. De relevantie van dergelijke data achten wij echter gering voor stoffen in complexe mengsels. In een studie met olie met en zonder aromatische verbindingen in zandgrond, vonden

Chaîneau et al. (1997) grote verschillen in fytotoxiciteit (zaadkieming) tussen plantensoorten (ibid.). De LC₅₀-waarden van een zonnebloem (*Helianthus annuus*) bedroegen respectievelijk 70.000 mg/ kg (olie met aromatische koolwaterstoffen) en meer dan 200.000 mg/ kg (gedearomatiseerde olie), terwijl deze voor de meest gevoelige soort, sla (*Lactuca sativa*), met betrekking tot beide oliën 3000 mg/ kg bedroegen (ibid.). De fytotoxiciteitswaarden van gevoelige plantensoorten (bijvoorbeeld sla en gerst) voor specifieke oliemengsels liggen onder de interventiewaarde van de Leidraad bodembescherming (VROM, 1995). Hieruit kan worden geconcludeerd dat versoepeling van saneringsnormen mogelijk kan leiden tot belemmering van bodemgebruiksfuncties en dus niet zonder meer mogelijk is. Echter, verse olie is waarschijnlijk veel toxischer voor planten dan oude olieverontreiniging. Verse olie belemmert tevens de vestiging van vegetatie. Beide aspecten hangen waarschijnlijk samen met de omgekeerd evenredige relatie tussen het oliegehalte en het watergehalte in de bodem (Watts et al., 1982). Verschillende locaties laten zien dat veel plantensoorten oude olieverontreiniging wel kunnen overleven (Tenner et al., 1997). Watts et al. (1982) stellen echter dat 'verouderde' olieverontreiniging kan leiden tot een lagere totale soorten diversiteit, een mindere vestiging van eenjarige kruiden (pioniersoorten) en een lagere biomassa van dicotylen.

Over de invloed van olieverontreiniging op bodemprocessen is niet veel bekend (Van Rijn et al., 1995). In veel gevallen leidt toevoeging van minerale olie aan de bodem in eerste instantie tot een verhoging van de bodemrespiratie, als gevolg van een verhoogd aanbod van koolstofbronnen, wat samenhangt met de afbraak van minder persistente oliebestanddelen (Watts et al., 1982). Uit onderzoek van Scholten (1998) blijkt dat de toxiciteit van olieverontreiniging in sediment afneemt in de tijd en na 28 weken reeds sterk is verminderd. De effectconcentratie van 'verouderde' olieverontreiniging in sediment is een factor 100-1000 hoger dan die van 'vers' verontreinigde sedimenten (ibid.). De invloed van oude olieverontreiniging op microbiële sleutelprocessen is naar verwachting gering. Aangenomen wordt dat minerale oliën zowel op de korte als lange termijn weinig giftig zijn voor regenwormen (Van Rijn et al., 1995) en dat doorvergiftiging naar vogels en/ of zoogdieren niet relevant is (Tenner et al., 1997). In het Nobis-project 'Proefsanering meetstation NAM Schoonebeek' wordt momenteel bioassay-onderzoek naar het effect van minerale olie op de groei en coconproductie bij *Lumbricus rubellus* uitgevoerd (Tuinstra, 1998).

Gezien het feit dat functiegerichte bodembeoordeling verontreiniging van voor 1987 betreft, lijkt een locatiespecifieke beoordeling van met name de fytotoxicologische risico's. Voor stedelijk bodemgebruik geldt waarschijnlijk dat het voorkomen van

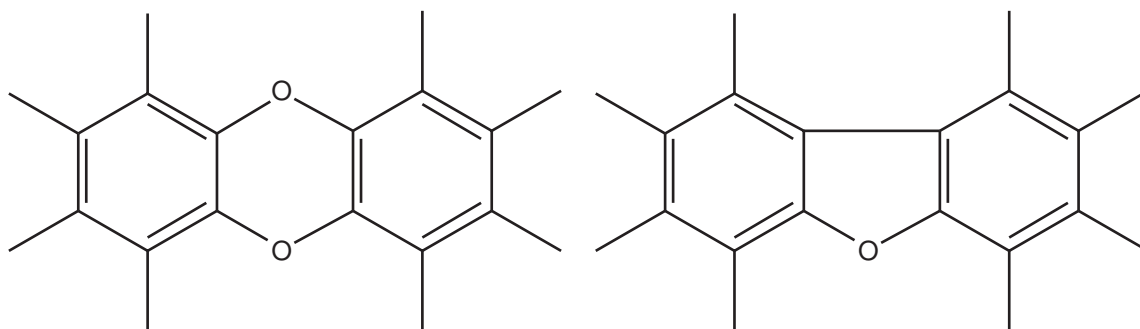
oliestank strengere ontwerp-eisen betreffende de bodemkwaliteit inhoudt, dan wanneer deze vanuit verspreidingsrisico's, de volksgezondheid of ecologie worden vastgesteld.

4 GECHLOREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN

Dit hoofdstuk bespreekt verschillende aspecten van gechloreerde aromatische verbindingen, met als doel aan te geven hoe functiegericht kan worden omgegaan met de immobiele, persistente fractie van 'verouderde' verontreiniging. De aandachtsstoffen (-stofgroepen) betreffen polychloorbifenylen (PCB), polychloordibenzodioxines (PCDD) en polychloordibenzofuranen (PCDF). De laatste twee stofgroepen worden gezamenlijk behandeld. Eerst wordt telkens ingegaan op het gedrag in de bodem. Hierna volgt een evaluatie van mogelijkheden om te komen tot (gebruiksspecifieke) minimale bodemkwaliteitseisen.

4.1 POLYCHLOORDIBENZODIOXINES EN POLYCHLOORDIBENZOFURANEN

Polychloordibenzodioxines (PCDD) en polychloordibenzofuranen (PCDF) zijn twee groepen van tricyclische, coplanaire aromatische verbindingen (Jones & Sewart, 1997). PCDD hebben twee aromatische ringen, die zijn verbonden via twee zuurstofatomen; bij de PCDF zijn de twee aromatische ringen verbonden via respectievelijk een C-O-C en een C-C binding (zie figuur 4.1).



Figuur 4.1 De moleculaire basisstructuren van PCDD (links) en PCDF (rechts).

Er zijn veel verschillende PCDD/F congenen mogelijk, waarbij de chlorering varieert tussen 1 (mono) en 8 (octa). In totaal gaat het om 75 PCDD- en 135 PCDF-congenen. De verbinding 2,3,7,8-TCDD (dioxine) is verreweg het meest toxisch. Andere PCDD/F worden meestal uitgedrukt als TEFs (toxische equivalent factoren) ten opzichte van dioxine (ibid.). PCDD en PCDF komen in het bodemecosysteem doordat PCDD/F zich als verontreiniging in PCB, chloorfenolen of chloorhoudende bestrijdingsmiddelen bevinden. Depositie van bij verbranding van chloorhoudende

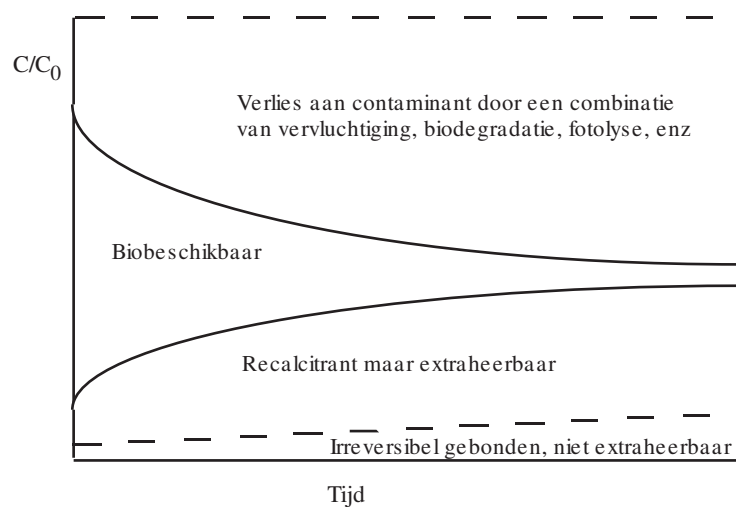
materialen (bij hoge temperaturen) vrijgekomen PCDD/ F en door het opbrengen van zuiveringsslib.

4.1.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

Wat betreft gedrag in de bodem vertonen PCDD/ F en PCB veel gelijkheid (zie ook § 4.2.). Onderzoek heeft vooral plaatsgevonden aan 2,3,7,8-TCDD, waarvan algemene karakteristieken zijn afgeleid. PCDD/ F zijn extreem lipofiel (Jones en Sewart, 1997). Ze behoren tot de meest lipofiele chemische verbindingen die bekend zijn met een log K_{ow} die varieert van 6,80 (2,3,7,8-TCDD) tot 8,20 (OCDD). PCDD/ F adsorberen sterk aan de bodem en zijn dan ook immobiel (Hülster et al., 1994). Het organisch stofgehalte, de kation-uitwisselingscapaciteit, de vochttoestand, de verdeling van bodemdeeltjes van verschillende grootte en de bodem pH zijn van invloed zijn op het sorptiegedrag (Kew et al., 1989). Direct na het toedienen aan de bodem verdwijnen de contaminanten relatief snel uit de bodem, waarna een zeer persistente residue fractie achterblijft. Halfwaardetijden variëren van minder dan een jaar tot 10 à 12 jaar voor 2,3,7,8-TCDD (Jones en Sewart, 1997). Voor sterker gechloreerde congenen zoals OCDD zijn deze waarschijnlijk nog hoger.

Voor PCDD/ F geldt dat uitspoeling naar het grondwater zeer beperkt is en slechts plaatsvindt in aanwezigheid van co-contaminanten als olie en oplosmiddelen. Fotochemische dechlorering van PCDD/ F is door verschillende onderzoekers waargenomen, leidend tot verdwijning met 25-30% (ibid.). Over het algemeen zal deze route slechts van betekenis zijn voor de PCDD/ F aan de bodemoppervlakte. Vervluchtiging van PCDD/ F vindt vooral in de eerste fase van dissipatie plaats. Dit geldt voor tetra-, penta- en hexa-CDD/ F, OCDD/ F zijn niet of nauwelijks vluchtig (Jones & Sewart, 1997). Een en ander wordt gesteund door onderzoek van Kapila et al. (1989), die bij TCDD (4 chlooratomen) al weinig vervluchtiging konden meten. Jones en Sewart (1997) suggereren dat fysisch transport en bioturbatie in de tijd belangrijke dissipatieprocessen zijn voor PCDD/ F. Een fractie van PCDD/ F bindt zich irreversibel aan de bodem. Vooral door de lange halfwaardetijden is dit een relatief belangrijk proces (ibid.). Figuur 4.2 toont het gedrag van PCDD/ F in de bodem in relatie tot de tijd. De mate van binding aan de bodem, al of niet reversibel, wordt groter naarmate de tijd duurt, de biobeschikbaarheid en de dissipatie nemen af. Duidelijk is de invloed van veroudering in dit schema.



Figuur 4.2. Het gedrag van PCDD/ F in de bodem in relatie tot de verblijftijd in de bodem (naar Jones & Sewart, 1997).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Wat betreft biodegradatie van PCDD/ F gaat men er momenteel van uit dat de afbraak onder natuurlijke omstandigheden extreem traag verloopt. Zowel bacteriën als schimmels zijn bij deze afbraak betrokken. Overeenkomstig met PCB zijn enkelvoudig, dubbelvoudig en drievoudig gechloreerde bifenylen beter afbreekbaar dan vier-, vijf- en zesvoudig gechloreerde bifenylen. Nog sterker gechloreerde verbindingen gelden als niet of nauwelijks afbreekbaar (Pal et al., 1980).

In een review over de opname van TCDD door planten concludeerden Kew et al. (1989) nog dat er bewijs is voor beperkte opname door een aantal gewassen, alsook translocatie van wortel naar bovengrondse plantendelen en transpiratie vanuit het blad. McLachlan (1997) stelt echter, dat inmiddels is aangetoond dat wortelopname en translocatie van PCDD/ F voor bonenplanten en maïs niet relevant is. Hetzelfde geldt voor peen, sla, erwten, aardappelknollen en *Lolium multiflorum* (Hülster & Marschner, 1993; Müller et al., 1994; Welsch-Pausch et al., 1995). Een uitzondering vormen soorten van de komkommerfamilie (Cucurbitaceae; zucchini en pompoen), die wel wortelopname en translocatie vertonen en tot twee keer zoveel PCDD/ F bevatten dan andere soorten fruit en groenten (Hülster et al., 1994). Waarschijnlijk is dit het gevolg van actieve opname, welke samenhangt met uitscheiding van wortel-exudaten in de rhizosfeer.

Wipf et al. (geciteerd in Kew et al., 1989) evenals Cocucci et al., (1979) vonden aanwijzingen voor de bioaccumulatie van TCDD uit de bodem in zaden en in fruit. Daarbij waren gehalten in de schil hoger dan in het vruchtvlees, maar lager dan in

de bladeren. In meer recentelijk onderzoek vonden Müller et al. (1993) echter geen relatie tussen de concentratie van PCDD/ F in de bodem en in fruit. De verhoogde PCDD/ F-gehalten in fruit schreven zij toe aan verontreiniging vanuit de lucht. Voorts is er bewijs voor opname van vervluchtigd TCDD uit de bodem in bovengrondse plantendelen (Facchetti et al., 1986). Overigens blijkt uit verschillende studies (geciteerd in McLachlan, 1997) dat onder natuurlijke omstandigheden alleen de onderste centimeters van de vegetatie aan deze verontreiniging kunnen bijdragen. Verdere translocatie in de plant is onwaarschijnlijk.

4.1.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

In het Nederlands bodembeschermingsbeleid bestaan vooralsnog geen interventiewaarden voor PCDD en PCDF. Zoals in de vorige subparagraaf reeds werd aangegeven worden gehalten aan PCDD/ F veelal uitgedrukt in TEF ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD (kortweg TCDD genoemd). Er is voor Nederland een ecotoxicologische C-waarde voor TCDD voorgesteld van 0,046 mg/ kg (in Swedish Environmental Protection Agency, 1996). De gebruiksspecifieke saneringsnormen in Canada voor TCDD-equivalenten, die gebaseerd zijn op humane blootstelling liggen veel lager, te weten 0,00001 mg/ kg voor de landbouw en 0,001 mg/ kg voor woon- en parkgebieden (Visser, 1993). Voor het gehalte aan TCDD-equivalenten blijken de bodemkwaliteitseisen vanuit de humane blootstelling derhalve strenger dan ecologische eisen. Ook een vergelijking van humaan toxicologische met ecotoxicologische grenswaarden in Zweden laat dit zien (Swedish Environmental Protection Agency, 1996). In de categorie 'land with sensitive use' zijn de waarden respectievelijk 20 en 25.000 ng/ kg. De kritische blootstellingsroute voor de mens betreft hier de consumptie van gewassen (ibid.). In de gebruikscategorie 'land with less sensitive use' (bijvoorbeeld wegbermen) is de kritische route dermaal contact met de bodem. De ecotoxicologische waarde is hier 20 maal zo hoog als de humaan toxicologische waarde (respectievelijk 50.000 en 2500 ng/ kg) (ibid.).

Op basis van humane bodemkwaliteitseisen zijn in Duitsland voor TCDD gebruiksspecifieke 'soil screening levels' opgesteld. Voor kinderspeelplaatsen bedraagt het maximale gehalte in de bodem 100 ng/ kg, in woongebied, parken en recreatiegebieden 1000 ng/ kg en in industriële en commerciële centra 10.000 ng/ kg (CARACAS, 1997). Voorts zijn in Duitsland - op basis van Tolerable Daily Intake - richtlijnen opgezet voor het omgaan met PCDD/ F-contaminatie in de bodem (zie tabel 4.1.).

Tabel 4.1. Richtlijnen voor het omgaan met PCDD/ F-contaminatie in de bodem (naar Jones & Sewart, 1997).

TEF-range ($\mu\text{g TCDD/ kg DW}$)	Richtlijnen
< 0,005	geen beperkingen voor bodemgebruik;
0,005 - 0,04	PCDD/ F doorgifte dient te worden gemonitord; voederplanten (o.a. aardappelen) dienen te worden achtergehouden of schoongemaakt. Maatregelen dienen te worden genomen om vervuiling door stof en bodem terug te dringen.
> 0,04	verbouw van fruit, groente en voederplanten kan niet plaatsvinden. Alleen planten met lage doorgifte van PCDD/ F kunnen verbouwd worden (o.a. granen). Dieren kunnen niet vrij rondlopen.
> 0,1	op speelterreinen dient de bovenste 10 cm bodem vervangen te worden, ofwel gesaneerd. In woongebieden dient contact met de bodem vermeden te worden door bv. het planten van gazons.
> 1	Maatregelen als de bovenstaande dienen in woongebieden plaats te vinden.
> 10	Maatregelen als de bovenstaande dienen overal plaats te vinden.

In het onderhavige onderzoek is gezocht naar relevante ecotoxicologische data betreffende PCDD/ F ten aanzien van de vastgestelde gebruiksspecifieke randvoorwaarden vanuit flora, bodemfauna en microbiële processen. Er blijkt echter nauwelijks informatie beschikbaar. Onderzoek aan PCDD/ F concentreert zich rond TCDD, hetgeen logisch is, aangezien dit verreweg de meest toxische verbinding is. Zoals eerder is vastgesteld nemen planten niet of nauwelijks TCDD op uit de bodem. Naar verwachting zijn effecten van bodemverontreiniging met TCDD voor planten onwaarschijnlijk (Verkleij, 1993). Er zijn geen fytotoxicologische gegevens in de literatuur beschikbaar. Ook naar de toxiciteit van TCDD voor microbiële processen is geen onderzoek gedaan.

Reinecke & Nash (1984) onderzochten de toxiciteit van TCDD bij twee soorten regenwormen (*Lumbricus terrestris* en *Allolobora caliginosa*). In de concentratiereeks tussen 0,05 en 5,0 mg/ kg werd nog geen effect waargenomen; bij 10 mg/ kg stierven alle individuen (ibid.). Dergelijke gehalten in de bodem staan in geen verhouding tot de waarden, die acceptabel worden geacht vanuit humaan toxicologisch perspectief. Voor regenwormen is consumptie van bodemdeeltjes waarschijnlijk een belangrijkere

blootstellingsroute dan huidopname; plaatsing van regenwormen op TCDD-verontreinigd filterpapier leidde niet tot verhoogde interne gehalten (ibid.).

Tabel 4.2. Ecotoxiciteitsgegevens van TCDD met betrekking tot de sleutelgroep regenwormen.

Subsysteem bodemfauna	effect-parameter	bodem-gehalte (mg/ kg)	aard van onderzoek en blootstellingsduur	bron
Allolobophora caliginosa	NOEC (85 d.)	>5	zandig leem, O.M. 5,2%, pH 7,6	Reinecke & Nash (1984)
idem	LC ₁₀₀ (85 d.)	10	idem	idem
Lumbricus rubellus	NOEC	>5	idem	idem
idem	LC ₁₀₀	10	idem	idem

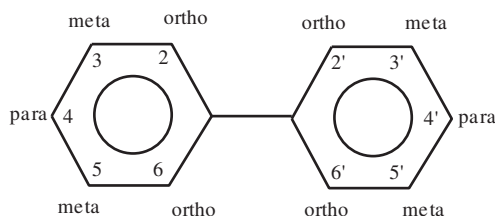
Doorvergiftiging in de voedselketen is voor PCDD/ F een veel besproken item (onder andere Heida et al., 1986; McLachlan, 1997; Schuler et al., 1997). Directe ingestie van bodemdeeltjes is echter de meest waarschijnlijke blootstellingsroute voor bovengrondse fauna, zoals grazers en muizen (Young et al., 1987). Doorvergiftiging via bijvoorbeeld regenwormen ligt minder voor de hand, gezien het feit dat de bioaccumulatie van TCDD relatief laag is. De interne gehalten in de regenwormen vertoonden in de studie van Reinecke & Nash (1984) slechts bij de laagste concentraties een relatie met het TCDD-gehalte in de bodem. De veronderstelling bestaat dat regenwormen een bepaald excretiemechanisme hebben, waardoor bioaccumulatie van TCDD beperkt blijft (ibid.). Het is echter niet uit te sluiten dat de bevindingen van Reinecke & Nash (ibid.) het gevolg zijn van een te korte duur van het experiment of een snelle, sterke binding aan de bodem. Het effect van veroudering kan bij TCDD namelijk in relatief korte tijd plaatsvinden, waardoor de biobeschikbaarheid snel afneemt (Alexander, 1995).

