

Asbestafbraak door schimmels en organische zuren - Veldproef



Asbestafbraak door schimmels en organische zuren - Veldproef

Asbestafbraak door schimmels en organische zuren - Veldproef

Opdrachtgever	TKI
Contactpersoon	Naam
Referenties	Referenties
Trefwoorden	Trefwoorden

Documentgegevens

Versie	0.1
Datum	30-03-2020
Projectnummer	TKI project DEL085 / Deltares projectnr. 11203053
Document ID	-
Pagina's	39
Status	concept Dit document is een concept en uitsluitend bedoeld voor discussiedoeleinden. Aan de inhoud van dit rapport kunnen noch door de opdrachtgever, noch door derden rechten worden ontleend.

Auteur(s)

Doc. Versie	Auteur	Controle	Akkoord	Publicatie
0.1	Stefan Jansen (Deltares) Jan Gerritse (Deltares) Meine Plat (Antea) Bart Aerts (Antea) Robin Smit (Mineralz) Pascal Jagers (Eurofins)			

Samenvatting

De verwijdering van asbest in Nederland vormt een grote opgave. Er is behoefte aan veilige en goedkope afbraakmethoden voor asbestcement en asbest in asbesthoudende grond.

In eerder onderzoek (Deltares, 2018) is de mogelijkheid om asbest af te breken met schimmels aangetoond.

Doel van dit project was het optimaliseren van asbestafbraak door schimmels of zuren zoals die door schimmels of bacteriën kunnen worden geproduceerd (oxaalzuur en citroenzuur) op pilotschaal. Daarbij is zowel gekeken naar asbest (chrysotiel) in grond (ca 0,8 g/kg grond) als naar asbestcement.

Gedurende 261 dagen zijn de volgende mengsels gevolgd: 1. Grond met asbest en een mengsel van citroenzuur en oxaalzuur (0,5 mol/l), 2. Grond met asbest, schimmels (*Verticillium leptobactrum* + *Aspergillus niger*) en voedingsstoffenoplossing "Potato Dextrose Broth" (PDB), 3. Grond met asbest en water (controle 1), 4. Grond met asbest en voedingsstoffenoplossing (PDB), 5. Asbestcement en een mengsel van citroenzuur en oxaalzuur, en 6. Asbestcement en water (controle 2). Gedurende de blootstelling zijn op regelmatige tijdstippen de milieu-condities (pH, vochtgehalte), de afbraak van asbest en de opgeloste concentratie Ca, Mg en Fe bepaald. Blootstelling van een mengsel van ca 0,8 g chrysotiel/kg grond gedurende 261 dagen aan verschillende omstandigheden liet de volgende resultaten zien:

- Met oxaalzuur/citroenzuur werd alle asbest volledig afgebroken.
 - Doseren van schimmels (*Verticillium* + *Aspergillus*) leidde niet tot verhoging van de asbestafbraak ten opzichte van blanco's zonder schimmels. In deze cementmolens werd geen sterke schimmelactiviteit waargenomen, wat de geringe asbestafbraak kan verklaren.
 - In een van de controlemengsels (grond, asbest, water) werd er met microscopische analyse wel asbestafbraak waargenomen (ca. 85% verwijdering na 261 dagen), terwijl de op basis van ionenanalyse berekende afbraak na 211 dagen niet significant was.
- Blootstelling van asbestcement aan oxaal- + citroenzuur (0,5 mol/l elk) of water liet weliswaar afbraak van asbestcement zien, maar na 261 dagen was het grootste deel van asbestcement nog aanwezig.

Op basis van de effectiviteit en de materiaalkosten (ca. 1,1 Euro/100 kg grond) lijkt dosering van oxaal-/citroenzuur een realistische optie te zijn voor het afbreken van chrysotielvezels in grond. Daarbij dient wel gezegd te worden dat in deze berekening alleen de materiaalkosten zijn meegenomen. Praktische toepassing en minimalisering van mogelijke bijeffecten zouden verder onderzocht moeten worden.

Mogelijke opties van vervolgonderzoek zijn:

1. Optimalisering van asbestafbraak door oxaal-/citroenzuur:
 - Zijn oxaal- en citroenzuur ook effectief bij lagere concentraties?
 - Wat zijn de bijeffecten in de bodem?
 - Hoe praktisch/realistisch is asbestverwijdering met zuren?
2. Onderzoek naar de oorzaken voor het uitblijven van asbestafbraak door schimmels en mogelijkheden om dit wel te laten plaatsvinden.