Het is onwaarschijnlijk dat voor PCDD/ F de ecologie scherpere eisen ten aanzien van de bodemkwaliteit stelt dan de volksgezondheid. Indien een differentiatie naar bodemgebruikscategorieën op basis van de humaan toxicologie wordt gemaakt, zoals in enkele andere landen het geval is, levert dit in alle gevallen getalswaarden op die ook vanuit het oogpunt van doorvergiftiging als veilig kunnen worden beschouwd. Voor andere PCDD/ F dan 2,3,7,8-TCDD kunnen de minimale bodemkwaliteitseisen vanuit de TEFs worden bepaald.

4.2 POLYCHLOORBIFENYLEN

PCB worden door de mens geproduceerd en komen niet van nature voor. Figuur 4.3 geeft de moleculaire basisstructuur van PCB. De hoekpunten van de aromatische

ringstructuur, zijn de plaatsen waaraan de chlooratomen gehecht kunnen zitten en daarvan is tevens de naamgeving afgeleid. Dit leidt tot een groep van 209 congenere, waarvan er ongeveer 100 in het milieu zijn aangetoond (Wilke & Bräutigam, 1992). De tetra-, penta-, en hexa-isomeren komen het meest voor. De fysisch-chemische eigenschappen van de verschillende verbindingen zijn zeer divers. Zo loopt het molecuulgewicht van PCB uiteen van 188 voor monochlorobifenyyl tot 494 voor decachlorobifenyyl (Pal et al., 1980). Ook de wateroplosbaarheid verschilt, maar is over het algemeen laag en neemt verder af bij toename van de chlorering van de fenylringen. De rangschikking van de chlooratomen is van belang voor de toxische werking. De meest toxische vormen van PCB zijn aan de meta- en para-posities gesubstitueerd met chlooratomen, zoals bij 3,3',4,4'-tetrachlorobifenyyl (Van Straalen en Verkleij, 1991).



Figuur 4.3. De moleculaire basisstructuur van PCB.

Er bestaat bij PCB een sterke correlatie tussen structuur (dat wil zeggen ortho-, meta- of parachloor gesubstitueerd ten opzichte van de interfenyl binding) en werking (Duinker, 1991). De congenere die een vlakke configuratie kunnen aannemen - coplanaire PCB - dienen uitsluitend in de para- en metaposities gesubstitueerd te zijn (coplanaire PCB) of maximaal aan één ortho (mono-ortho-derivanten van coplanaire PCB) (ibid.). De biochemische werking en het toxisch effect van dergelijke PCB (congenere met geen of een enkele ortho-, twee para- en twee of meer meta-chlooratomen) is vergelijkbaar met die van 2,3,7,8-TCDD (Beurskens, 1995), waarbij de non-ortho congenere het meest toxisch zijn (Duinker, 1991; Beurskens, 1995).

De hoge di-elektrische constante, goede warmtegeleiding en de grote bestendigheid tegen hoge temperaturen, maken PCB uitermate bruikbaar voor bijvoorbeeld toepassing in elektrische installaties als transformatoren en condensatoren, en in hydraulische systemen. PCB worden gefabriceerd door chemische industrie en geleverd in mengsels onder verschillende merknamen, zoals Aroclor en Clophen. De aanduiding Aroclor 1254 slaat bijvoorbeeld op de bifenyylserie (12) met 54% chloor op gewichtsbasis. Dit bekende mengsel bevat ± 74 PCB-congenere, waarin de di-, tri- en tetra-

gechloreerde groepen overheersen (ibid.). Directe emissie van PCB vindt plaats door lekkages tijdens de productie, lekkages uit transformatoren en stort van PCB-houdende apparatuur. Indirecte emissie van PCB kan plaatsvinden bij verbranding van huishoudelijk afval in vuilverbrandingsinstallaties en zogenaamde allesbranders, vooral bij temperaturen beneden 1000 °C. Ook het opbrengen van zuiveringsslib op bodems kan leiden tot verontreiniging met PCB.

4.2.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

In een literatuurreview naar het gedrag van PCB in de bodem en in planten concluderen Streck en Weber (1982) dat uitspoeling van PCB uit de bodem geen belangrijke dissipatieroute is, doordat PCB redelijk snel aan bodemdeeltjes worden geadsorbeerd. De extreem hoge lipofiliteit van PCB resulteert in een sterke bindingscapaciteit voor de bodem, waarbij het totale gehalte aan organisch materiaal belangrijker is dan het kleigehalte of het totale oppervlak waaraan aanhechting kan plaatsvinden. Het toevoegen van bijvoorbeeld geactiveerd koolstof aan de bodem versterkt de immobilisatie van PCB (Weber & Mrozek, 1979). In organische bodems hechten PCB sterk aan humuszuren. Bij hoge pH gaan humuszuren in oplossing en daarmee de geadsorbeerde PCB (Streck & Weber, 1982). Dit kan leiden tot verhoogde uitspoeling van PCB.

PCB zijn slecht afbreekbaar. Chemisch gezien zijn ze veel minder reactief dan vele andere organische verbindingen in de bodem. Degradering door fotodecompositie, het partieel dechlorineren van gehalogeneerde verbindingen door UV-straling, speelt een geringe rol bij PCB. Biologisch gezien zijn enkelvoudig, dubbelvoudig en drievoudig gechloreerde bifenylen veel beter afbreekbaar dan vier-, vijf- en zesvoudig gechloreerde bifenylen. Nog sterker gechloreerde verbindingen gelden als extreem persistent (Pal et al., 1980). Toch kunnen PCB op de lange duur uit de bodem verdwijnen. Dit blijkt bijvoorbeeld uit een lange termijn experiment in Zuid-Engeland naar de persistentie van PCB in opgebracht zuiveringsslib (Alcock et al., 1996; Beck et al., 1995). De initiële concentratie van de som van alle PCB-congeneren ($=\Sigma\text{PCB}$) bedroeg 298 tot 555 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bodem, hetgeen respectievelijk 24 en 52 keer zo veel is als de Nederlandse streefwaarden van 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bodem. Zesentwintig jaar later, in 1992, was de concentratie ΣPCB beneden genoemde streefwaarde gekomen. Het grootste deel van de verdwijning van PCB in het genoemde experiment werd toegeschreven aan vervluchtiging. Laatstgenoemd proces wordt in het algemeen gezien als het belangrijkste dissipatieproces van PCB in de bodem (Pal et al., 1987; Alcock et al., 1996). Dit komt vooral door de geringe uitspoeling en de hoge persis-

tentie van de stoffen, want op zichzelf zijn ze niet bijzonder vluchtig. De mate van chlorering bepaalt de mate waarin vervluchtiging plaatsvindt. Halfwaardetijden van PCB in de literatuur variëren van 6 maanden voor 2-CB tot 6,5-8,5 jaar voor Σ PCB (Alcock et al., 1996). Gezien het bifasische karakter van dissipatie, zeggen deze waarden weinig over de uiteindelijke persistentie in de bodem.

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Relatief veel onderzoek is gedaan naar het verdwijnen van PCB uit de bodem als gevolg van microbiële afbraak. De samenstelling en activiteit van de microbiële populaties zijn de belangrijkste bepalende factoren voor de biologische afbraak van PCB, welke traag verloopt. Hoge concentraties PCB in de bodem (10.000 mg Aroclor 1254/ kg bodem) blijken de microbiële activiteit en de respiratie te onderdrukken (Pal et al., 1980; Wilke & Bräutigam, 1991, 1992). Bij lage concentraties wordt de afbraak van PCB meegenomen in de algemene koolstofcyclus. In de meeste gevallen leidt de dechlorering van coplanaire en mono-ortho PCB tot producten die geen dioxine-achtige toxiciteit bezitten, minder bioaccumuleren zijn en gemakkelijker te mineraliseren zijn door aërobe micro-organismen dan de uitgangsverbindingen (Beurskens, 1995). Bacteriegeslachten waarvan bekend is dat ze aan de afbraak bijdragen zijn onder andere *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Acinetobacter* en *Arthrobacter* (Boyle et al., 1992). Hoe meer chlooratomen de bifenyling bevat, hoe trager de afbraak van de betreffende PCB zal zijn, vanwege de gebrekkige capaciteit van de meeste organismen in het dehalogeneren van verbindingen. Voor Aroclor-mengsels betekent dat, dat er in de bodem een scheiding plaatsvindt, waarbij de minder gechloreerde verbindingen het eerst verdwijnen en de sterk gechloreerde gedurende langere tijd persisteren. Recentelijk verontreinigde bodems bezitten minder potentieel voor de afbraak van PCB, dan bodems die reeds lange tijd belast zijn met PCB-verontreiniging. Aspecten van sorptie kunnen er echter toe leiden dat de voor micro-organismen beschikbare fractie bij oudere verontreinigingen laag is, zodat dit potentieel pas tot zijn recht komt bij een herhaalde contaminatie.

Voor biodegradatie van PCB is het noodzakelijk dat de stoffen voor micro-organismen beschikbaar zijn. In veel gevallen is verreweg het grootste deel van de in de bodem aanwezige PCB aan de bodem geadsorbeerd. Bij bioremediatie wordt getracht de PCB weer in oplossing te brengen. Hiertoe wordt gezocht naar (biologische) emulgerende stoffen, uitgescheiden door specifieke bacteriesoorten (Fiebig et al., 1997). Resultaten tonen dat het toevoegen van (bio)emulgators de biodegradatie bevordert van PCB die minder dan 5 chlooratomen bevatten. PCB met meer dan 5 chlooratomen zijn onder aërobe omstandigheden nauwelijks afbreekbaar

(ibid.). Onder anaërobe omstandigheden worden met name de sterker gechloreerde verbindingen afgebroken. Een onderzoek aan met Aroclor 1260 verontreinigd riviersediment toonde aan dat - onder reductieve omstandigheden - hexa- en hepta-CB voor 90-98% werden afgebroken, waarbij een toename van tri- en tetra-CB plaatsvond (Boyle et al., 1992). Tiedje et al. (1993) stellen dat er mogelijkheden zijn voor biodegradatie van PCB-mengsels door een koppeling van aërobe en anaërobe processen. Daarbij plaatsen zij echter wel de kanttekening dat in veel gevallen de biobeschikbaarheid van de PCB moet worden vergroot.

De biobeschikbaarheid van PCB is ook relevant voor planten (fyto-beschikbaarheid). De beschikbare informatie over de opname van PCB door planten is beperkt (Pal et al., 1980; Streck & Weber, 1982; Quiping Ye et al., 1991). Het betreft in de meeste gevallen experimenteel onderzoek over een korte termijn. Met andere woorden, er werd geen rekening gehouden met eventuele verouderingseffecten van PCB in de bodem. De resultaten tonen aan dat laaggechloreerde PCB beter worden opgenomen dan hooggechloreerde. Analyse van specifieke isomeren in veldgerst (*Hordeum vulgare*) en tomaat (*Lycopersicon esculentum*) toonde een omgekeerd evenredige relatie tussen het aantal chlooratomen van de specifieke isomeren en de PCB-concentratie in het plantenmateriaal (Quiping Ye et al., 1991). De theoretische mogelijkheid dat de lage interne gehalten van hooggechloreerde PCB het gevolg zijn van snelle afbraak in de plant, leidend tot een relatief hogere concentratie laaggechloreerde congenen, is weerlegd door onderzoek van Wilken et al. (1995). In celculturen van een relatief groot aantal plantensoorten bleken de laaggechloreerde congenen juist beter afbreekbaar.

Over de wijze waarop PCB in de plant terecht komen of kan worden opgenomen, bestaan tegenstrijdige oordelen, maar dat er verschillen zijn tussen de planten lijkt aannemelijk. Peen (*Daucus carota*) is veelvuldig onderzocht, gezien het feit dat van deze soort reeds bekend was dat zij organochloor-pesticiden accumuleerde (Pal et al., 1980). Peen blijkt inderdaad PCB op te nemen, maar in zo geringe mate dat nauwelijks van bioaccumulatie gesproken kan worden. De PCB worden voor 97% teruggevonden in de schil van de wortel en verder niet of nauwelijks getransloceerd (ibid.). Webber et al. (1994) onderzochten in 1990 de opname van PCB door maïs (*Zea mays*), kool (*Brassica oleracea capitata*) en peen (*Daucus carota*) op bodems waarop in 1987 vervuild slib was opgebracht. De gevonden lage BCFs wijzen ook hier op geringe PCB-opname door de verschillende gewassen. Resultaten van Quiping Ye et al. (1991) tonen aan dat ook tomaat en veldgerst geen opname en translocatie van PCB kennen. De reden dat zij wel PCB in bovengrondse plantendelen

Tabel 4.3. Fytotoxiciteitsgegevens van PCB.

SUBSYSTEEM FLORA (soort)	effectparameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
-----------------------------	-----------------	-------------------------------	---------------------------	------

Gechloreerde aromatische verbindingen

Glycine max	NOEC	1	potexp. met Aroclor 1254, pH 4,7, OM 1%, klei 5%, leem 6%	Weber & Mrozek, 1979
idem	EC ₂₁	10	idem	idem
idem	(wateropname)	100	idem	idem
idem	EC ₄₅	1000	idem	idem
	(wateropname)			
idem	EC ₅₂	1	idem	idem
idem	(wateropname)	10	idem	idem
idem		100	idem	idem
idem	NOEC	1000	idem	idem
	EC ₉ (planthoogte)			
idem	EC ₂₃ (planthoogte)	1	idem	idem
idem	EC ₁₅ (planthoogte)	10	idem	idem
idem		100	idem	idem
idem	NOEC	1000	idem	idem
	EC ₁₁ (FW spruit)			
Festuca arundinacea	EC ₂₇ (FW spruit)	1000	idem	idem
	EC ₂₂ (FW spruit)			
Beta vulgaris		1000	kunstabodem	Strek et al., 1983
	EC ₁₆ (FW spruit)		Aroclor 1254	
idem		1000	idem	idem
idem	EC ₁₀₀ (planthoogte)	100	idem	idem
idem		1000	idem	idem
	EC ₁₀₀ (FW spruit)			
Glycine max	EC ₅₂	100	idem	idem
idem	(wateropname)	1000	idem	idem
	EC ₉₅			
Amaranthus retroflexus	(wateropname)	100	idem	idem
idem		1000	idem	idem
idem	EC ₂₂	100	idem	idem
idem	(wateropname)	1000	idem	idem
idem	EC ₄₇	100	idem	idem
idem	(wateropname)	1000	idem	idem
Daucus carota	EC ₅₄ (planthoogte)	0,5	Aroclor 1254 in zure bodem	in Pal et al., 1980
	EC ₁₀₀ (planthoogte)			
	EC ₅₃ (FW spruit)			
Glycine max	EC ₁₀₀ (FW spruit)	2,08-3,69	tri-CB in potexp. met pH 6,7, OM 5,2%, zand 67,3%, leem 22,2% en klei 15,3%	Fries & Marrow, 1981
	EC ₅₂			
	(wateropname)			
idem	EC ₉₆	idem	idem voor tetra-CB	
idem	(wateropname)	idem	idem voor penta-CB	idem
	NOEC			idem
	NOEC (groei)			
	idem			
	idem			

vonden, schreven zij toe aan opname van vervluchtigd PCB (ibid.). Dit invangen van vluchtige contaminanten werd ook voor andere plantensoorten door onder andere Fries en Marrow (1981) aangetoond. Andere onderzoeken wijzen wel op opname uit de bodem en translocatie van PCB naar bovengrondse plantendelen, zij het (zeer) beperkt (Weber en Mrozek, 1979; Sawhney en Hankin, 1984).

4.2.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

In het Nederlandse bodembeschermingsbeleid geldt een Σ PCB-gehalte van 1 mg per kg bodem als interventiewaarde (VROM, 1995). De TCB (1993) heeft voor wonen met siertuin en wonen zonder tuin voorbeeldberekeningen uitgevoerd teneinde gedifferentieerde toetsingswaarden voor trichloorbifenylen (tri-CB) en hexachloorbifenylen (hexa-CB) te verkrijgen. Het resultaat betrof voor tri-CB 53 en 88 mg/ kg, voor hexa-CB respectievelijk 55 en > 10.000 mg/ kg (ibid.). In Duitsland is, ten aanzien van het Σ PCB-gehalte, een gebruiksspecifieke differentiatie van 'soil screening levels' voorgesteld, waarbij onderscheid is gemaakt tussen kinderspeelreinen (2 mg/ kg), woongebieden (4 mg/ kg), parken en recreatieterreinen (10 mg/ kg) en industriële en commerciële centra (200 mg/ kg) (CARACAS, 1997). Beide differentiaties zijn echter niet op ecologische informatie gebaseerd. Vanuit de ecologie is het de vraag in hoeverre versoepeling van saneringsnormen en differentiatie van bodemkwaliteitseisen voor bodemgebruikscategorieën mogelijk is.

Om te komen tot generieke grenswaarden heeft men in Zweden huumaantoxicologische waarden met ecotoxicologische waarden vergeleken (Swedish Environmental Protection Agency, 1996). Voor het Σ PCB-gehalte blijken de bodemkwaliteitseisen vanuit de humane blootstelling strenger dan ecologische eisen. In de categorie 'land with sensitive use' (bijvoorbeeld een moestuin) zijn de waarden respectievelijk 0,02 en 35 mg/ kg. De kritische blootstellingsroute voor de mens betreft hier de consumptie van gewassen (ibid.). In de categorie 'land with less sensitive use' (bijvoorbeeld wegbermen) zijn de kritische routes zowel dermaal contact met de bodem als ingestie van bodemdeeltjes. De ecotoxicologische waarde is hier 10 maal zo hoog als de huumaantoxicologische waarde (respectievelijk 70 en 7 mg/ kg) (ibid.). In het onderhavige onderzoek is gezocht naar relevante ecotoxicologische informatie van PCB met betrekking tot de vastgestelde gebruiksspecifieke randvoorwaarden vanuit flora, bodemfauna en microbiële processen. Deze informatie suggereert inderdaad dat de ecologie voor wat betreft PCB niet al te strenge eisen aan de bodemkwaliteit stelt.

Zoals in de vorige subparagraaf is benadrukt, verloopt de opname van PCB door planten weinig efficiënt. Gezien de gegevens betreffende fytotoxiciteit die in tabel 4.3. zijn gepresenteerd is blijkt dat pas bij circa 100 mg Aroclor 1254 per kg bodem (dit betreft derhalve 'recent' verontreinigd substraat) ongewenste fytotoxische effecten bij de gevoeligste plantensoorten zijn te verwachten. Echter, bij oude verontreiniging met mengsels als Aroclor zijn naar verwachting juist die PCB welke nog het best door planten kunnen worden opgenomen aan dissipatieprocessen onderhevig geweest. Een Σ PCB-gehalte van meer dan 1000 mg/ kg bij verontreinigingssituaties van voor 1987 hoeft daarom zelfs niet noodzakelijkerwijs te leiden tot effecten ten aanzien van de plantengroei.

Tabel 4.4. Ecotoxiciteitsgegevens van PCB met betrekking tot regenwormen en geselecteerde microbiële sleutelprocessen.

SUBSYSTEMEN BODEMFAUNA & MICROFLORA	effect- para- meter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
regenworm	LC ₅₀	387	Aroclor 1254	in Lokhorst, 1997
bodemrespiratie (toevoeging glucose)	LOEC	50	lab.exp. met Aroclor 1242 in bruinaarde, podzolgrond	Wilke & Bräutigam, 1992
idem	LOEC	100	idem voor Aroclor 1260	idem
bodemrespiratie (toevoeging glucose)	LOEC	1	lab.exp. met 2,3-diCB in bruinaarde en podzolgrond	Wilke & Bräutigam, 1991
idem	LOEC	1	idem voor 2,4-diCB	idem
idem	NOEC	10	idem voor 2,4,5-triCB	idem
bodemrespiratie (zonder substraat- toevoeging)	EC ₂₀	1	lab.exp. met 2,3-diCB in bruinaarde en podzolgrond	Wilke & Bräutigam, 1992
idem	EC ₁₀	100	idem	idem
idem	EC ₃₀	10	idem voor 2,4'-diCB	idem
idem	EC ₁₅	1	idem voor 2,4'-diCD	idem
idem	EC ₁₀	10	idem voor 2,4'-diCD	idem
idem	LOEC	100	idem voor 2,4,5-triCB	idem
bodemrespiratie (zonder substraat- toevoeging)	NOEC	50	lab.exp. met 3,3',4,4'- tetraCB in bruinaarde en podzolgrond	Wilke & Bräutigam, 1991

Hoewel effecten van PCB op nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium* is aangetoond, zijn hierbij geen effectconcentraties bepaald. In de literatuur zijn echter wel enkele gegevens betreffende de effecten van PCB ten aanzien van de bodemrespiratie (met en zonder substraattoevoeging) beschikbaar. Voor regenwormen is slechts één LC₅₀ voorhanden. De waarden in tabel 4.4. suggereren dat het behoud van de life support functies in de bodem pas bij een (recente) Σ PCB-veront-

reiniging van meer dan 100 mg/ kg gevaar lopen. Dit komt derhalve overeen met de hierboven gestelde effectgrens voor het subsysteem flora.

Een extra aspect waarmee in het geval van PCB rekening gehouden dient te worden is het gevaar van doorvergiftiging, gezien de hoge lipofiliteit en het feit dat fauna over het algemeen niet in staat is tot metabolisatie van PCB. Dit gevaar is in aquatische voedselketens veel groter dan in terrestrische (Bremle et al., 1997), hoewel ook de risico's voor terrestrische toppredatoren en vogels evident zijn (Tenner et al., 1997; Davis et al., 1981). In modelmatige calculaties betreffende doorvergiftiging in terrestrische systemen, spelen regenwormen veelal een dominante rol (onder andere Jongbloed et al., 1996), vanwege het feit dat regenwormen voor veel bovengrondse fauna een aanzienlijk deel van het dieet beslaan en in staat zijn tot bioaccumulatie van verschillende contaminanten. Consumptie van regenwormen is daardoor een belangrijke blootstellingsroute voor zoogdieren en vogels. Uit onderzoek van Fitzpatrick et al. (1992) blijkt dat bioaccumulatie van PCB bij *Eisenia foetida* en *Lumbricus terrestris* kan leiden tot hoge interne gehalten. Voor verschillende PCB-congeneren schatten Belfroid et al. (1995) BCFs onder veldomstandigheden bij regenwormen op circa 0,3.

Wat betekent het bovenstaande bij doorvertaling naar minimale bodemkwaliteits-eisen voor de bodemgebruikscategorieën? In de eerste plaats is duidelijk dat voor PCB vanuit ecologisch perspectief een versoepeling van saneringsnormen ten opzichte van de interventiewaarde acceptabel is. Bij gehalten onder de 100 mg/ kg zal geen belemmering ten aanzien van het bodemgebruik optreden, als gevolg van verstoring van plantengroei of life support functies. Bij een dergelijk gehalte kan doorvergiftiging niet worden uitgesloten. Echter, de in het buitenland gehanteerde gebruiksspecifieke waarden, die uitgaan van blootstelling van de mens, zijn veelal strenger dan deze 100 mg/ kg. Ons inziens biedt een humaan-toxicologisch goed onderbouwde differentiatie van bodemkwaliteitseisen voldoende bescherming voor alle ecologische waarden (dus ook bovengrondse fauna) in tuinen & volkstuinten en openbaar groen & recreatie. In de categorie bermen & reststroken is dit niet per definitie het geval, gelet op de 'soil screening level' van 200 mg/ kg voor industriële en commerciële centra in Duitsland (CARACAS, 1997). Wij stellen voor om voor bermen & reststroken een maximaal Σ PCB-gehalte te kiezen, dat bij voorkeur vergelijkbaar is met die voor openbaar groen & recreatie, maar in ieder geval niet hoger is dan 100 mg/ kg.

Voor coplanaire PCB en mono-ortho-derivaten is het mogelijk minimum bodemkwaliteitseisen op te stellen vanuit TEFs ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD. Het is aan te raden te komen tot een totaaleis voor PCDD, PCDF, coplanaire PCB en mono-ortho-derivaten, in verband met combinatie-toxiciteit. Tabel 4.5 geeft de TEF-waarden ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD (TEF=1) voor de relevante PCB.

Tabel 4.5. TEF-waarden van relevante PCB-congeneren ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD (naar Beurskens, 1995).

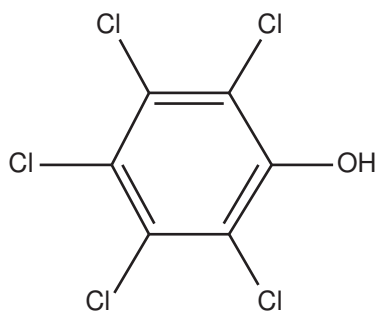
PCB-congeneer	structuur	type	TEF
77	3,4,3',4'	non-ortho	0,01
105	2,3,4,3',4'	mono-ortho	0,001
114	2,3,4,5,4'	mono-ortho	0,001
118	2,4,5,3',4'	mono-ortho	0,001
123	3,4,5,2',4'	mono-ortho	0,001
126	3,4,5,3',4'	non-ortho	0,1
156	2,3,4,5,3',4'	mono-ortho	0,001
157	2,3,4,3',4',5'	mono-ortho	0,001
167	2,4,5,3',4',5'	mono-ortho	0,001
169	3,4,5,3',4',5'	non-ortho	0,05
189	2,3,4,5,3',4',5'	mono-ortho	0,001

5 BESTRIJDINGSMIDDELEN

Diverse bestrijdingsmiddelen zijn persistent in de bodem en kunnen ruime tijd na toediening nog ecotoxicologische effecten en daarmee mogelijke beperkingen voor bepaalde bodemgebruiksfuncties teweegbrengen. Dit onderzoek gaat in op enkele stofgroepen van 'oude' pesticiden (aandachtsstoffen), die relevant zijn voor verontreinigingen van voor 1987. Dit betreft enerzijds hooggechloreerde organische gewasbeschermingsmiddelen, te weten: pentachloorfenol, Σ DDT (DDT en metabolieten) en enkele cyclodiënen ('drins': aldrin en diëldrin), anderzijds een tweetal carbamaten, carbaryl en carbofuran. Per stofgroep wordt telkens eerst ingegaan op het gedrag in de bodem. Hierna volgt een evaluatie van mogelijkheden om te komen tot (gebruiksspecifieke) minimale bodemkwaliteitseisen.

5.1 PENTACHLOORFENOL

Pentachloorfenol (PCP) is een hooggechloreerde monoaromatische verbinding (zie figuur 5.1.). Chloorfenolen staan algemeen bekend om hun giftigheid voor micro-organismen, waarbij de toxiciteit toeneemt met het aantal chlooratomen (Miller & Herman, 1997). PCP kent een zeer brede toxische werking en is daarom onder meer gebruikt als fungicide, insecticide, bactericide, herbicide en algicide (Ferro et al., 1994; McAllister et al., 1996). Het gebruik van PCP voor biocide-doeleinden is reeds in de meeste landen verboden (McAllister et al., 1996). PCP is in Nederland verscheidene malen aangewezen als boosdoener van massale vissterfte (Van Rijn et al., 1995). Een veelvoorkomende toepassing van PCP is als houtverduurzamingsmiddel (ter voorkoming van schimmelaangroei) (Donaldson & Miller, 1997). Industrieel vervaardigde PCP bevat circa 85-90% pentachloorfenol, alsmede verbindingen als TCDD, PCDD, OCDD, TCDF, PCDF, OCDF en hexachloorbenzeen (McAllister et al., 1996).



Figuur 5.1. De structuurformule van pentachloorfenol.

5.1.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie en dissipatie

Gezien het feit dat PCP toxisch is voor de meeste organismen, is inzicht in het gedrag van PCP in de bodem belangrijk voor het inschatten van risico's, bijvoorbeeld de ecotoxicologische effecten van aan de bodem gebonden PCP voor de microflora (Scheunert et al., 1995). Na toevoeging van PCP aan de bodem vindt dissipatie vooral plaats door abiotische processen zoals vervluchtiging en fotochemische decompositie, en biotische processen als microbiële afbraak en opname door planten en bodemfauna (Donaldson & Miller, 1997; McAllister et al., 1996).

Sorptie heeft een belangrijke rol ten aanzien van de biobeschikbaarheid van PCP en daarmee de snelheid en relatieve importantie van de verschillende dissipatieroutes. Adsorptie aan de organische bodemfractie is bijvoorbeeld zeer relevant voor de beschikbaarheid van PCP voor aërobie PCP-mineraliserende bacteriën (McAllister et al., 1996). Het is bekend dat een fractie van 45-90% van aan de bodem toegevoegde chloorfenol als gebonden residu kan achterblijven (Verstraete & Devliegher, 1996). In een studie van Kennedy & Pham (geciteerd in Verstraete & Devliegher, 1996) met anaëroob zuiveringsslib vond oppervlakkige adsorptie van 440-770 mg PCP/ kg droge bodemmatrix plaats. Adsorptie van PCP wordt in belangrijke mate bepaald door de pH van de bodem; maximale sorptie treedt op in sterk zure bodems, terwijl in neutrale bodems sorptie veel minder omvangrijk is (Donaldson & Miller, 1997). In tegenstelling tot de hiervoor behandelde verbindingen is PCP geen non-ionische, maar een licht zure verbinding en heeft een pK_a (negatieve logaritme van de zuurconstante) van 4,8 (Ferro et al., 1994; Donaldson & Miller, 1997). De oplosbaarheid en, gerelateerd daaraan, de mate van uitspoeling van PCP neemt toe met de pH. Bij pH = 5 is de wateroplosbaarheid (bij 20°C) 14 tot 19 mg/ l, bij pH = 8 is deze vele malen groter, namelijk 8.000 mg/ l (Donaldson & Miller, 1997). Naast de pH is ook het organisch stofgehalte en de bodemstructuur relevant voor het sorptie- en uitspoelingsgedrag van PCP (ibid.). Uitspoeling is in de meeste bodems een relatief weinig belangrijke dissipatieroute voor PCP, hoewel verticaal transport naar grondwatersystemen niet kan worden uitgesloten. Kitunen et al. (geciteerd in McAllister et al., 1996) onderzochten de persistentie van industrieel vervaardigde PCP in bodems bij vier houtverduurzamingsbedrijven, welke reeds 3-40 jaar operatief waren. Alle onderzochte bodems waren sterk verontreinigd met chloorfenolen, waarbij bleek dat PCP en zuurdere chloorfenolen minder verticale migratie in de bodem vertoonden dan neutrale chloorfenolen.

Een andere vorm van abiotische dissipatie, fotochemische decompositie, is een relatief snel en belangrijk proces voor PCP in de bodem. Dit proces vindt plaats via verschillende afbraakroutes in de bovenste bodemlaag (Donaldson & Miller, 1997). Hebert & Miller (geciteerd in Donaldson & Miller, 1997) maten lichtpenetratie in de bodem tot een diepte van circa 0,5 mm. Dit is derhalve het bodemgedeelte waarin PCP aan fotolyse onderhevig is. De significantie van fotolyse als dissipatieroute is groter naarmate meer opwaarts transport van PCP naar de bovenste bodemlaag optreedt. Een hoog grondwaterniveau (leidend tot bijna-verzadigde condities en hoge evaporatieve fluxen) betekent dan ook een aanzienlijke fotodegradatie van PCP en tegelijkertijd een minimale (milieuhygiënisch gezien ongewenste) vervluchtiging (Donaldson & Miller, 1997).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Een eerste barrière die moet worden overwonnen voor biodegradatie van PCP betreft de toxiciteit van PCP voor micro-organismen. Als gevolg van initiële toxiciteit is bij hoge concentraties vaak een vertragingseffect (lag fase) in de biodegradatie waar te nemen (McAllister et al., 1996). Watanabe (geciteerd in McAllister et al., 1996) toonden bijvoorbeeld aan dat PCP-degraderende micro-organismen bij een concentratie van 40 mg/l in de bodem de eerste vier weken niet in staat waren tot biodegradatie. Reeds bij 10 mg/l was sprake van een inhibitie-effect (ibid.). Naast de stofconcentratie zijn de pH, vocht-, zuurstof- en nutriëntenbeschikbaarheid en het organisch stofgehalte van belang voor de microbiële afbraak van PCP.

Voor inzicht in de zelfreiniging van PCP-gecontamineerde bodems zijn studies naar aërobe biodegradatie door gemengde microbiële cultures (gecombineerde inspanningen van verschillende consortia) relevanter dan degradatie door specifieke stammen (McAllister et al., 1996), gezien het feit dat in natuurlijke bodemsystemen verschillende soorten micro-organismen onderdeel kunnen uitmaken van biodegradatieroutes. Ook de anaërobe afbraak van PCP is van belang voor PCP-verontreinigingen in de bodem, maar hierover is veel minder bekend. Wel is duidelijk dat biodegradatie onder zuurstofarme condities trager verloopt. Daarom wordt in bioremediatie/ landfarming vaak aëratie toegepast. Aërobe micro-organismen die in staat zijn tot biodegradatie (mineralisatie, dechlorering) van PCP, zijn in verschillende milieus aangetroffen, maar niet op alle PCP-gecontamineerde locaties (ibid.). Toch wordt er algemeen vanuit gegaan dat acclimatisatie van microbiële levensgemeenschappen een belangrijke rol speelt in PCP-biodegradatie. Volgens Watanabe (geciteerd in McAllister et al., 1996) vertonen eerder met PCP-behandelde (geacclimatiseerde) bodemsystemen meer microbiële groei bij toevoeging van PCP

dan niet-geacclimatiseerde systemen. Ook cometabolische transformatie van PCP (bijvoorbeeld als gevolg van eerdere verontreinigingen met andere chloorfenolen, PCB of PCDD/F) kan als acclimatiseringseffect worden opgevat. Bij de aërobe afbraak zijn zowel bacteriën (bijvoorbeeld soorten uit de geslachten *Flavobacterium*, *Rhodococcus*, *Arthrobacter* en *Pseudomonas*) als schimmels (met name witrot-basidiomyceten) werkzaam (McAllister et al., 1996). In sommige situaties transformeren witrot-basidiomyceten PCP echter tot niet-extraheerbare producten door middel van polymerisatie met humuszuren met onbekende gevolgen voor de biobeschikbaarheid of ecotoxicologische relevantie (Pfender et al., 1997), of degraderen zij PCP tot zeer toxische, persistente verbindingen (McAllister et al., 1996). Het voordeel van afbraak door bacteriën is dat zij PCP voor een veel groter deel compleet mineraliseren dan fungi (Pfender et al., 1997). Ook de intermediären van bacteriële afbraak zijn veelal minder toxisch dan die van schimmelaafbraak. In een studie van Ruckdeschel et al. (geciteerd in Miller & Herman, 1997) werd de toxiciteit van biodegradatie-metabolieten van PCP getest op een groot aantal bacteriestammen, waaronder gechlloreerde fenolen, gechlloreerde anisolen en gechlloreerde hydroquinonen. Het algemene beeld was dat de metabolieten minder toxisch waren dan PCP (ibid.). Het voordeel van afbraak van PCP door witrot-schimmels is dat zij zowel PCP als lignine en hemicellulose, die samen ligno-cellulose complexen vormen, kunnen afbreken en daarmee in plantenresten geaccumuleerde PCP. Hiertoe scheiden de schimmels extracellulaire enzymen uit ten behoeve van de initiële oxidatieve depolymerisatie (McAllister et al., 1996). De afbraak van lignine-cellulose complexen speelt een belangrijke rol in de recycling van fotosynthetisch vastgelegde koolstof (ibid.).

Een studie van Ferro et al. (1994) toonde een duidelijke invloed van plantengroei op de biodegradatie van [^{14}C]PCP (enhanced rhizosphere biodegradation) aan. De totale tijdsperiode van het experiment bedroeg 155 dagen, waarbij aan het begin 100 mg [^{14}C]PCP/kg bodem werd toegevoegd. Na aanplant van de grassoort *Agropyron desertorum* werd een initiële langzame fase van mineralisatie van circa 20 dagen, waarschijnlijk het gevolg van de totstandkoming van het wortelstelsel, gevolgd door een relatief snelle fase (ibid.). In de onbegroeide situatie vond mineralisatie daarentegen plaats met een vrijwel constante, lage snelheid. Na 155 dagen was het [^{14}C]PCP-gehalte in de begroeide situatie veel lager dan in de onbegroeide: respectievelijk $30,7 \pm 5,9\%$ en $74,3 \pm 14,1\%$ van het initiële gehalte. Door middel van dit experiment kon echter niet met zekerheid worden vastgesteld of dit het gevolg was van verhoogde microbiële afbraak of van fyto-degradatie (opname en transformatie in de plant) (ibid.).

Uit het voorgaande blijkt dat planten kunnen bijdragen aan de verwijdering van PCP uit het bodemmilieu. Ferro et al. (ibid.) stellen dat effectieve bioremediatie van PCP-gecontamineerde bodems in twee stappen verloopt: fyto-remediatie (al dan niet buiten de plant), gevolgd door verdere bioremediatie met behulp van specialistische schimmels, waardoor ook de in plantenweefsel geaccumuleerde chloorfenolen kunnen worden afgebroken. Daadwerkelijke plantopname van PCP uit de bodem hangt af van een groot aantal factoren, waaronder de pH. De licht zure aard van PCP beïnvloedt namelijk de fyto-beschikbaarheid. Bij neutrale of basische bodemcondities is de dominante vorm van PCP een fenolaat anion. Hoewel de fenolaat ook een hydrofobe verbinding is ($\log K_{ow} = 3,3$ bij $pH = 7,2$), met een zekere affiniteit voor organische stof, is deze vorm beduidend meer beschikbaar voor plantopname dan de geprotoneerde, zure vorm van PCP ($\log K_{ow} = 5,2$), omdat deze zich veel sterker aan organische stof bindt (ibid.). Uiteraard beïnvloedt ook de concentratie van PCP in de bodem de fyto-beschikbaarheid. Bij lage gehalten (± 10 mg PCP/ kg bodem) is deze beschikbaarheid laag, vanwege de hoge microbiële afbraaksnelheid (ibid.). Hogere gehalten van PCP leiden tot toxische effecten voor micro-organismen in de bodem, waardoor meer PCP beschikbaar is voor de plant (ibid.). Waarnemingen betreffende de opname en transformatie van PCP door planten zijn relatief schaars. Bellin & O'Connor (geciteerd in McAllister et al., 1996) meldden een geringe opname van PCP door onder meer *Festuca* sp., spinazie en peen. In hun onderzoek was de microbiële afbraak hoog, waardoor deze als limiterende factor voor de opname door planten werd gezien (ibid.). Weiss et al. (geciteerd in Ferro et al., 1994) rapporteerden dat rijstplanten, die ruim 7 maanden op een bodem hadden gegroeid met $172 \text{ mg } [^{14}\text{C}]\text{PCP/ kg bodem}$, 12,9% van de toegevoegde radioactief gelabelde C hadden opgenomen. De in deze studie gemeten verdeling van ^{14}C over wortel (5,2%) en spruit (7,7%) suggereren bovendien translocatie van ondergrondse naar bovengrondse plantendelen. Bij diverse andere gewassen is eveneens opname van PCP aangetoond (Ferro et al., 1994). Veroudering beïnvloedt de plantopname en de fyto-toxiciteit van PCP. Ferro et al. (ibid.) stellen dat de bioconcentratiefactor (BCF) afneemt in de tijd, als gevolg van sorptie en eventueel chemische binding (sequestratie).

Naast opname door planten is opname door bodemfauna een relevante dissipatieroute voor PCP. De meeste diersoorten kunnen PCP metaboliseren en elimineren, waarbij minder toxische intermediären worden gevormd (McAllister et al., 1996).

5.1.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

De interventiewaarde van PCP bedraagt 5 mg/ kg (VROM, 1995). De TCB (1993) heeft door middel van een voorbeeldberekening voor PCP bij 'wonen zonder tuin' en 'wonen met siertuin' gebruikgerichte toetsingswaarden van 24 mg/ kg verkregen. Deze waarde is afkomstig uit TCB (1992) en betreft een geometrisch gemiddelde NOEC voor microbiële processen. De VNG is - op grond van humane blootstelling - veel verder gegaan voor wat betreft gebruiksspecifieke toetsingswaarden voor PCP (Moet, 1995). Afhankelijk van het organisch stofgehalte bedragen deze (in mg/ kg):

'wonen met moestuin':	3,2 (O.M. 2%) tot 47,9 (O.M. 30%);
'wonen met tuin':	16 (O.M. 2%) tot 237 (O.M. 30%);
'wonen zonder tuin, verkeer, maatschappelijk/ cultureel werk:	17.000;
'recreatie, groenvoorziening':	5600 (O.M. 2%) tot 6500 (O.M. 30%).

In Zweden gaat men er van uit dat in 'land with sensitive use' het maximaal toelaatbare PCP-gehalte in de bodem wordt begrensd door de humaan toxicologie (gewasconsumptie). Deze waarde is streng: 0,1 mg/ kg (ecotoxicologische grenswaarde: 2,5 mg/ kg) (Swedish Environmental Protection Agency, 1996). In de categorie 'land with less sensitive use' wordt de minimale bodemkwaliteit juist bepaald door de ecotoxicologische grenswaarde: 5 mg/ kg (ten opzichte van 2800 mg/ kg vanuit de humaan toxicologie) (ibid.).

Het lijkt er dus op dat voor bepaalde typen bodemgebruik vanuit de ecologie aanvullende eisen aan de bodemkwaliteit kunnen worden gesteld. Zoals reeds is gesteld heeft PCP een brede ecotoxicologische werking (Wilson et al., 1997). Bij een 'normale' bodem pH is de biobeschikbaarheid (en wateroplosbaarheid) van PCP hoog, ook bij 'verouderde' verontreiniging (er treedt voornamelijk oppervlakkige sorptie op). Dit betekent dat laboratoriumgegevens betreffende PCP-toxiciteit goed bruikbaar zijn om functiegerichte bodemkwaliteitseisen op te stellen.

Tabel 5.1. toont de fytotoxiciteitsgegevens van PCP. Hieruit blijkt dat waarden rond de interventiewaarde reeds relevante effecten bij een gevoelige plantensoort als sla (*Lactuca sativa*) kunnen veroorzaken. Plantengroei blijkt nog mogelijk bij veel hogere gehalten, voor verschillende grassen zelfs tot ruim boven de 100 mg/ kg (Ferro et al., 1994). Het is echter onwaarschijnlijk dat bij waarden die de VNG hanteert voor bijvoorbeeld groenvoorziening (5600-6500 mg/ kg), nog plantengroei mogelijk is.

Tabel 5.1. Fytotoxiciteitsgegevens van PCP.

SUBSYSTEEM FLORA (soort)	effect- parameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Lactuca sativa	EC ₅₀ (groei)	7	O.M. 1,4-1,8%, pH	Hulzebos et al., 1993
idem	idem	8	7,5	idem
idem	idem	2,7	idem	idem
idem	idem	3,2	idem	idem
			idem	
Glycine max	EC ₅₀ (groei)	10		in Hulzebos et al., '93
Spinacia oleracea	idem	10	O.M. 2%	idem
			idem	
Brassica rapa	EC ₅₀ (groei)	10-20		in Hulzebos et al., '93
Avena sativa	idem	10-20	O.M. 2,2%, pH 6,1	idem
			idem	

De microflora is als subsysteem gevoeliger dan de flora. Dit blijkt onder meer uit het feit dat wanneer toxicologische inhibitie van de microbiële afbraak optreedt, de opname van PCP door planten toeneemt. Bij gehalten tot 10 mg PCP/ kg bodem is juist sprake van een lage fytobeschikbaarheid, vanwege de hoge microbiële afbraaksnelheid (zie vorige subparagraaf). Voor wat betreft nitrificatie is een tweetal NOEC-waarden voorhanden, waarbij duidelijk is dat bij waarden rond de interventiewaarde geen negatieve effecten optreden (zie tabel 5.2.). Bodemrespiratie blijkt zonder substraattoevoeging relatief ongevoelig voor PCP-verontreiniging, maar bij toevoeging van ¹⁴C-acetaat werken lage gehalten reeds remmend. Op grond van een evaluatie van gegevens betreffende de relatie tussen PCP in de bodem en microbiële processen komen Van Beelen & Doelman (1997) tot een tweetal dangerous concentrations (DC5 en DC50; verstoring van de microbiële activiteit in een percentage uitgedrukt), te weten 0,4 en 10 mg/ kg. Een dergelijke benadering biedt aanknopingspunten voor het stellen van grenswaarden of om te komen tot gedifferentieerde bodemkwaliteitseisen.

Voor wat betreft regenwormen, is duidelijk dat zij minder gevoelig zijn voor PCP dan flora en microbiële sleutelprocessen (zie tabel 5.3.). Volgens Fitzgerald et al. (1997) speelt voor regenwormen de ingestie van PCP via bodemdeeltjes een te verwaarlozen rol ten opzichte van epidermale opname. Het bepalen van letale interne gehalten in regenwormen speelt een belangrijke rol in risicobeoordeling met betrekking tot PCP. Door bioassays kan een goede inschatting worden gemaakt van de partitie van PCP tussen regenworm, bodemoplossing en bodemdeeltjes, alsmede de toxiciteit. Tot een gehalte in de bodem van 1000 mg/ kg is het kritische lichaamsgehalte na 28 dagen vrijwel constant; pas bij hogere gehalten (1800 mg/ kg) wijkt deze significant af

(ibid.). Onderzoek van Lanno et al. (1997) toont aan dat een duur van 14 dagen voor toxiciteitstoetsen met PCP en regenwormen onvoldoende is. Bij vergelijkingen van acute toxiciteitsdata worden echter veelal LC₅₀ waarden na 14 dagen gehanteerd, terwijl deze in langere experimenten (bijvoorbeeld 21 dagen) veel lager liggen (ibid.). Dit komt doordat vanaf een relatief laag bodemgehalte reeds kritische interne gehalten kunnen optreden, mits de blootstellingsduur voldoende is voor het bereiken van die lichaamsgehalten (Fitzgerald et al., 1997).

Tabel 5.2. Ecotoxiciteitsgegevens van PCP met betrekking tot de geselecteerde microbiële sleutelprocessen.

SUBSYSTEEM MICROFLORA (proces)	effect- parameter	gehalte bodem (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
nitrificatie	NOEC (28 d.)	11,4	O.M. 6%, pH 5,2	in Lokhorst, 1997
idem	idem	12,5	O.M. 3%, pH 5,2	idem
bodemrespiratie (zonder toevoeging van substraat)	NOEC	>1370	O.M. 6%, pH 5,2	idem
idem	NOEC	125	O.M. 3%, pH 5,2	idem
bodemrespiratie (met toevoeging van acetaat)	EC ₅₀	0,1-950		in Van Beelen & Doelman, 1997
idem	idem	57-1207		idem
idem	EC ₁₀	19		idem
idem	idem	12		idem
idem	idem	176		idem
idem	idem	6		idem
idem	idem	15		idem
idem	idem	14		idem
idem	idem	50		idem
idem	idem	0,1		idem
idem	idem	1,4		idem
idem	idem	0,3		idem
idem	idem	11		idem

Doorvergiftiging via de voedselketen speelt ook bij PCP een rol. In een studie van Romijn et al. (gecteerd in Van Wensem, 1997) zijn MPCs (maximum permissible concentrations) in de bodem berekend, vanuit het oogpunt van doorvergiftiging voor vogels en zoogdieren. Deze betroffen voor PCP respectievelijk 16,5 en 3,72 mg/ kg.

Voor de bodemgebruikscategorie tuinen & volkstuinen is ons inziens een saneringsnorm die lager ligt dan de interventiewaarde noodzakelijk. Een globale orde-grootte indicatie voor de minimale bodemkwaliteit is vanuit de wens tot een ongestoord verloop van relevante microbiële processen te stellen op 0,5 mg/kg. Wellicht dient

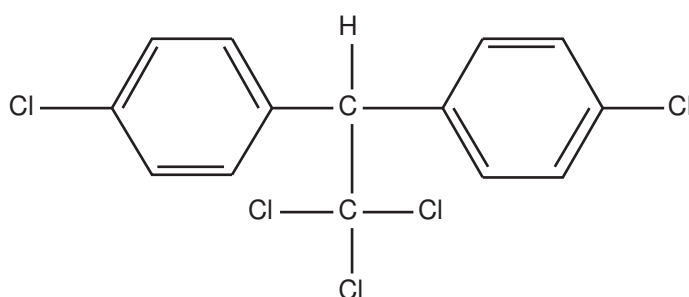
deze bodemkwaliteitseis aangescherpt als gewasconsumptie wordt meegenomen (zie Zweden); gezien de lage fytobeschikbaarheid en plantopname bij dergelijke lage PCP-gehalten (zie de vorige subparagraaf) is dit echter onwaarschijnlijk. In de categorieën bermen & reststroken en openbaar groen & recreatie kan gekozen worden voor een gehalte van 10 mg/kg, mits een geringe kans op doorvergiftiging acceptabel wordt geacht. Bij zure bodems kunnen deze bodemkwaliteitseisen eventueel worden versoepeld, hoewel dan restricties aan het bodemgebruik (geen bekalking) dienen te worden gesteld. Bovendien is de pH in een heterogene bodem geen constante factor.

Tabel 5.3. Ecotoxiciteitsgegevens van PCP met betrekking tot de sleutelgroep regenwormen.

SUBSYSTEEM BODEMFAUNA (soort)	effect- parameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Eisenia andrei	LC ₅₀	84	O.M. 3,7%, pH 4,8	in Lokhorst, 1997
idem	idem	142	O.M. 6,1% pH 5,6	idem
idem	idem	86	O.M. 8,1%, pH 5,9	idem
idem	idem	503	O.M. 15,6%, pH 3,6	idem
idem	idem	28,5	O.M. 7,7%, pH 7	idem
idem	idem	16	O.M. 1,7%, pH 7	idem
idem	idem	52	O.M. 1,7, pH 4,1	idem
idem	idem	87	O.M. 10%, pH 7	idem
Eisenia fetida	idem	49,6	O.M. 10%, pH 6	idem
idem	idem	15,5	O.M. 10%, pH 6	idem
idem	NOLC	15,5	O.M. 10%, pH 6	idem
idem	NOEC(re- productie)	8,7	O.M. 10%, pH 6	idem
Eisenia fetida	LC ₅₀	75,1	kunstgrond	Van Gestel & Ma'88
Eisenia fetida andrei	idem	94	idem	idem
idem	idem	143	idem	idem
Lumbricus rubellus	idem	884	idem	idem
idem	idem	1094	idem	idem
Lumbricus rubellus	LC ₅₀	1206	O.M. 3,7%, pH 4,8	in Lokhorst, 1997
idem	idem	1013	O.M. 6,1%, pH 5,6	idem
idem	idem	362	O.M. 8,1%, pH 5,9	idem
idem	idem	4627	O.M. 15,6%, pH 3,6	idem
Eisenia fetida	LC ₅₀	68,9± 31,8	kunstgrond, 34 laboratoria, 95% betrouwb. interval	Edwards & Bater, 1992
Lumbricus terrestris	LC ₅₀	113	zandbodem, na 7 d.	Lanno et al., 1997
idem	idem	93	idem, na 14 d.	idem
idem	idem	<10	idem, na 21 d.	idem
Eisenia fetida	LOLC	32	kunstgrond	Fitzgerald et al., 1997

5.2. DDT EN METABOLIETEN

De verbindingen DDD (2,2-bis(p-chloorfenyl)-1,1-dichloorethaan) en DDE (2,2-bis(p-chloorfenyl)-1,1-dichloorethyleen) zijn metabolieten van DDT (2,2-bis(p-chloorfenyl)-1,1,1-trichloorethaan; zie figuur 5.2.), dat in 1939 werd ontdekt en toen als ideaal insecticide werd beschouwd: zeer effectief, goedkoop te fabriceren, een lange levensduur en een breed werkingsspectrum (Van Straalen & Verkleij, 1991; Van Rijn et al., 1995). Juist deze persistentie, en ook het sterke bioconcentreringsgedrag en de nadelige effecten op vogelpopulaties, hebben ertoe geleid dat de stof nu verboden is in de meeste westerse landen (Bevenue, 1976).



Figuur 5.2. De structuurformule van DDT.

5.2.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

DDT is zeer lipofiel ($\log K_{ow} = 6,2$). De wateroplosbaarheid is 0,0031 mg/l (Rozema & Verhoef, 1997). DDT lekt niet weg uit de bodem, maar blijft in de bovenste organische bodemlagen aanwezig (Yule, 1973; Martijn et al., 1993). De stof is zeer persistent. Na toediening aan de bodem vervluchtigt een deel van de DDT, waarna verreweg het grootste deel vervalt tot DDE onder natuurlijke omstandigheden. Onder specifieke omstandigheden als zuurstofloosheid kan tevens DDD ontstaan (Spencer et al., 1996). Een groot aantal onderzoekers heeft het verval van DDT tot DDE onderzocht (onder andere Voerman & Besemer, 1975; Cooke & Stringer, 1982; Forsyth et al., 1983; Martijn et al., 1993). Dit proces verloopt traag: een accurate schatting voor de halfwaardetijd van DDT bedraagt waarschijnlijk 10 tot 15 jaar (Cooke & Stringer, 1982). Ook lagere, variërend van 1 tot 7 jaar (Cooke & Stringer, 1982.; Forsyth et al., 1983) en hogere schattingen zijn gedaan, zoals de halfwaardetijd van 20 jaar van Martijn et al. (1993). Interessant in dit verband is dat Hitch & Day (1992) een verschil ontdekten tussen bodems die heel weinig toename vonden van DDE na 100 dagen na toediening van DDT en bodems waarin tot 20 keer zoveel DDE werd gemeten. Zij suggereerden dat de oorzaak hiervan zou kunnen liggen in verschillen in metaalgehalten en vochttoestand tussen de bodems. Dit wordt ondersteund door onderzoek van Guenzi & Beard (1976) die stellen dat een hoge pH

en temperatuur, en de aanwezigheid van zware metalen, ijzeroxides, specifieke mineralen en vocht, de omzetting van DDT naar DDE stimuleren.

De dissipatie van DDT verloopt bifasisch: juist in het eerste stadium na toediening van de stof aan de bodem vindt snelle dissipatie (door met name vervluchtiging) plaats (Cooke & Stringer, 1982). DDT kan worden omgezet in DDE, wat verder niet of nauwelijks wordt afgebroken. Wel is DDE acht keer zo vluchtig als DDT. Lange termijn onderzoek van Spencer et al. (1996) toonde dat de concentraties van alle DDT-isomeren in de loop van de tijd langzaam afnamen. Spencer et al. (ibid.) onderzochten de invloed van ploegen en overstromingen op de dissipatie van DDT. Het dieper in de grond ploegen van DDT leidt tot een grotere persistentie, waarschijnlijk door vermindering van degradatie en vervluchtiging aan het bodemoppervlak. Het bevochtigen van de bodem blijkt de vervluchtiging van alle DDT-isomeren te bespoedigen (ibid.). Voorts toonden Spencer et al. (ibid.) aan dat concentraties sterker afnamen nadat een bodem overstroomd was geweest. Zij schreven dit toe aan de omzetting van DDT naar DDD in plaats van DDE. Wat er vervolgens met DDD gebeurt is niet geheel bekend. Aangenomen wordt dat het vervluchtigt of wordt afgebroken tot DDA en andere beter afbreekbare metabolieten (ibid.).

Biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Weinig onderzoek is verricht naar de invloed van micro-organismen op de afbraak van DDT in bodems in tegenstelling tot in water (Bevenue, 1976). Volgens Alexander (geciteerd in Bevenue, 1976) dragen micro-organismen weinig bij aan de detoxificatie van DDT. Guenzi & Beard (1976) vonden wel dat er sprake was van microbiële omzetting van DDT naar DDE, maar dat de chemische afbraak ruimschoots domineerde. Ook Lichtenstein (geciteerd in Bevenue, 1976) meldde een gedeeltelijke bijdrage aan DDT-afbraak. Voorts spreekt Hiltbold (geciteerd in Forsyth et al., 1983) van een aanpassing van micro-organismen in de bodem aan het metaboliseren van DDE. Onbekend is het of het hier gaat om acclimatisatie of adaptatie. DDT gebonden in ligno-cellulose complexen kan worden afgebroken door witrot-basidiomyceten (McAllister et al., 1996). Aan de andere kant melden Ko & Lockwood (geciteerd in Bevenue, 1976) accumulatie en concentratie van DDT in mycelia van actinomyceten en fungi in de bodem.

De hoge lipofiliteit van DDT leidt tot de verwachting dat planten de stof niet of nauwelijks opnemen. Derhalve richt onderzoek zich met name op de ophoping van DDT in weefsel van dieren. Logischerwijs zijn planten die groeien in een waterige omgeving, zoals rijst en cranberries, gevoeliger voor DDT, aangezien DDT grotere

affiniteit heeft voor planten, dan voor water (Bevenue, 1976). In het algemeen kan gesteld worden dat terrestrische planten DDT in kleine hoeveelheden opnemen, maar dat de fractie in de plant nooit die in de bodem overtreft (Voerman & Besemer, 1975; Bevenue, 1976).

In een zes jaar durende studie onderzochten Forsyth et al. (1983) de persistentie en doorgifte van ³⁶Cl-DDT in de bodem en biota van een grasland ecosysteem. Gedurende vijf opeenvolgende jaren werd het DDT-gehalte gemeten van peen (*Daucus carota*), duizendschoon (*Achillea millefolium*), pastinaak (*Pastinaca sativa*), beemdgras (*Poa spec.*), kropaar (*Dactylis glomerata*) en kweek (*Elymus repens*). De gehalten in de plantenwortels bleven constant in de tijd en waren relatief laag (1,6 mg/ kg). De onderzoekers concludeerden hieruit dat het biobeschikbare gehalte van DDT in de bodem voor wortelopname constant was, ondanks het feit dat het totaalgehalte in de bodem afnam (ibid.). Ook Verma & Pillai (geciteerd in Van Gestel, 1997) stellen dat de biobeschikbaarheid van DDT vrijwel constant is in de tijd (in dit geval voor regenwormen). Vanuit de structuur van DDT werd juist een vergelijkbare invloed van 'veroudering' als bij bijvoorbeeld PCB op de opnamecapaciteit van organismen verwacht (mond. med. Govers, 1998). Op grond van onderzoek is echter geen reden aan te nemen dat 'oude' DDT-verontreiniging geringere ecotoxicologische risico's met zich meebrengt dan uit laboratoriumtoetsen blijkt. In voornoemde studie van Forsyth et al. (1983) namen de gemiddelde gehalten in de bladeren toe in de tijd bij een afname van het totaalgehalte in de bodem, waarbij een maximum van 9,8 mg/ kg in de laatste twee jaren werd gemeten. Dit leidde tot de conclusie dat er geen translocatie van DDT van wortel naar bovengrondse plantendelen plaatsvindt, maar dat planten (geringe, weinig schadelijke hoeveelheden) vervluchtigd DDT invangen. Dit speelt voor grassen waarschijnlijk een grotere rol dan voor kruiden: het DDT-gehalte in bovengrondse plantendelen was significant hoger in grassen dan in kruiden. De gehalten in de wortels waren echter vergelijkbaar (ibid.).

5.2.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

Vanuit het oogpunt van humane blootstelling lijkt voor DDT (en derivaten) een sterke versoepeling van saneringsnormen mogelijk. De door voorbeeldberekeningen verkregen gebruiksgerichte toetsingswaarden uit TCB (1993) voor 'wonen met siertuin' en 'wonen zonder tuin' (beide categorieën voor zowel DDT als DDE >10.000 mg/ kg) en de getalswaarden van de VNG (Moet, 1995) onderstrepen dit. Deze laatste waarden betreffen (in mg/ kg):

'wonen met moestuin':	-DDT: 7200 -DDE: 58 (O.M. 2%) tot 811 (O.M. 30%)
'wonen met tuin':	-DDT: 11.000 -DDE: 7800
'wonen zonder tuin, verkeer, maatschappelijk/ cultureel werk':	-DDT: 47.000 -DDE: 47.000
'recreatie, groenvoorziening':	-DDT: 12.000 -DDE: 12.000

Dergelijke gebruiksspecifieke toetsingswaarden verschillen sterk met de huidige interventiewaarde, die 4 mg/ kg (DDT/ DDE/ DDD) bedraagt. In Duitsland zijn de functiegerichte 'soil screening levels' voor DDT ook minder streng dan de Nederlandse interventiewaarde, maar niet zo hoog als de door VNG (Moet, 1995) en TCB (1993) opgestelde waarden. Voor de gebruikscategorieën 'kinderspeelplaatsen', 'woongebieden' en 'park- en recreatiegebieden' bedragen deze respectievelijk 40, 80 en 200 mg/ kg (CARACAS, 1997).

Tabel 5.4. Ecotoxiciteitsgegevens van DDT met betrekking tot plantengroei (boven), de sleutelgroep regenwormen (midden) en microbiële sleutelprocessen (onder).

SOORT/ PROCES	effectparameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Phaseolus aureus	EC ₈ (DW vrucht)	10	potexp. met zandige lemige rivierbodem, OM 0,53%, pH 7,8.	Pareek & Gaur (1970)
idem	EC ₆₅ (DW vrucht)	40	idem	idem
idem	EC ₂₂ (DW steel)	10	idem	idem
idem	EC ₇₈ (DW steel)	40	idem	idem
idem	EC ₉₂ (DW steel)	100	idem	idem
Lumbricus terrestris	NOEC	64	lab.exp. tuincompost	Davis et al. (1971)
Allolobophora caliginosa	NOEC	5,6	idem	idem
nitrificatie	NOEC	<1000	-	in Fletcher & Bollen (1954)
nodulatie	EC ₈₀	100	potexp. met zandige lemige rivierbodem, OM 0,53%, pH 7,8.	Pareek & Gaur (1970)
idem	LOEC	10	idem	idem
nodulatie	EC _x	127	lichte leem	in Selim et al. (1970)

Ook vanuit de ecologie lijkt een versoepeling van saneringsnormen mogelijk. Gezien het feit dat de biobeschikbaarheid van DDT niet of nauwelijks wordt beïnvloed door aspecten van veroudering (zie vorige subparagraaf), zijn toxiciteitsexperimen-

ten betreffende planten, regenwormen en microbiële sleutelprocessen zonder meer bruikbaar voor het komen tot orde-grootte-indicaties ten aanzien van de minimale ecologische bodemkwaliteit. Plantengroei (bij boon, *Phaseolus aureus*) kan nog bij DDT gehalten tot 100 mg/kg optreden, zij het zeer gereduceerd (Pareek & Gaur, 1970). Een gehalte van 40 mg/kg leidt reeds tot significante remming van de groei van boon, terwijl 10 mg/kg aanvaardbaar lijkt (zie tabel 5.4.). Beide gehalten hebben een significante reductie van de nodulatie bij de *Rhizobium-Phaseolus aureus*-symbiose, terwijl bij 5 mg/kg nog geen negatieve effecten ten aanzien van de symbiotische stikstoffixatie optreden (ibid.). Andere microbiële processen lijken veel minder gevoelig voor DDT; bij gehalten rond 1000 mg/kg werd nog geen negatief effect op nitrificatie, alsmede op ammonificerende en (vrijlevende) stikstoffixerende bacteriën waargenomen (Fletcher & Bollen, 1954).

Regenwormen accumuleren zowel DDT als DDE (Connell & Markwell, 1990; Bailey et al., 1970), maar de accumulatie van DDT is veel lager dan die van DDE (Davis, 1971). Er zijn in de literatuur NOECs te vinden betreffende de toxiciteit van DDT voor twee regenwormsoorten (zie tabel 5.4.). Deze bedragen respectievelijk 5,6 (*Allolobophora caliginosa*) en 64 mg/kg (*Lumbricus terrestris*) en liggen daarmee boven de interventiewaarde.

Vanuit de gebruiksspecifieke ecologische randvoorwaarden is voor de bodemgebruikscategorie tuinen en volkstuinten' een Σ DDT-gehalte van 5 mg/kg als minimale bodemkwaliteit te beschouwen. Voor de beide andere categorieën is verdere versoepeling tot 10 mg/kg mogelijk. Het is daarmee duidelijk dat de ecologie aanmerkelijk strengere eisen stelt dan de volksgezondheid. Indien het minimaliseren van de kans op doorvergiftiging als randvoorwaarde wordt toegevoegd, gelden vanuit de ecologie nog veel scherpere bodemkwaliteitseisen. Jongbloed et al. (1996) komen vanuit een model aangaande doorvergiftiging naar roofvogels tot een MPC (maximum permissible concentration) van 0,011 mg/kg. Romijn et al. (geciteerd in Van Wensem, 1997) op MPCs van 0,78 mg/kg voor vogels en 27,22 mg/kg voor zoogdieren.

5.3 CYCLODIËNEN: ALDRIN EN DIËLDRIN

Cyclodiënen vormen een belangrijke groep gechloreerde bestrijdingsmiddelen. Het betreft een groot aantal verbindingen met als moleculaire uitgangsstructuur een vijfkring (cyclo-) met twee dubbele bindingen (-diënen). In deze rapportage wordt slechts ingegaan op twee zogenaamde drins (aldrin en diëldrin). De insecticiden aldrin (1,2,3,4,10,10-hexachloor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endoexo-5,8-dimethanonafaleen) en de afgeleide epoxide van aldrin, diëldrin worden in Nederland

niet meer in de gewasbescherming gebruikt (Van Straalen & Verkleij, 1991), onder meer vanwege het effect van deze stoffen op de roofvogelstand (Van Rijn et al., 1995).

5.3.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie, dissipatie, biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Aldrin kent een lage wateroplosbaarheid (0,02 mg/l). De verbinding blijft veelal in de bovenste lagen van de bodem zitten (\pm 0-20 cm; hetzelfde geldt voor diëldrin). Aangenomen wordt dat de microbiële en chemische afbraak van aldrin laag is en dat vervluchtiging wel een significante dissipatieroute is. Grondbewerking heeft een duidelijke invloed op het gedrag van aldrin en diëldrin in de bodem (Singh et al., 1991) en kan leiden tot extra vervluchtiging of juist tot verticaal transport naar diepere lagen (20-40 cm) door mechanische verstoring (Martijn et al., 1993). Onderzoek van Lord et al. (1980) laat zien dat het 'beroeren' of omwoelen van de bovenste bodemlaag bovendien leidt tot een significante verhoging van de biobeschikbaarheid van diëldrin voor regenwormen. Er bestaat geen consistentie in de literatuur over de lipofiliteit van aldrin. De Leidraad bodembescherming (geciteerd in Moet, 1995) geeft bijvoorbeeld een $\log K_{OW}$ van 5,0, Singh et al. (1991) 3,0 en Lord et al. (1980) 7,5. Hetzelfde beeld geldt voor de lipofiliteit van diëldrin. Singh et al. (1991) bestudeerden de dissipatie van verschillende organochloor insecticiden in zowel onbegroeide als begroeide bodems. Tabel 5.5. toont de dissipatie van aldrin, de omzetting in en de dissipatie van diëldrin en het gehalte aan Σ -aldrin (aldrin + diëldrin) over een periode van 682 dagen. Het blijkt dat de snelheid van de dissipatieflux ook voor aldrin bifasisch verloopt. Gedurende de eerste 127 dagen blijkt de dissipatiesnelheid in de onbegroeide bodem hoger dan in de begroeide bodem, terwijl in de fase hierna het beeld omgekeerd is. Uiteindelijk leidt dit tot ongeveer dezelfde halfwaardetijden, maar wel tot een kleinere residue fractie in de begroeide bodem (ibid.).

Diëldrin is meer bestand tegen biodegradatie en persistenter dan aldrin (ibid.). Uit een studie van Martijn et al. (1993) naar de lange-termijn persistentie van diëldrin blijkt meer dan 20 jaar na toediening nog een zeer grote residue fractie in de bodem achter te blijven. Zij stellen dat diëldrin persistenter is dan bijvoorbeeld DDT, waarvan zij de halfwaardetijd op circa 20 jaar schatten (ibid.). De residue gehalten van diëldrin in de bodem blijken bovendien nog directe invloed op de bodemfauna uit te oefenen. Over de opname van drins door planten uit de bodem is weinig bekend. Wel wordt zowel diëldrin als aldrin in terrestrische planten aangetroffen. Dit kan echter een resultaat zijn van bladopname van vervluchtigde verbindingen. Voor

diëldrin is niet duidelijk of de concentratie in planten het gevolg is van opname van diëldrin of door omzetting van aldrin in de plant (Singh et al., 1991).

Tabel 5.5. Dissipatie van aldrin in begroeide en onbegroeide bodems.

tijd (in dagen)	aldrin (mg/ kg)	diëldrin (mg/ kg)	Σ -aldrin (mg/ kg)
Begroeid			
0	34,530	0,000	34,530
127	15,522	2,548	18,070
210	0,157	2,479	2,636
300	0,107	0,880	0,987
346	0,025	0,816	0,841
466	0,019	0,804	0,824
553	0,008	0,227	0,236
682	0,001	0,093	0,094
Onbegroeid			
0	33,900	0,000	33,900
127	9,157	2,563	11,720
210	0,695	2,264	2,959
300	0,553	1,604	2,157
346	0,165	1,216	1,381
466	0,015	0,053	0,067
553	0,007	0,353	0,360
682	0,009	0,112	0,120

5.3.2. Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

De in TCB (1993) gestelde gebruikgerichte toetsingswaarden voor 'wonen met siertuin' (aldrin: 61 mg/ kg; diëldrin: 12 mg/ kg) en 'wonen zonder tuin' (aldrin: >10.000 mg/ kg; diëldrin: 12 mg/ kg), suggereren dat versoepeling van saneringsnormen mogelijk is, gezien de interventiewaarde van 4 mg/ kg voor totaal 'drins' (VROM, 1995). De voor diëldrin genoemde waarden zijn vanuit de randvoorwaarde 'bodemprocessen' verkregen (TCB, 1992; 1993). Dat een eventuele versoepeling sterk afhankelijk van de specifieke bodemgebruiksfunctie blijkt uit Moet (1995) en CARACAS (1997). De VNG-toetsingswaarden voor de verschillende typen bodemgebruik betreffen (Moet, 1995; in mg/ kg):

'wonen met moestuin':	-aldrin: 0,71 (O.M. 2%) tot 8,9 (O.M. 30%) -diëldrin: 0,24 (O.M. 2%) tot 3,33 (O.M. 30%)
'wonen met tuin':	-aldrin: 3,4 (O.M. 2%) tot 28,4 (O.M. 30%) -diëldrin: 1,2 (O.M. 2%) tot 13,8 (O.M. 30%)
'wonen zonder tuin, verkeer, maatschappelijk/ cultureel werk':	-aldrin: 230 -diëldrin: 160 (O.M. 2%) tot 220 (O.M. 30%)
'recreatie, groenvoorziening':	-aldrin: 61 -diëldrin: 56 (O.M. 2%) tot 61 (O.M. 30%)

De bodemkwaliteitseisen voor 'wonen met moestuin' bij een standaardbodem (O.M. 10%) komen redelijk overeen met de interventiewaarde voor totaal 'drins' (ibid.). In Duitsland hanteert men gebruiksspecifieke 'soil screening levels' voor aldrin die variëren van 2 mg/ kg voor kinderspeelplaatsen tot 200 mg/ kg voor industriële en commerciële centra. Deze hebben net als de VNG-waarden een humaantoxicologische oorsprong.

Tabel 5.6. Ecotoxiciteitsgegevens van aldrin en diëldrin met betrekking tot plantengroei (boven), de sleutelgroep regenwormen (midden) en microbiële sleutelprocessen (onder).

SOORT/ PROCES	effect-parameter	bodemgehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Vicia faba	NOEC (groei)	25	potexp. diëldrin in klei	Selim et al. '70
idem	EC ₄₅ (reprod.)	25	idem	idem
Lumbricus rubellus	NOLC	41,6	aldrin op papier met water; 32 dagen	in Lokhorst (1997)
idem	NOLC	41,6	diëldrin op papier met water; 23 dagen	idem
Eisenia fetida	NOEC (reprod.)	10	diëldrin in koemest; 89 dagen	in Lokhorst (1997)
idem	EC ₁₆ (reprod.)	10	idem	idem
idem	EC ₄₅ (reprod.)	50	idem	idem
Eisenia fetida	NOEC (reprod.)	30	idem; 61 dagen	in Lokhorst (1997)
idem	EC ₁₁ (reprod.)	100	idem	idem
idem	NOEC (biomas.)	100	idem	idem
Eisenia fetida	LOEC (reprod.)	25	diëldrin; substraat van paardenmest en zand; 8 weken	Neuhauser & Callahan (1990)
idem	LOEC (groei)	150	idem	idem
nodulatie	EC ₄₄	25	potexp. diëldrin in klei	Selim et al. (1970)
nitrificatie	LOEC	1000	labstudie aldrin in zes verschillende veldbodems	Fletcher & Bollen (1954)

De vraag is of vanuit de ecologie aanvullende eisen aan de bodemkwaliteit worden gesteld. Voor wat betreft het subsysteem flora kan een diëldrin-gehalte van 25 mg/kg als drempelwaarde worden beschouwd voor alle bodemgebruikscategorieën (zie tabel 5.6.). Een dergelijk gehalte is ook voor wat betreft het aspect symbioti-

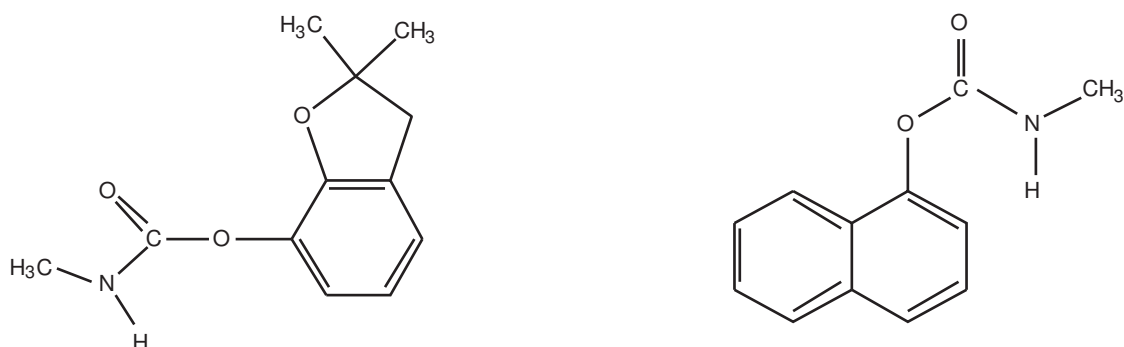
sche stikstoffixatie (nodulatie bij de *Rhizobium-Vicia faba*-symbiose), met name relevant voor tuinen & volkstuinten, een kritische grens. Bij een dergelijk gehalte zijn bovendien geen relevante negatieve effecten ten aanzien van regenwormen te verwachten. Het is aan te bevelen uit te gaan van een zekere veiligheidsmarge voor tuinen & volkstuinten, gezien het feit dat de biobeschikbaarheid van diëldrin sterk samenhangt met de mate en frequentie van grondbewerking (zie de vorige subparagraaf). In een onderzoek van Lord et al. (1980) bleek dat periodiek beroeren van een grond met een initiële concentratie van 1 mg/kg diëldrin tot sterke bioconcentrerende in wormen leidde; zonder beroering van grond was dit niet het geval. Over de ecotoxiciteit van aldrin is minder bekend. Bij een gehalte van meer dan 40 mg/kg zijn in ieder geval nog geen effecten ten aanzien van regenwormen en nitrificatie te verwachten (zie tabel 5.6.).

Gezien het feit dat concentraties van aldrin en diëldrin niet los van elkaar kunnen worden gezien, is het raadzaam een gecombineerde minimum bodemkwaliteit op te stellen. Voor tuinen & volkstuinten achten wij vanuit de ecologische randvoorwaarden een Σ aldrin/ diëldrin-gehalte van 10 mg/kg veilig. Dit betekent voor dit type bodemgebruik waarschijnlijk dat de humane blootstelling de strengste eisen ten aanzien van een minimum bodemkwaliteit stelt. Voor de overige bodemgebruikscategorieën is een gehalte van 25 mg/kg ecologisch gezien acceptabel. Voor de bodemgebruikscategorie openbaar groen & recreatie is dit een minder strenge eis dan de op humaantoxicologische grond vastgestelde 'soil screening level' van 10 mg/kg die in Duitsland voor parken en recreatiegebieden wordt gehanteerd (CARACAS, 1997), maar een aanscherping ten opzichte van de VNG-waarden voor 'recreatie, groenvoorziening' (Moet, 1995). Voor bermen & reststroken betekent het in ieder geval dat de ecologie (plantengroei) een sterke versoepeling van de saneringsnormen uitsluit. Wanneer aanvullende ecologische eisen vanuit het aspect van doorvergiftiging bij de minimale bodemkwaliteit worden betrokken, is een veel lager gehalte aanbevelenswaardig, gezien de gecalculerde MPCs voor vogels (0,78 mg/kg) en zoogdieren (1,06) voor diëldrin (Romijn; geciteerd in Van Wensem, 1997).

5.4 CARBAMATEN: CARBARYL EN CARBOFURAN

De carbamaten vormen een belangrijke groep pesticiden. Synthetische carbamaten zijn ontwikkeld als alternatief van de zeer recalcitrante organochloor-pesticiden (Chapalamadugu & Rasul Chaudhry, 1991). In Nederland zijn nog 15 carbamaten toegestaan. Ze zijn verkrijgbaar als gewas-, zaad- en grondbehandelingsmiddel en kennen toepassingen in vrijwel alle denkbare teelten en in sier- en moestuinten. Het grootste deel is in gebruik als insecticide, maar sommige carbamaten zijn ook

geschikt als herbicide of fungicide (Van Rijn et al., 1995). Dit onderzoek beperkt zich tot een tweetal carbamaten, carbaryl en carbofuran. Figuur 5.3. toont de molecuulstructuur van beide verbindingen. Carbaryl (1-naftyl-N-methylcarbamaat) is een middel tegen rupsen, kevers en luizen in fruitbomen en boomkwekerijgewassen. Hoewel geschikt voor bestrijding van regenwormen op sportvelden, wordt carbaryl hiervoor bijna niet toegepast (ibid.). Ook carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylcarbamaat) heeft insectdodende eigenschappen en wordt gebruikt bij de teelt van fruit, bomen, bloemen en vollegrondsgroente (ibid.).



Figuur 5.3 De structuurformules van carbofuran (links) en carbaryl (rechts).

5.4.1 Gedrag in de bodem: inactivering, omzetting en verdwijning

Aspecten van sorptie, dissipatie, biodegradatie en mobiliteit in de rhizosfeer

Carbaryl is weinig mobiel in de bodem; de verbinding is weinig vluchtig en lost matig op in water (Van Rijn et al., 1995). De $\log K_{OW}$ bedraagt volgens Moet (1995) 2,36. Er is niet veel bekend over de relatieve importantie van verschillende dissipatieroutes van carbaryl. De afbraak in de bodem is slechts sporadisch onderzocht, waarbij uitgegaan wordt van een halfwaardetijd van ongeveer twee weken (Van Rijn et al., 1995). Chapalamadugu & Rasul Chaudhry (1991) toonden aan dat twee bacteriesoorten binnen het geslacht *Pseudomonas* in staat zijn carbaryl als primaire koolstofbron te benutten, resulterend in onder meer 1-naftol. Bovendien vonden zij een microbiëel consortium, welke in staat was tot complete metabolisatie van carbaryl (ibid.). Andere afbraakproducten van carbaryl zijn onder meer hydrochinon, 1-naftylcarbamaat, 1-naftyl-N-hydroxymethylcarbamaat. Informatie over het gedrag van deze verbindingen in de bodem ontbreekt (Van Rijn et al., 1995).

Carbofuran heeft een $\log K_{OW}$ van 2,07 (Moet, 1995) of 1,82 (Behrendt & Brüggeman, 1993), maar is net als carbaryl in elk geval matig lipofiel. De verbinding is matig afbreekbaar tot zeer persistent in de bodem (Van Rijn et al., 1995). Afhankelijk van het bodemtype varieert de halfwaardetijd tussen 20 en 350 dagen (Getzin; geciteerd in Ou et al., 1982). De snelheid van biodegradatie en de halfwaardetijd van

carbofuran hangen sterk samen met het organisch stofgehalte, het vochtgehalte, de temperatuur en de pH van de bodem (Ou et al., 1982). De persistentie in het veld en in het lab is in zure bodems het hoogst. De immobiliteit van carbofuran neemt af met het organisch stofgehalte in de bodem (Van Rijn et al., 1995). Over de microbiële afbraak van carbofuran onder aërobe omstandigheden is reeds een en ander bekend. Soorten binnen verschillende bacteriegeslachten zijn in staat carbofuran te (co)metaboliseren en al dan niet te benutten als primaire koolstofbron, waaronder *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Pseudomonas* en *Flavobacterium* (Rasul Chaudhry & Ali, 1988; Ramanand et al., 1988). Veelal zijn dezelfde soorten ook in staat carbaryl af te breken.

Op grond van de gemiddelde lipofiliteit van carbofuran en carbaryl is opname door planten uit de bodem en translocatie in de plant zeer waarschijnlijk. Ook vindt metabolisatie door plantenzymen plaats. Behrendt & Brüggeman (1993) modelleerden het gedrag van een drietal pesticiden (terbuthylazine, isoproturon en carbofuran) in het bodem-plant compartiment. Zij stellen dat wortelopname en transport naar bovengrondse plantendelen voor carbofuran het hoogst is, maar dat degradatie in de plant en vervluchtiging van carbofuran van het blad naar de atmosfeer effectieve processen zijn om de interne gehalten in de plant te verlagen (ibid.).

5.4.2 Gebruiksspecifieke minimale bodemkwaliteitseisen: een evaluatie

Voor zowel carbofuran als carbaryl geldt dat de ecotoxiciteit in veld- en laboratoriumstudies niet of nauwelijks verschilt (Van Gestel, 1992). Derhalve zijn gegevens uit beide typen studies zonder meer geschikt om minimale bodemkwaliteitseisen op te stellen.

Carbofuran

De interventiewaarde van carbofuran bedraagt 2 mg/ kg (VROM, 1995). De door voorbeeldberekeningen gebruiksgesichte toetsingswaarden door TCB (1993) liggen hoger: 11 mg/ kg voor zowel 'wonen met siertuin' als 'wonen zonder tuin'; deze waarden zijn bepaald op grond van het meest gevoelige criterium, in dit geval 'bodempromessen' (TCB, 1993; geometrisch gemiddelde NOEC voor microbiële processen, TCB, 1992).

Hoewel carbofuran een gewasbeschermingsmiddel is, heeft deze reeds bij lage doses in de bodem een fytoxisch effect (remming van de acetyleenreductie) en negatieve invloed op nodulatiesucces bij *Medicago sativa* (alfalfa), *Melilotus alba*

Tabel 5.7. Ecotoxicologische data betreffende carbofuran.

SOORT/ PROCES	effect- parameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek	bron
Eisenia fetida	NOEC (overleving)	64	labexp. veenmos en klei; 14 dagen	in Van Gestel (1992)
Allolob. chlorot.	LC ₅₀	<4	idem	idem
Lumbricus rubel.	LC ₅₀	<4	idem	idem
Allolob. caligin.	LC ₅₀	<4	idem	idem
Aporr. caliginosa	LC ₅₀	0,59	labexp. zand en 0,88% gras; 14 dagen	in Van Gestel (1992)
Aporr. caliginosa	NOEC	0,05-0,1	idem	idem
Eisenia fetida	LC ₅₀	28	labexp. kunstbod.;14 dagen	in Van Gestel (1992)
Eisenia fetida	LC ₉₇	10	labexp. kunstbod.; 2 dagen	Bouwman et al '87
idem	LC ₇₀	2	idem; 20 dagen	idem
idem	NOEC (overleving)	>0,2	idem	idem
idem	EC ₁₀₀	2	idem	idem
regenworm	(reprod.)	5	-	Van Rijn et al. (1995)
Eisenia andrei	sterfte LC ₄₀	10	lab; kunstbodem/ alfalfa + 20% mest, pH 6,5-7	Brunniger et al. (1995)
Eisenia andrei		5-10	labexp. kunstbod. 14 dagen	in Van Gestel (1992)
Eisenia andrei	LC ₅₀	0,5	lab;kunstbod.pH 6,5-7; 28	Brunniger et al. (1994)
idem	EC ₂₈ (reprod.)	0,5	d.	idem
idem	EC ₁₇ (idem)	5	idem	idem
	EC ₇₉ (idem)		idem	
Lumb.t errestris		4,7		in Van Gestel (1992)
Lumb.t errestris	LC ₅₀	12,2	lab;zandig leem/ veen;14 d.	in Van Gestel (1992)
	LC ₅₀		lab.; leem, OM 20%; 14 d.	
Lumb.terrestris		<10		Viswanathan (1997)
regenworm	EC ₅₀ (reprod.)	9,7	lab; kunstbodem, 8	idem
idem	EC ₄₃ (popul.)	16	maanden	idem
	EC ₉₄ (popul.)		veldstudie op gras	
regenworm		12,8	idem	in Van Gestel (1992)
	EC ₁ (popul.)			
idem		12,8	veldstudie op gras met	idem
	EC ₈₃ (popul.)		bodem van zandig leem	
regenworm		6,4	idem	in Van Gestel (1992)
	EC ₆₀ (popul.)			
regenworm		1,4	veldstudie op gras	idem
	EC ₆₅ (popul.)			
idem		1,4	veldstudie met bodem van	idem
idem	EC ₅ (popul.)	2,9	leem en klei	idem
idem	EC ₈₅ (popul.)	2,9	idem	idem
idem	EC ₅ (popul.)	5,7	idem	idem
idem	EC ₇₆ (popul.)	5,7	idem	idem
idem	NOEC (popul.)	14,3	idem	idem
idem	EC ₉₁ (popul.)	14,3	idem	idem
	EC ₄₂ (popul.)		idem	
			idem	
nitrificatie	NOEC	500	potexp. waterretentie bodem 60%	Lin et al. (1972)

(honingklaver) en *Trifolium pratense* (rode klaver) (Smith et al., 1978). Helaas zijn de resultaten van deze studie niet om te rekenen naar totaalgehalten in de bodem. Er werd geen effect op de groei van *Rhizobium meliloti* en *R. trifolii* waargenomen (ibid.). In onderzoek van Lin et al. (1972) is, zowel bij lage als hoge concentraties, wel een (zij het gering) effect van carbofuran op *Rhizobium trifolii* en *R. leguminosarum* gevonden, maar niet bij *R. meliloti* en *R. japonicum*. Dezelfde studie toonde aan dat pas bij een zeer hoge concentratie (500 ppm in oplossing) fytotoxische effecten optreden (remming van de groei van zaailingen van alfalfa en honingklaver) (ibid.). Volgens Van Rijn et al. (1995) heeft carbofuran geen relevant effect op de stikstofomzetting door bacteriën en schimmels in de bodem. Dit wordt bevestigd door Lin et al. (1972), die bij een gehalte in de bodem van 500 mg/ kg geen effect ten aanzien van nitrificatie vonden. Vanuit het oogpunt van het behoud van de life support functies van de bodem is de toxiciteit van carbofuran voor regenwormen relevanter dan verstoring van microbiële processen (zie ook tabel 5.7.).

Uit verschillende onderzoeken blijken regenwormen zeer gevoelig voor carbofuran; lage concentraties in voedsel kunnen reeds chronische effecten ten aanzien van het ademhalingsmetabolisme opleveren (Brunniger et al., 1995). Voor een gevoelige soort als *Aporrectodea caliginosa* is een NOEC-waarde tussen 0,05 en 0,1 mg carbofuran per kg bodem gevonden (Van Gestel, 1992). De LC₅₀ waarden variëren tussen 0,6 en >64 mg/ kg (zie tabel 5.7.). In veldstudies werd meer dan 50 % reductie van regenwormpopulaties waargenomen bij gehalten tussen 1,4 en 16 mg/ kg carbofuran. Op basis van lange-termijn veldstudies schatte Van Gestel (ibid.) het carbofurangehalte in de bodem, waarbij herstel van regenwormpopulaties in lange-termijn veldstudies optreedt, op 0,1 tot 1 mg/ kg.

Op grond van de toxiciteit voor regenwormen lijkt voor de gebruikscategorie tuinen & volkstuinen geen versoepeling van saneringsnormen mogelijk. Als minimale bodemkwaliteit achtten wij een gehalte van 1 mg/kg acceptabel. Dit betekent een strengere eis dan de interventiewaarde. Voor de overige bodemgebruikscategorieën, waar de relevantie van een actief regenwormen bestand kleiner is, kan voor de minimale bodemkwaliteit een versoepeling ten opzichte van de huidige interventiewaarde tot 5 mg/kg plaatsvinden.

Carbaryl

Tabel 5.8 Ecotoxicologische data betreffende carbaryl.

SOORT/ PROCES	effect- parameter	bodem- gehalte (mg/ kg)	aard van het onderzoek en blootstellingsduur	bron
symbiotische stikstoffixatie	EC _x	11	potexp. O.M .1,2%, pH 6,1	Mallik & Tesfai (1985)
regenworm	LC ₅₀	22-263		in Lokhorst (1997)
regenworm	NOEC	4		Van Rijn et al. (1995)
regenworm	LC ₅₀	22		idem
regenworm	LC ₆₀	6,4	veldstudie op zandig leem; na 21 dagen	in Van Gestel (1992)
regenworm	LC ₈	6,4	idem; na 365 dagen	in Van Gestel (1992)
regenworm (3 soorten)	LC _x	30	leem; na 30 dagen	in Van Gestel (1992)
Eisenia andrei	LC ₅₀	174	kunstabodem; 28 dagen	in Van Gestel (1992)
Eisenia fetida	LC ₅₀	69	kunstabodem; 28 dagen	in Van Gestel (1992)
Eisenia fetida	LC ₅₀	106	kunstabodem; 14 dagen	Neuhauser et al. (1986)
Eisenia fetida	LOEC (repr.)	25	substr. paardenm.+ zand; 8 weken	Neuhauser et al. (1990)
idem	LOEC(groei)	25	idem	idem
Eisenia fetida	LC ₅₀	82,5±50,9	kunstabodem, pH 6,5; 95% betrouwbaar- heidsinterval van 34 laboratoria	Edwards & Bater (1992)
Eisenia fetida	NOEC	64	veenmos en klei; 14 d.	in Van Gestel (1992)
Allolob. caliginosa	LC ₅₀	<4	idem	idem
Allolob.chlorotica	LC ₅₀	4	idem	idem
Lumbricus rubellus	LC ₅₀	<4	idem	idem
Allolobophora tuberculata	LC ₅₀	22	kunstabodem, 69% zand, 20% klei, 10% veen en CaCO ₃ , pH 6; 2 weken	Neuhauser et al. (1986)
Eudrilus eugeniae	LC ₅₀	119	idem	idem
Perionyx excavatus	LC ₅₀	263	idem	idem
Lumbricus terrestris	LC ₅₀	34	zandig leem en konij- nenfaeces (7:1); 7 d.	in Van Gestel (1992)
Lumbricus terrestris	LC ₅₀	26	idem; 14 dagen	idem
Lumbricus terrestris	LC ₅₀	19	idem; 21 dagen	idem
Perionyx posthuma	LC ₅₀	12,6	bodem; 7 dagen	in Van Gestel (1992)

De interventiewaarde voor carbaryl bedraagt 5 mg/ kg (VROM, 1995). Als voorbeeld van een gebruiksgerichte toetsingswaarde geeft TCB (1993) 10 mg/ kg, met als beperkende randvoorwaarde 'bodemprocessen'. Aangenomen wordt dat regenwormen veel gevoeliger zijn voor carbaryl dan plantengroei of microbiële processen. LC₅₀

waarden voor regenwormen in laboratoriumstudies variëren tussen <4 en 263 mg/ kg (zie tabel 5.8.). In een veldstudie trad populatiereductie op van meer dan 50% bij een gehalte van 6,4 mg/ kg. Er zijn nauwelijks effecten op bacteriën en schimmels in de bodem bekend (Van Rijn et al., 1995). Wel melden Mallik & Tesfai (1985) een (geringe) negatieve beïnvloeding van de stikstoffixatie van de *Rhizobium japonicum*-*Glycine max*-symbiose bij (omgerekend) 11 mg/ kg bodem. Tot veel hogere gehalten werden geen effecten ten aanzien van de plantengroei waargenomen (ibid.). Smith et al. (1978) vonden bij concentraties (in oplossing) waarbij effecten van carbaryl ten aanzien van symbiotische stikstoffixatie optraden wel significante fytotoxische effecten. Helaas zijn deze resultaten niet om te rekenen naar gehalten in de bodem.

Doorvertaald naar de bodemgebruikscategorieën is een versoepeling van saneringsnormen ten opzichte van de huidige interventiewaarde (5 mg/ kg) niet wenselijk waar een actieve populatie regenwormen een vereiste is. Dit is het geval voor tuinen & volkstuinen. Voor de bodemgebruikscategorieën bermen & reststroken en openbaar groen & recreatie is een minimale bodemkwaliteit, gelijk aan de gebruiksgerichte toetsingswaarden uit TCB (1993; een maximum van 10 mg/ kg), acceptabel vanuit het oogpunt van plantengroei en life support system.

6 SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Het in dit rapport beschreven onderzoek borduurt voort op conclusies uit het eerdere onderzoek aan metalen (Van Hesteren et al., 1998). Ten behoeve van de overzichtelijkheid zijn enkele conclusies uit dat onderzoek in dit hoofdstuk geïntegreerd met de conclusies van het onderhavige onderzoek en gepresenteerd in de vorm van een samenvatting.

Recentelijk is in het bodemsaneringsbeleid gekozen voor een functionele benadering. Dit houdt in dat bij het saneren het beoogde gebruik van de locatie meegenomen wordt in de besluitvorming en in eerste instantie alleen voor een specifiek type bodemgebruik weer functioneel gemaakt moet worden. Verdergaande sanering kan vanuit het oogpunt van rendement voor de gebruiker of het milieu echter overwogen worden. Als gevolg van de nieuwe invalshoek van het bodemsaneringsbeleid, staat de vraag centraal wat de minimum bodemkwaliteitseisen voor verschillende gebruiksfuncties zijn. Het is wenselijk reeds in een vroeg stadium relevante ecologische randvoorwaarden te betrekken in de functionele benadering, omdat anders de aandacht voor andere aspecten dan de blootstelling van de mens aan bodemverontreinigende stoffen dreigt te verdwijnen.

In het betreffende onderzoek zijn drie bodemgebruikscategorieën onderscheiden, te weten (1) tuinen & volkstuinten, (2) bermen & reststroken en (3) openbaar groen & recreatie. Hieraan zijn - vanuit een antropocentrische invalshoek - ecologische randvoorwaarden (aandachtssoorten, sleutelsoorten en sleutelprocessen) gekoppeld. Vervolgens is een vertaling gemaakt naar minimale bodemkwaliteitseisen in het geval van metaalcontaminatie. Voor metalen stelde de categorie tuinen & volkstuinten veelal de strengste eisen aan de minimale bodemkwaliteit en bermen & reststroken de minst strenge. De flora bleek over het algemeen gevoeliger voor metalen dan de sleutelsoorten vanuit de bodemfauna en microbiële sleutelprocessen. In het onderhavige onderzoek is geëvalueerd in hoeverre deze benadering ook voor organische microverontreinigingen bruikbaar is en welke eventuele aanpassingen noodzakelijk zijn.

De mogelijkheid tot plantengroei in het algemeen betreft een ontwerp-eis, die uiteraard geldt voor alle drie de onderscheiden bodemgebruikscategorieën. Het is echter mogelijk een differentiatie binnen een algemene eis als plantengroei te maken via (typen) plantensoorten. Het gaat dan echter niet om soorten(-groepen), die onmis-

baar zijn vanuit het perspectief van het functioneren van de bodem als ecosysteem, maar om aandachtsoorten die redelijkerwijs moeten kunnen voorkomen om het functioneren van een bepaalde bodemgebruikscategorie te rechtvaardigen. Het opstellen van gebruiksspecifieke aandachtsoorten vanuit de plantengroei bood in het metaalonderzoek aanknopingspunten voor gedifferentieerde bodemkwaliteits-eisen, vanwege het feit dat voldoende informatie bestaat over soortspecifieke verschillen in metaalgevoeligheid. Dergelijke informatie is te beperkt als het gaat om organische microverontreinigingen. Anders dan bij metalen is de flora relatief ongevoelig (ten opzichte van sleutelsoorten vanuit de bodemfauna en microbiële sleutelprocessen) voor organische verbindingen in de bodem, als gevolg van een inefficiënte opname van lipofiele stoffen door planten. Vanwege het voorgaande geldt voor organische verontreinigingen voor alle bodemgebruikscategorieën dezelfde ontwerp-eis: beginnende fytotoxiciteit dient zo veel mogelijk vermeden te worden.

Naast plantengroei kunnen life support functies binnen de overall-functie decompositie gezien worden als ecologische randvoorwaarde voor bodems in het algemeen. Het is evident dat sommige gebruiksvormen andere eisen hebben ten aanzien van een aspect als de nutriëntenbeschikbaarheid voor planten dan andere; tuinen & volkstuinten stellen hierbij de hoogste eisen en bermen & reststroken de laagste. Bij relevante deelprocessen met betrekking tot life support functies zijn zowel bodemfauna soorten als micro-organismen betrokken. Door middel van het maken van een functionele doorsnede van het bodemecosysteem en het hanteren van criteria als functionele redundantie binnen deelprocessen, ecologische relevantie en informatiebeschikbaarheid is gekozen voor regenwormen als sleutelgroep en nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium* als sleutelprocessen. Op deze wijze zijn de meest relevante blootstellingsroutes van stoffen in de bodem afgedekt.

Hoewel het afleiden van getalswaarden voor de minimale bodemkwaliteit geen specifiek doel van onderzoek betrof, is in het eerdere onderzoek met behulp van metaal toxiciteitsdata betreffende regenwormen en nitrificatie, alsmede de beschikbare fytotoxiciteitsgegevens, reeds gekomen tot orde-grootte-indicaties voor verschillende metalen. De relatie tussen metaalcontaminatie en symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium* bleek te complex om te gebruiken in het metaalonderzoek. Voor organische microverontreinigingen daarentegen zijn regenwormen, nitrificatie en symbiotische stikstoffixatie met *Rhizobium* allen geschikt gebleken voor het afleiden van minimum bodemkwaliteitseisen. In het onderhavige onderzoek is bodemrespiratie (bij voorkeur met substraattoevoeging), vanwege de beperkte

informatiebeschikbaarheid aangaande enkele organische verbindingen met betrekking tot de geselecteerde sleutelprocessen, als extra microbiëel sleutelproces toegevoegd. In het onderhavige onderzoek zijn minimale ecologische bodemkwaliteitseisen geformuleerd voor PAK, styreen, minerale olie, PCB, PCDD/F, PCP, Σ DDT, Σ al-/diëldrin, carbaryl en carbofuran. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 6.1, evenals de orde-grootte indicaties uit het metaalonderzoek.

Een belangrijk aspect bij gebruiksspecifieke beoordeling van een verontreiniging van voor 1987 is de mobiliteit en de biobeschikbaarheid van organische verontreinigingen in de bodem. Deze kunnen sterk afnemen in de tijd als gevolg van inactivering, omzetting of verdwijning. Kort durende laboratoriumexperimenten kunnen daarom leiden tot een overschatting van ecotoxicologische risico's van 'verouderde' verontreinigingsgevallen. Het op juiste wijze afleiden van minimale bodemkwaliteitseisen hangt voor een belangrijk deel af van de beschikbare kennis en inzichten over het gedrag van organische contaminanten in de bodem. In dit rapport is daarom ingegaan op algemene aspecten van en voorwaarden voor sorptie en biodegradatie (onder meer in relatie tot plantengroei) bij verschillende stoffen en stofgroepen. Hoewel dit in veel gevallen heeft geleid tot orde-grootte indicaties voor de minimale bodemkwaliteit, blijft een locatiespecifieke analyse van de verontreiniging noodzakelijk. Er is in het onderzoek uitgegaan van 'immobiele' stoffen, maar eventuele verspreiding over een bepaalde periode als gevolg van aspecten als (toekomstige) grondbewerking, overstroming en de aanwezigheid van mobiliserende oplosmiddelen kan niet op voorhand worden uitgesloten.

Uit tabel 6.1 blijkt dat voor organische microverontreinigingen het onderscheid tussen de gebruikscategorieën openbaar groen & recreatie en bermen & reststroken minder functioneel is dan in het geval van metalen. Dit is met name te wijten aan het feit dat voor deze contaminanten geen differentiatie van bodemkwaliteitseisen vanuit de plantengroei mogelijk was.

Slechts in het geval van Σ PAK is een verschil tussen bovengenoemde categorieën aangemerkt. Voor beide bodemgebruikscategorieën lijkt, in het geval van 'verouderde' verontreiniging, een veel minder scherpe ontwerp-eis dan de interventiewaarde mogelijk. De minimum bodemkwaliteit hangt echter af van het specifieke profiel van de PAK-verontreiniging. Relatief hoge gehalten aan hoog-moleculaire PAK leiden - vanuit ecologisch gezichtspunt - niet tot relevante belemmeringen voor deze typen bodemgebruik. Een maximaal gehalte van 500 mg/kg is dan toereikend. Dit is echter niet het geval als de PAK-verontreiniging bestaat uit een relatief hoog

gehalte aan laag-moleculaire PAK. Dan geldt voor openbaar groen & recreatie 100 mg/ kg als minimale bodemkwaliteit en voor bermen & reststroken 200 mg/ kg. De huidige interventiewaarde voor styreen kan ook in het geval van 'verouderde' bodemverontreiniging leiden tot gebruiksbeperkingen. In tabel 6.1 zijn voor styreen ranges aangegeven waartussen locatie-specifiek onderzoek dient uit te wijzen of ecologische functies 'ter ondersteuning van het bodemgebruik' significant worden verstoord. Voor wat betreft minerale olie ligt het niet eenvoudig bodemkwaliteits-eisen op te stellen. In de eerste plaats varieert de samenstelling van verschillende oliën. Daarnaast is het gedrag van verschillende oliefracties in de bodem en hun toxiciteit verschillend. Tenslotte is de ecotoxicologische relevantie van oude olieverontreiniging in de bodem moeilijk in te schatten op basis van de huidige wetenschappelijke kennis. De flora is gevoeliger voor olie in de bodem dan de bodemfauna of microflora, maar de vraag is of dit ook voor verontreinigingen van voor 1987 geldt. Voor bodems met een intensief menselijk gebruik (tuinen & volkstuinten en openbaar groen & recreatie) geldt echter dat stank naar verwachting een grotere belemmering van het bodemgebruik betekent. De minimale bodemkwaliteit wordt dan door een 'esthetisch' argument bepaald. Voor de stofgroepen PCDD/F en PCB zijn de eisen vanuit de humaan toxicologie veel scherper dan die vanuit de ecologie. De maximum toelaatbare gehalten van PCDD/ F, coplanaire PCB en monoortho derivaten kunnen vanuit TEF-waarden ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD worden vastgesteld. Voor typen bodemgebruik met een lage humane blootstelling geldt dat het totaalgehalte PCB in de bodem vanuit ecologisch oogpunt in elk geval niet meer dan 100 mg/ kg mag bedragen. Het is belangrijk de zuurgraad van de bodem te betrekken in de functionele beoordeling van PCP-verontreiniging. Deze factor is de belangrijkste factor ten aanzien van de biobeschikbaarheid, ook in het geval van 'verouderde' verontreiniging. In zure bodems is eventueel verdere versoepeling ten opzichte van de minimale bodemkwaliteit uit tabel 6.1 mogelijk. Voor de overige in dit rapport behandelde organische contaminanten geldt dat het belang van incorporatie van ecologische eisen in functionele bodemkwaliteitsbeoordeling groot is, gezien de verschillen met de eisen vanuit de humaan toxicologie. Het verschil in ecotoxicologische relevantie en biobeschikbaarheid tussen 'recente' en 'verouderde' verontreiniging en/ of tussen kort durende laboratoriumexperimenten en lange-termijn veldstudies is voor deze verbindingen (nog) niet aangetoond of afwezig.

Tabel 6.1. De minimale bodemkwaliteitseisen als zeer globale orde grootte indicaties, die worden bepaald door de beperkende randvoorwaarden (F = flora, M = microbiële processen, N = nitrificatie, R = regenwormen, S = symbiotische stikstofbinding, H = huumaantoxiciteit, E = esthetisch) per bodemgebruikscategorie en verontreinigende stof. Zie tekst voor nadere toelichtingen. De getallen voor metalen zijn afkomstig van Van Hesteren et al. (1998).

stoffen	tuinen & volkstuinten		openbaar groen & recreatie		bermen & reststroken	
	minimale bodemkwaliteit interventie- waarde (mg/ kg)	beper- kende rand- voor-w aarde	minimale bodemkwaliteit interventie- waarde (mg/ kg)	beper- kende rand- voor-w aarde	minimale bodemkwaliteit interventie- waarde (mg/ kg)	beper- kende rand-v oor- waarde
organische microverontreinigingen						
PAK	40	S, F	100/ 500	N	200/ 500	R
	40		40		40	
styreen	5-65	R	35-100	R	35-100	R
	100		100		100	
min. olie	locatiespecifiek 5000	E of F	locatiespecifiek 5000	E of F	locatiespecifiek 5000	F
PCB	zie tekst	H	zie tekst	H	zie tekst	H
	1		1		1	
PCDD/ F	zie tekst	H	zie tekst	H	zie tekst	H
	-		-		-	
PCP	0,5	M	10	M	10	M
	5		5		5	
DDT/ DDE	5	S	10	F	10	F
	4		4		4	
al/ diëldrin	10	S	25	F	25	F
	4		4		4	
carbaryl	5	R	10	F, S	10	F, S
	5		5		5	
carbofuran	1	R	5	R	5	R
	2		2		2	
metalen						
arseen	20	F	100	F	300	F
	55		55		55	
cadmium	3	F	10	F	50	F
	12		12		12	
chroom	104	N	104	N	157	N
	380		380		380	
koper	60	F	100	F	200	F
	190		190		190	
lood	347	R	500	F	700	F
	530		530		530	
nikkel	50	F	100	F	300	F
	210		210		210	
zink	100	F	200	F	710	N
	720		720		720	

Hoewel de beide onderzoeken slechts hebben geleid tot globale orde-grootte-indicaties, geven de getallen reeds aan dat een hu-maantoxicologische invalshoek voor de meeste aandachtsstoffen absoluut te kort schiet als het gaat om gebruik-gerichte bodembeoordeling. Dit geldt in het bijzonder voor bodemgebruiksvormen waarbij de kans op humane blootstelling gering is. Zowel voor metalen als voor organische verontreinigingen geldt, dat wanneer een volledig ecologische functie wordt toegekend aan een bodemgebruikscategorie het afstappen van het streven naar multifunctionaliteit niet meer logisch is. Immers, in dat geval dient rekening gehouden te worden met de intrinsieke waarde van biodiversiteit (waaronder (eu-)synanthropie), ecologische infrastructuur en aspecten van doorvergiftiging in ecosystemen (met name bij PCDD/F, PCB, DDT en aldrin/diëldrin). Eventueel kan per locatie een afweging worden gemaakt van de mate waarin de ecologische functie in de bodembeoordeling kan worden meegenomen.

REFERENTIES

- Alcock R.E., J. Bacon, R.D. Bardget, A.J. Beck, P.M. Haygarth, R.G.M. Lee, C.A. Parker & K.C. Jones (1996). Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agricultural soils. *Environ. Pollut.* 93, 83-92.
- Alexander, M. (1997). Environmental fate and effects of styrene. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 27 (4), 383-410.
- Alexander, M. (1995). How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 29, 2713-2717.
- Aprill, W. & R.C. Sims (1990). Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. *Chemosphere* 20, 253-265.
- AquaSense (1997). Beoordeling saneringsurgentie verontreinigde bodems met bioassays. I.o.v. VROM/ DGM Directie Bodem. Rapport nr. 97.0859b.
- Atlas, R.M. (1981). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiol. Rev.* 45, 180-209.
- Bailey, S., P.J. Bunyan, D.M. Jennings & A. Taylor (1970). Hazards to wildlife from the use of DDT in orchards. *Pestic. Sci.* 1, 66-69.
- Beare, M.H., D.C. Coleman, D.A. Crossley Jr, P.F. Hendrix & E.P. Odum (1995). A hierarchical approach to evaluating the significance of soil biodiversity to biogeochemical cycling. *Plant and Soil* 170, 5-22.
- Beck, A.J., A.E. Johnston & K.C. Jones (1993). Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23, 219-248.
- Beck, A.J., S.C. Wilson, R.E. Alcock & K.C. Jones (1995). Kinetic constraints on the loss of organic chemicals from contaminated soils: implications for soil-quality limits. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 25, 1-43.
- Beelen, P. van & P. Doelman (1997). Significance and application of microbial toxicity tests in assessing ecotoxicological risks of contaminants in soil and sediment. *Chemosphere* 34, 455-499.
- Behrendt, H. & R. Brüggeman (1993). Modelling the fate of organic chemicals in the soil-plant environment: model study of root uptake of pesticides. *Chemosphere* 27, 2325-2332.
- Belfroid, A., M. van den Berg & W. Seinen (1995). Uptake, bioavailability and elimination of hydrophobic compounds in earthworms (*Eisenia andrei*) in field-contaminated soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 605-612.
- Bender, M. & R. Conrad (1993). Kinetics of methane oxidation in oxic soils. *Chemosphere* 26, 687-696.

- Benenati, F. (1990). Keynote address: plants - keystone to risk assessment. In: W. Wang, J.W. Gorsuch & W.R. Lower (eds.). Plants for toxicity assessment. ASTM, Philadelphia.
- Bevenue A. (1976). The "bioconcentration" aspects of DDT in the environment. *Residue Rev.* 61, 61-112.
- Beurskens, J.E.M. (1995). Microbial transformation of chlorinated aromatics in sediments. Proefschrift Landbouwniversiteit Wageningen.
- Bouwman, H. & A.J. Reinecke (1987). Effects of carbofuran on the earthworm, *Eisenia fetida*, using a defined medium. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 38, 171-178.
- Bowmer, C.T., P. Roza, L. Henzen & C. Degeling (1993). The development of chronic toxicological tests for PAH contaminated soils using the earthworm *Eisenia fetida* and the springtail *Folsomia candida*. TNO rapport nr. IMW-R 92/ 387.
- Boyle, A.W., C.J. Silvin, J.P. Hassett, J.P. Nakas & S.W. Tanenbaum (1992). Bacterial PCB degradation. *Biodegradation* 3, 285-98.
- Bremle, G., P. Larsson & J.O. Helldin (1997). Polychlorinated biphenyls in a terrestrial predator, the pine marten (*Martes martes* L.). *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1779-1784.
- Breunis, P. (1998). Fytoremediatie. Een veelbelovende techniek om met behulp van planten verontreinigde bodems te saneren? Doctoraalverslag Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Brunniger, B., R. Viswathan & F. Beese (1994). Terbutylazine and carbofuran effects on growth and reproduction within three generations of *Eisenia andrei* (*Oligochaeta*). *Biol. Fertil. Soils* 18, 83-88.
- Brunniger, B., R. Viswathan & F. Beese (1995). CO₂ production in three earthworm species exposed to terbutylazine and carbofuran in food. *Ecotox. Environ. Saf.* 32, 68-72.
- Brusseau, M.L. (1997). Transport and fate of toxicants in soil. In: J. Tarradellas, G. Bitton & D. Rossel (eds.). *Soil ecotoxicology*; pp. 33-51. CRC Press, Lewis Publishers, New York.
- CARACAS (1997). Concerted action on risk assessment for contaminated sites in the European Union. Basic information report 1st project year, volume 1.
- Cerniglia, C.E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351-368.
- Chaîneau, C.H., J.L. Morel & J. Oudot (1997). Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons. *J. Environ. Qual.* 26, 1478-1483.
- Chang, A.C., T.C. Granato & A.L. Page (1992). A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *J. Env. Qual.* 21 (4): 521-536.
- Chapalamadugu, S. & G. Rasul Chaudhry (1991). Hydrolysis of carbaryl by a *Pseudomonas* sp. and construction of a microbial consortium that completely metabolizes carbaryl. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 744-750.

- Cocucci, S., F. Di Gerolamo, A. Verderio, A. Cavallaro, G. Colli, A. Gorni, G. Invernizzi & L. Luciani (1978). Absorption and translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin by plants from polluted soil. *Experientia* 35, 482-484.
- Commandeur, L.C.M. (1994). Voorwaarden voor microbiële afbraak van (gehalogeneerde) koolwaterstoffen in de bodem. TCB Rapport nr. R03(1994), Den Haag.
- Connell, D.W. & R.D. Markwell (1990). Bioaccumulation in the soil to earthworm system. *Chemosphere* 20, 91-100.
- Cooke, B.K. & A. Stringer (1982). Distribution and breakdown of DDT in orchard soil. *Pestic. Sci.* 13, 545-51.
- Davis, B.N.K. (1971). Laboratory studies on the uptake of dieldrin and DDT by earthworms. *Soil. Biol. Biochem.* 3, 221-233.
- Davis, T.S., J.L. Pyle, J.H. Skillings & N.D. Danielson (1981). Uptake of polychlorobiphenyls present in trace amounts from dried municipal sewage sludge through an old field ecosystem. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 27, 689-694.
- Denneman, C.A.J. & C.A.M. van Gestel (1990). Bodemverontreiniging en bodemecosystemen: voorstel voor C-(toetsings)waarden op basis van ecotoxicologische risico's. RIVM rapport nr. 725201001 (en bijlage), Bilthoven.
- Doelman, P & J.W. Vonk (1994). Soil microorganisms of global importance to consider ecotoxicology in an economical and ecological way. In: M.H. Donker, H. Eijsackers & F. Heimbach. *Ecotoxicology of soil organisms*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Donaldson, S.G. & G.C. Miller (1997). Transport and photolysis of pentachlorophenol in soils subject to evaporating water. *J. Environ. Qual.* 26, 402-409.
- Dörr, H., L. Katruff & I. Levin (1993). Soil texture parameterization of the methane uptake in aerated soils. *Chemosphere* 26, 697-713.
- Dörr, R. (1970). Die Aufnahme von 3,4-Benzpyren durch Pflanzenwurzeln. *Landwirtsch. Forsch.* 23, 371-379.
- Doube, B.M. & O. Schmidt (1997). Can the abundance or activity of soil macrofauna be used to indicate the biological health of soils? In: C.E. Pankhurst, B.M. Doube & V.V.S.R. Gupta. *Biological indicators of soil health*; pp. 265-96. CAB International, Wallingford, UK.
- Drukker, B. & N.M. van Straalen (1993). *Natuurcriteria bestrijdingsmiddelen*. VU Vakgroep Oecologie en Oecotoxicologie, Amsterdam.
- Duinker, J.C. (1991). Consequenties van polychloorbifenylen in sediment van de Waddenzee voor mariene zoogdieren. Technische Commissie Bodembescherming, rapport nr. TCB A91/ 01-R, Leidschendam.
- Dusek, L. (1995). The effect of cadmium on the activity of nitrifying populations in two different grassland soils. *Plant and Soil* 177: 43-53.
- Edwards, N.T. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH's) in the terrestrial environment - a review. *J. Environ. Qual.* 12, 427-441.

- Edwards, C.A. & J.E. Batey (1992). The use of earthworms in environmental management. *Soil. Biol. Biochem.* 24, 1683-1689.
- Faber, J.H. (1997). Ecologische risico's van bodemverontreiniging. Ecologische bouwstenen. Technische Commissie Bodembescherming (TCB), Den Haag.
- Facchetti, S., A. Balasso, C. Fichtner, G. Frare, A. Leoni, C. Mauri & M. Vasconi (1986). Studies on the absorption of TCDD by some plants species. *Chemosphere* 15, 1387-88.
- Ferro, A.M., R.C. Sims & B. Bugbee (1994). Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. *J. Environ. Qual.* 23, 272-279.
- Fiebig, R., D. Schulze, J.-C. Chung & S.-T. Lee (1997). Biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the presence of a bioemulsifier produced on sunflower oil. *Biodegradation* 8, 67-75.
- Fitzgerald, D.G., R.P. Lanno, U. Klee, A. Farwell & D.G. Dixon (1997). Critical body residues (CBRS): applications in the assessment of pentachlorophenol toxicity to *Eisenia fetida* in artificial soil. *Soil. Biol. Biochem.* 29, 685-688.
- Fitzpatrick, L.C., R. Sassani, B.J. Venables & A.J. Goven (1992). Comparative toxicity of polychlorinated biphenyls to earthworms *Eisenia foetida* and *Lumbricus terrestris*. *Environ. Pollut.* 77, 65-69.
- Fletcher, J.S. (1990). Use of algae versus vascular plants to test for chemical toxicity. In: W. Wang, J.W. Gorsuch & W.R. Lower (eds.). *Plants for toxicity assessment*. ASTM, Philadelphia.
- Fletcher, D.W. & W.B. Bollen (1954). The effects of aldrin on soil microorganisms and some of their activities related to soil fertility. *Appl. Microbiol.* 2, 349-354.
- Flohr, P. (1982). Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in de bodem. Een literatuurstudie. Instituut voor Milieuvraagstukken, Amsterdam.
- Fries, G.F. & G.S. Marrow (1981). Chlorobiphenyl movement from soil to soybean plants. *J. Agric. Food Chem.* 29, 757-59.
- Forbes, T.L. & L.K. Kure (1997). Linking structure and function in marine sedimentary and terrestrial soil ecosystems: implications for extrapolation from the laboratory to the field. In: N.M. van Straalen & H. Løkke (eds.). *Ecological risk assessment of contaminants in soil*; pp. 25-50. Chapman & Hall, London.
- Forsyth, D.J., T.J. Peterle & L.W. Bandy (1983). Persistence and transfer of ³⁶Cl-DDT in the soil and biota of an old-field ecosystem: a six-year balance study. *Ecology* 64, 1620-1636.
- Fu, M.H., H. Mayton & M. Alexander (1994). Desorption and biodegradation of sorbed styrene in soil and aquifer solids. *Environ. Tox. Chem.* 13(5): 749-753.
- Garten C.T. Jr. (1990). Multispecies methods of testing for toxicity: use of the *Rhizobium-lugume* symbiosis in nitrogen fixation and correlations between responses by algae and terrestrial plants. In: W. Wang, J.W. Gorsuch & W.R. Lower (eds.). *Plants for toxicity assessment*. ASTM, Philadelphia.

- Geerdink, M.J., M.C.M. van Loosdrecht & K.Ch.A.M. Luyben (1996). Biodegradability of diesel oil. *Biodegradation* 7, 73-81.
- Gestel, C.A.M. van (1997). Scientific basis for extrapolating results from soil ecotoxicity tests to field conditions and the use of bioassays. In: N.M. van Straalen & H. Løkke (eds.). *Ecological risk assessment of contaminants in soil*; pp. 25-50. Chapman & Hall, London.
- Gestel, C.A.M. van (1992). Validation of earthworm toxicity tests by comparison with field studies: a review of benomyl, carbendazim, carbofuran and carbaryl. *Ecotox. Environ. Saf.* 23, 221-236.
- Gestel, C.A.M. van, E.M. Dirven-Van Breemen, R. Baerselman, H.J.B. Emans, J.A.M. Janssen, R. Postuma & P.J.M. van Vliet (1992). Comparison of sublethal and lethal criteria for nine different chemicals in standardized toxicity tests using the earthworm *Eisenia andrei*. *Ecotox. Environ. Saf.* 23, 206-220.
- Gestel, C.A.M. van & W. Ma (1988). Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworms, in relation to bioavailability in soil. *Ecotox. Environ. Saf.* 15, 289-297.
- Gezondheidsraad (1991). Kwaliteitsparameters voor terrestrische en aquatische bodemecosystemen. Een selectie van hanteerbare ecotoxicologische toetsen. Rapport nr. 1991/ 17, Den Haag.
- Ghiorse, W.C., J.B. Herrick, R.L. Sandoli & E.L. Madsen (1995). Natural selection of PAH-degrading bacterial guilds at coal-tar disposal sites. *Environ. Health Persp.* 103, suppl. 5, 107-111.
- Gibbs B.F. & C.N. Mulligan (1997). Styrene toxicity: an ecotoxicological assessment. *Ecotox. Environ. Saf.* 38: 181-194.
- Goordin J.D. & M.D. Webber (1995). Persistence and fate of anthracene and benzo(a)pyrene in municipal sludge treated soil. *J. Environ. Qual.* 24: 271-287.
- Gorsuch, J.W., R.O. Kringle & K.A. Robillard (1990). Chemical effects on the germination and early growth of terrestrial plants. In: W. Wang, J.W. Gorsuch & W.R. Lower (eds.). *Plants for toxicity assessment*. ASTM, Philadelphia.
- Govers, H.A.J. & N. Jonkers (1998). PAK afkomstig van mijnbouw en aanverwante industrie en opname in gewassen. Notitie 7-4-1998, ARISE, Universiteit van Amsterdam.
- Guenzi, W.D. & W.E. Beard (1976). The effects of temperature and soil water on conversion of DDT to DDE in soil. *J. Environ. Qual.* 5, 243-246.
- Guerin W.F. & S.A. Boyd (1992). Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (4): 1142-1152.
- Günther, T., U. Dornberger & W. Fritsche (1996). Effects of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 33 (2), 203-215.
- Gustafson, J.B. (1998). The TPH-CWG approach for risk assessment of total petroleum hydrocarbons. NARIP Discussiemiddag 7 mei 1998, TNO-Mep, Apeldoorn.

- Heida, H., K. Olie & E. Prins (1986). Selective accumulation of chlorobenzenes, polychlorinated dibenzofurans and 2,3,7,8-TCDD in wildlife of the Volgermeerpolder, Amsterdam, Holland. *Chemosphere* 15, 1995-2000.
- Hensbergen, P.J. & C.A.M. van Gestel (1995). Combinatie-toxiciteit in het terrestrische milieu. TCB rapport nr. R04(1995), Den Haag.
- Hesteren, S., M.A. van de Leemkule & M. A. Pruiksmā (1998). Minimale bodemkwaliteit: een gebruiksgerichte benadering vanuit de ecologie. Deel 1: Metalen. Ecologisch onderzoeks- en adviesbureau WEB Natuurontwikkeling i.o.v. TCB, rapport nr. R08(1998), Den Haag.
- Hitch, R.K. & H.R. Day (1992). Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 259-264.
- Hockenbury, M.R. & C.P. Leslie Grady Jr. (1977). Inhibition of nitrification - effects of selected organic chemicals. *Journal WPCF*, 768-777.
- Hülster, A & H. Marschner (1993). Transfer of PCDD/ PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere* 27, 439-446.
- Hülster, A. J.F. Müller & H. Marschner (1994). Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (Cucurbitaceae). *Environ. Sci. Technol.* 28, 1110-1115.
- Hulzebos, E.M., D.M.M. Adema, E.M. Dirven-van Breemen, L. Henzen, W.A. van Dis, H.A. Herbold, J.A. Hoekstra, R. Baerselman & C.A.M. van Gestel (1993). Phytotoxicity studies with *Lactuca sativa* in soil and nutrient solution. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1079-1094.
- Hund, K. & W. Traunspurger (1994). Ecotox - evaluation strategie strategy for soil bioremediation exemplified for a PAH-contaminated site. *Chemosphere* 29, 371-390.
- Jones, K.C. & A.P. Sewart (1997). Dioxins and furans in sewage sludges: a review of their occurrence and sources in sludge and of their environmental fate, behavior, and significance in sludge-amended agricultural systems. *Crit. Rev. Env. Sci. Techn.* 27, 1-85.
- Jones, K.C., J.A. Stratford, P. Tidridge & K.S. Waterhouse (1989). Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. *Environ. Poll.* 56, 337-351.
- Jongbloed, R.H., T.P. Traas & R. Luttik (1996). A probabilistic model for deriving soil quality criteria based on secondary poisoning of top predators. II. Calculations for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and cadmium. *Ecotox. Environ. Saf.* 34, 279-306.
- Jonge, H. de (1996). Sorption, bioavailability and mineralization of hydrocarbons in contaminated soils. Academisch proefschrift, Universiteit van Amsterdam.
- Kalf, D.F., G.H. Crommentuijn, R. Posthumus & E.J. van de Plassche (1995). Integrated environmental quality objectives for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). RIVM Rapport nr. 679101018, Bilthoven.

- Kapila, S., A.F. Yanders, C.E. Orazio, J.E. Meadows, S. Cerlesi & T.E. Clevenger (1989). Field and laboratory studies on the movement and fate of tetrachloro-dibenzo-p-dioxin in soil. *Chemosphere* 18, 1297-1304.
- Kästner, M., M. Breuer-Jammali & B. Mahro (1998). Impact of inoculation protocols, salinity, and pH on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and survival of PAH-degrading bacteria introduced into soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 359-362.
- Kew, G.A., J.L. Schaum, P. White & T.T. Evans (1989). Review of plant uptake of 2,3,7,8-TCDD from soil and potential influences of bioavailability. *Chemosphere* 18, 1313-1318.
- King, G.M. & S. Schnell (1994). Effect of increasing atmospheric methane concentration on ammonium inhibition of soil methane consumption. *Nature* 370, 282-284.
- Lanno, R.P., G.L. Stephenson & C.D. Wren (1997). Applications of toxicity curves in assessing the toxicity of diazinon and pentachlorophenol to *Lumbricus terrestris* in natural soils. *Soil. Biol. Biochem.* 29, 689-692.
- Lin, S.-C., B.R. Funke & J.T. Schulz (1972). Effects of some organophosphate and carbamate insecticides on nitrification and legume growth. *Plant and Soil* 37, 489-496.
- Lokhorst, A. (1997). Ecologische risicobeoordeling in natuurgebieden. Toepassing van bodembeoordeling bij sanering van verontreinigingen in natuur(ontwikkelings)gebieden. TauwMilieu rapportnr. R2410122.T04/ DAL, Deventer.
- Lord, K.A., G.G. Briggs, M.C. Neale & R. Manlove (1980). Uptake of pesticides from water and soil by earthworms. *Pestic. Sci.* 11, 401-408.
- Ma, W.C., H. Siepel & J.H. Faber (1997). Onderzoek naar mogelijke ecotoxicologische effecten van bodemverontreiniging in de uiterwaarden op de terrestrische invertebratenfauna. IBN-DLO rapport nr. 289, Wageningen.
- Mahanty, H.K. & G. Evans (1980). Intra-generic variations of sensitivity to polychlorinated biphenyls (PCBs) and DDT in soil Baccilli. *Soil Biol. Biochem.* 12, 521-522.
- Malkomes, H.-P. (1997). Applications of ecotoxicity tests to assess side effects of pesticides in soils. In: J. Tarradellas, G. Bitton & D. Rossel (eds.). *Soil ecotoxicity*; pp. 319-44. Lewis publishers, Boca Raton.
- Mallik, M.A.B. & K. Tesfai (1985). Pesticidal effect on soybean-rhizobia symbiosis. *Plant and Soil* 85, 33-41.
- Marinissen, J.C.Y. (1995). Earthworms, soil-aggregates and organic matter decomposition in agroecosystems in The Netherlands. Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Martijn, A., H. Bakker & R.H. Schreuder (1993). Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 178-184.
- McAllister, K.A., H. Lee & J.T. Trevors (1996). Microbial degradation of pentachlorophenol. *Biodegradation* 7, 1-40.

- McLachlan, M.S. (1997). A simple model to predict accumulation of PCDD/ Fs in an agricultural food chain. *Chemosphere* 34, 1263-1276.
- Miller, R.M. & D.C. Herman (1997). Biotransformation of organic compounds in soils: remediation and ecotoxicological implications. In: J. Tarradellas, G. Bitton & D. Rossel (eds.). *Soil ecotoxicology*; pp. 53-84. CRC Press, Lewis Publishers, New York.
- Mitchell, R.L., M.D. Burchett, A. Pulkownik & L. McCluskey (1988). Effects of environmentally hazardous chemicals on the emergence and early growth of selected Australian plants. *Plant and Soil* 112, 195-199.
- Moet, D. (1995). *Bouwen op verontreinigde grond*. Vereniging van Nederlandse Gemeenten (VNG), Den Haag.
- Müller, V.H. (1976). Aufnahme von 3,4-Benzpyren durch Nahrungspflanzen aus künstlich angereicherten Substraten. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 6, 685-695.
- Müller, J.F., A. Hülster, O. Pöpke, M. Ball & H. Marschner (1993). Transfer pathways of PCDD/ PCDF to fruits. *Chemosphere* 27, 195-201.
- Müller, J.F., A. Hülster, O. Pöpke, M. Ball & H. Marschner (1994). Transfer of PCDD/ PCDF from contaminated soils into carrots, lettuce and peas. *Chemosphere* 29, 2175-2181.
- Neuhauser, E.F. & C.A. Callahan (1990). Growth and reproduction of the earthworm *Eisenia fetida* exposed to sublethal concentrations of organic chemicals. *Soil. Biol. Biochem.* 22, 175-179.
- Neuhauser, E.F., P.R. Durkin, M.R. Malecki & M. Anatra (1986). Comparative toxicity of ten organic chemicals for four earthworm species. *Comp. Biochem. Physiol* 83C, 197-200.
- Ojima, D.S., D.W. Valentine, A.R. Mosier, W.J. Parton & D.S. Schimel (1993). Effect of land use change on methane oxidation in temperate forest and grassland soils. *Chemosphere* 26, 675-685.
- Ou, L.-T., D.H. Gancarz, W.B. Wheeler, P.S.C. Rao & J.M. Davidson (1982). Influence of soil temperature and soil moisture on degradation and metabolism of carbofuran in soils. *J. Environ. Qual.* 11, 293-298.
- Ouboter, S. & W. Kooper. (1997). *Beleidsvernieuwing bodemsanering*. Verslag van het BEVER-proces. IPO, VNG, VROM, Den Haag.
- Pal, D., J.W. Weber & M.R. Overcash (1980). Fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-plant systems. *Residue Rev.* 74, 45-98.
- Pareek, R.P. & A.C. Gaur (1970). Effect of dichloro diphenyl trichloro-ethane (DDT) on symbiosis of *Rhizobium* sp. with *Phaseolus aureus* (green gram). *Plant and Soil* 33, 297-304.
- Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, W.J. Doucette & J.E. Matthews (1990). Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 187-195.

- Paterson, S., D. Mackay, D. Tam & W.Y. Shiu (1990). Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and models. *Chemosphere* 21, 297-331.
- Pfender, W.F., S.P. Maggard, L.K. Gander & L.S. Watrud (1997). Comparison of three bioremediation agents for mineralization and transformation of pentachlorophenol in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 230-237.
- Posthuma, L., L. Weltje & F.A. Antón-Sánchez (1996). Joint toxic effects of cadmium and pyrene on reproduction and growth of the earthworm *Eisenia andrei*. RIVM rapport nr. 607506001, Bilthoven.
- Quiping Ye, R.K. Puri, S. Kapila, W.R. Lower & A.F. Yanders (1991). Studies on uptake of PCBs by *Hordeum vulgare* (Barley) and *Lycopersicon esculentum* (Tomato). *Chemosphere* 23, 1397-1406.
- Ramanand, K., M. Sharmila & N. Sethunathan (1988). Mineralization of carbofuran by a soil bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2129-2133.
- Rasul Chaudhry, G. & A.N. Ali (1988). Bacterial metabolism of carbofuran. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1414-1419.
- Reilley, K.A., M.K. Banks & A.P. Schwab (1996). Organic chemicals in the environment. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. *J. Environ. Qual.* 25, 212-219.
- Remde, A. & K. Hund (1994). Response of soil autotrophic nitrification and soil respiration to chemical pollution in long-term experiments. *Chemosphere* 29, 391-404.
- Reinecke, A.J. & R.G. Nash (1984). Toxicity of 2,3,7,8-TCDD and short-term bioaccumulation by earthworms. *Soil. Biol. Biochem.* 16, 45-49.
- Rijn, J.P. van, N.M. van Straalen & J. Willems (1995). *Handboek Bestrijdingsmiddelen. Gebruik en milieueffecten*. VU Uitgeverij, Amsterdam.
- Roper, M.M. & K.M. Ophel-Keller (1997). Soil microflora as bioindicators of soil health. In: C.E. Pankhurst, B.M. Doube & V.V.S.R. Gupta. *Biological indicators of soil health*; pp. 265-96. CAB International, Wallingford, UK.
- Rother, J.A., J.W. Millbank & I. Thornton (1982). Effects of heavy-metal additions on ammonification and nitrification in soils contaminated with cadmium, lead and zinc. *Plant and Soil* 69: 239-258.
- Rozema, J. & H.A. Verhoef (red.) (1997). *Leerboek toegepaste oecologie*. VU Uitgeverij, Amsterdam.
- Rudd, R.L., R.B. Craigg & W.S. Williams (1981). Trophic accumulation of DDT in a terrestrial food web. *Environ. Pollut. Ser. A* 25, 219-228.
- Ryan, J.A., R.M. Bell, J.M. Davidson & G.A. Connor (1988). Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere* 17, 2299-2323.
- Sawhney, B.L. & L. Hankin (1984). Plant contamination by PCBs from amended soils. *J. Food Prot.* 47, 232-236.

- Scheunert, I., A. Attar & L. Zelles (1995). Ecotoxicological effects of soil-bound pentachlorophenol residues on the microflora of soils. *Chemosphere* 30, 1995-2009.
- Scholten, M.C.Th. (1998). Ecotoxicological risks of total petroleum hydrocarbons in sediments. NARIP Discussiemiddag 7 mei 1998, TNO-MEP, Apeldoorn.
- Schouten, A.J., L. Brussaart, P.C. de Ruiter, H. Siepel & N.M. van Straalen (1997). Een indicatorsysteem voor life-support functies van de bodem in relatie tot biodiversiteit. RIVM rapport nr. 712910005, Bilthoven.
- Schuler, F., P. Schmid & Ch. Schlatter (1997). The transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soils into eggs of foraging chicken. *Chemosphere* 34, 711-718.
- Schwab, A.P., A.A. Al-Assi & M.K. Banks (1998). Adsorption of naphthalene onto plant roots. *J. Environ. Qual.* 27, 220-224.
- Selim, K.G., S.A.Z. Mahmoud, Mehresahn T. El-Mokadem (1970). Effect of dieldrin and lindane on the growth and nodulation of *Vicia faba*. *Plant and Soil*, 325-329.
- Shimp, J.F., J.C. Tracy, L.C. Davis, E. Lee, W. Huang & L.E. Erickson (1993). Beneficial effects of plants in the remediation of soil and groundwater contaminated with organic materials. *Crit. Rev. Env. Sci. Techn.* 23 (1): 41-77.
- Siegfried, R. & H. Müller (1976). Über die 3,4-Benzpyren-Kontamination von Wurzel- und Blattgemüse aus Böden mit unterschiedlichem 3,4-Benzpyrengesamtgehalt. *Landwirtsch. Forsch.* 31, 133-140.
- Sims, R.C. & M.R. Overcash (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews* 88, 1-68.
- Singh, G., T.S. Kathpal, W.F. Spencer & J.S. Dhankar (1991). Dissipation of some organochlorine insecticides in cropped and uncropped soil. *Environ. Poll.* 70, 219-239.
- Slooff, W., J.A. Janus, A.J.C.M. Matthijsen, G.K. Montizaan & J.P.M. Ros (1989). Basisdocument PAK. RIVM Rapport nr 758474007, Bilthoven.
- Smith, C.R., B.R. Funke & J.T. Schulz (1978). Effects of insecticides on acetylene reduction by alfalfa, red clover and sweetclover. *Soil Biol. Biochem.* 10, 463-466.
- Spencer, W.F., G. Singh, C.D. Taylor, R.A. LeMert, M.M. Cliath & W.J. Farmer (1996). DDT persistence and volatility as affected by management practices after 23 years. *J. Environ. Qual.* 25, 815-821.
- Straalen, N.M. & J.A.C. Verkleij (1991). *Leerboek Oecotoxicologie*. VU Uitgeverij, Amsterdam.
- Strek H.J. & J.B. Weber (1982). Behaviour of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and plants. *Environ. Pollut. Ser. A* 28, 191-312.
- Striegl, R.G. (1993). Diffusional limits to the consumption of atmospheric methane by soils. *Chemosphere* 26, 715-720.

- Swedish Environmental Protection Agency (1996). Development of generic guideline values. Report 4639. Naturvårdsverket, Stockholm.
- TCB (1992). Advies Herziening Leidraad bodembescherming I. C-toetsingwaarden en urgentiebeoordeling. TCB A01. Technische Commissie Bodembescherming, Leidschendam.
- TCB (1993). Advies Herziening Leidraad bodembescherming III. Locatiespecifieke omstandigheden. TCB A04. Technische Commissie Bodembescherming, Leidschendam.
- TCB (1997). Onderzoeksvoorstel: Technische en wetenschappelijk aspecten van de beleidsvernieuwing bodemsanering. TCB S69(1997), Den Haag
- Tenner, W.A., A.C. Belfroid, A.G.M. van Hattum & H. Aiking (1997). Ecologische aspecten bij het bodemsaneringsbeleid in Amsterdam. Instituut voor Milieuvraagstukken, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Tiedje, J.M., J.F. Quensen III, J. Chee-Sanford, J.P. Schimel & S.A. Boyd (1993). Microbial reductive dechlorination of PCBs. *Biodegradation* 4, 231-240.
- Tolsma, D.J., B. van Hattum, W.D. Denneman, H. Aiking, J.W.M. Wegener & W.P. Cofino (1991). Aanbevelingen voor de integratie van biotische parameters in het RIVM-bodemkwaliteitsmeetnet. Instituut voor Milieuvraagstukken, Amsterdam.
- Tomlin, A.D. & F.L. Gore (1974). Effects of six insecticides and a fungicide on the numbers and biomass of earthworms in pasture. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 487-492.
- Tuinstra, J. (1998). Bottlenecks in the risk assessment of total petroleum hydrocarbons: (eco)toxicological data, risks of dispersion, measurements of petroleum fractions. NARIP Discussiemiddag 7 mei 1998, TNO-MEP, Apeldoorn.
- Verkleij, J.A.C. (1994). Effects of heavy metals, organic substances, and pesticides on higher plants. In: M.H. Donker, H. Eijsackers & F. Heimbach (eds.). *Ecotoxicology of soil organisms*; pp. 139-161. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Verstraete, W. & W. Devliegher (1996). Formation of non-bioavailable organic residues in soil: perspectives for site remediation.
- Visser, W.J.F. (1993). Contaminated land policies in some industrialized countries. TCB R02. Technische Commissie Bodembescherming, Den Haag.
- Viswathan, R. (1997). Physiological basis in the assessment of ecotoxicity of pesticides to soil organisms. *Chemosphere* 35, 323-334.
- Voerman, S. & A.F.H. Besemer (1975). Persistence of dieldrin, lindane, and DDT in a light sandy soil and their uptake by grass. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13, 501-505.
- VROM (1995). Leidraad bodembescherming. Streef- en interventiewaarden voor microverontreinigingen voor een standaardbodem. Ministerie van VROM, Den Haag.

- VROM (1997). Kabinetsstandpunt over de vernieuwing van het bodemsaneringsbeleid. Naar aanleiding van: het Interdepartementaal beleidsonderzoek bodemsanering, Beleidsvernieuwing bodemsanering (BEVER), tussenresultaten van de Evaluatiecommissie Wet Milieubeheer. 16 juni.
- Watts, J.R., J.C. Corey & K.W. McLeod (1982). Land application studies of industrial waste oils. *Environ. Pollut. Ser. A* 28, 165-175.
- Webber, M.D., R.I. Pietz, T.C. Granato & M.L. Svoboda (1994). Plant uptake of PCBs and other organic contaminants from sludge-treated coal refuse. *J. Environ. Qual.* 23, 1019-1026.
- Weber, J.B. & E. Mrozek jr. (1979). Polychlorinated biphenyls: phytotoxicity, absorption and translocation by plants, and inactivation by activated carbon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23, 412-417.
- Welsch-Pausch, K., M.S. McLachlan & G. Umlauf (1995). Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins to *Lolium multiflorum* (Welsh rye grass). *Environ. Sci. Technol.* 29, 1090-1098.
- Wensem, J. van (1997). The use of models in ecological risk assessment. In: N.M. van Straalen & H. Løkke (eds.). *Ecological risk assessment of contaminants in soil*; pp. 215-231. Chapman & Hall, London.
- Wetzel, A. & D. Werner (1995). Ecotoxicological evaluation of contaminated soil using the legume root nodule symbiosis as effect parameter. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 10, 127-133.
- Wild, S.R., M.L. Berrow, S.P. Mc Grath & K.C. Jones (1992). Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. *Environ. Pollut.* 76, 25-32.
- Wild, S.R., K.S. Waterhouse, S.P. Mc Grath & K.C. Jones (1990). Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1706-1711.
- Wild, S.R. & K.C. Jones (1989). The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludges. *Chemosphere* 19, 1765-1777.
- Wilcke, W., W. Zech & J. Kobza (1996). PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. *Environ. Poll.* 92(3), 307-313.
- Wilke, B.-M. & L. Bräutigam (1991). Wirkungen polychlorierter Biphenyle auf Bodenatmung und dehydrogenaseaktivität. *Mitteilungen Dt. Bodenk. Ges.* 66, 585.
- Wilke, B.-M. & L. Bräutigam (1992). Einfluß polychlorierter Biphenyle auf die mikrobielle Aktivität in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155, 483-488.
- Wilken, A., C. Bock, M. Bokern & H. Harms (1995). Metabolism of different PCB congeners in plant cell cultures. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 2017-2022.
- Wilson, S.C. & K.C. Jones (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environ. Pollut.* 81, 229-249.

- Wilson, S.C., R.E. Alcock, A.P. Sewart & K.C. Jones (1997). Persistence of organic contaminants in sewage sludge-amended soil: a field experiment. *J. Environ. Qual.* 26, 1467-1477.
- Yavitt, J.B., J.A. Simmons & T.J. Fahey (1993). Methane fluxes in a northern hardwood forest ecosystem in relation to acid precipitation. *Chemosphere* 26, 721-730.
- Yeung, P.Y., R.L. Johnson & J.G. Xu (1997). Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration. *J. Environ. Qual.* 26, 1511-1516.
- Young, A.L., L.G. Cockerham & C.E. Thalken (1987). A long-term study of ecosystem contamination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Chemosphere* 16, 1791-1815.
- Yule, W.N. (1973). Intensive studies of DDT residues in forest soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 9, 57-64.