Inhoud

	Samenvatting	4
1	Inleiding	6
1.1	Aanleiding	6
1.2	Doelstelling	6
2	Materiaal en methoden	7
2.1	Proefopzet	7
2.2	Stappenplan	8
2.3	Monitoring	9
3	Resultaten	10
3.1	In situ metingen (pH, watergehalte) en uiterlijk	10
3.2	Concentraties zuren (oxaalzuur en citroenzuur) en ionen (Ca, Fe, Mg)	10
3.3	Asbestanalyse	13
3.3.1	SEM EDX en fotografische analyses	13
3.3.2	Eindanalyse	13
4	Conclusies	15
5	Vervolg	16
	Dankwoord	18
	Bijlagen	20
	1. Veldmetingen	20
	2. Foto's mengsels in betonmolens	27
	3. SEM en fotografische analyse asbest	33

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

De verwijdering van asbest in Nederland vormt een grote opgave. Er is tot doel gesteld een grote hoeveelheid asbestcement daken te verwijderen. Ook zijn er grote hoeveelheden grond met asbest verontreinigd. Een voorbeeld daarvan is de bodem onder asbestdaken. Door verwerking zijn in de loop van de tijd losse asbestvezels uit de daken uitgespoeld en in de onderliggende bodem terechtgekomen.

Gangbare methoden voor asbestsanering zijn duur vanwege de vele veiligheidsmaatregelen die genomen moeten worden genomen. Stortkosten van asbesthoudende grond of materialen zijn aanzienlijk. Een behandeling van het asbesthoudende grond of materiaal waarbij dit minder schadelijk wordt gemaakt kan dan ook voor grote kostenbesparing zorgen.

Uit literatuuronderzoek (Deltares, 2016) is gebleken dat afbraak en vermindering van de toxiciteit van asbest onder invloed van schimmels en korstmossen mogelijk is. Deze biologische afbraak is meestal gekoppeld aan de productie van zuren, zoals oxaalzuur, die het asbest op kunnen lossen. De voorbeelden van asbestafbraak die bekend zijn, gaan om laboratoriumexperimenten, waarbij de potentie wordt uitgesproken voor inzetbaarheid voor bioremediatie.

In het lab (Deltares, 2018) is de mogelijkheid om asbest (chrysotiel) af te breken met schimmels aangetoond. De effectiviteit van afbraak verschilde afhankelijk van de afbraakmethode:

- In een sterk vereenvoudigd medium (geen grond, alleen waterig medium, asbest en schimmels) vond met schimmels redelijk snelle en met de zuren oxaalzuur en citroenzuur zeer snelle asbestafbraak plaats.
- In aanwezigheid grond en oxaalzuur en citroenzuur vond sterke asbestafbraak plaats;
- In aanwezigheid van grond en schimmels vond relatief ten opzichte van de totale hoeveelheid asbest weinig asbestafbraak plaats. In absolute zin vond er redelijk veel asbestafbraak plaats.
- Asbestcement werd zowel in aan- als afwezigheid van grond zowel door schimmels als door oxaalzuur/citroenzuur nauwelijks afgebroken.

Na deze demonstratie van asbestafbraak op laboratoriumschaal is in het in dit rapport beschreven project de stap gemaakt naar optimalisering van asbestafbraak (chrysotiel) door schimmels en organische zuren op pilotschaal.

1.2 Doelstelling

Doel van dit project is het optimaliseren van asbestafbraak door schimmels of zuren zoals die door schimmels of bacteriën kunnen worden geproduceerd (oxaalzuur en citroenzuur) op pilotschaal.

Daarbij is zowel gekeken naar asbestvezels (chrysotiel) in grond als naar asbestcement.

2 Materiaal en methoden

2.1 Proefopzet

Asbesthoudende grond met een homogene samenstelling en bekende hoeveelheid asbest (orde grootte 0,75 gram asbest per kilo grond) en asbestcement is in 7 cementmolens blootgesteld aan verschillende omstandigheden (Figuur 1). De volgende omstandigheden zijn gekozen:

- Schimmelsoorten (2 soorten geselecteerd: *Aspergillus niger* en *Verticillium leptobactrum*);
- Organische zuren in plaats van schimmels: citroenzuur en oxaalzuur;
- Referentie: geen schimmels, geen zuren.

In totaal zijn 7 betonmolens gebruikt met de volgende mengsels:

- 1 Grond met asbest, geen schimmels, zuren
- 2,3 Grond met asbest dosering van zuren geproduceerd door aparte schimmelcultuur (*Verticillium* + *Aspergillus*)
- 4 Referentie: grond met asbest, geen schimmels, geen zuren (water)
- 5 Referentie: grond met asbest, geen schimmels, geen zuren (PDB: Potato Dextrose Broth¹)
- 6 Asbestcement, zuren
- 7 Asbestcement, referentie (water).

Op verschillende tijdstippen de milieu-condities (pH, vochtgehalte, zuurstofgehalte) en de afbraak van asbest bepaald.

De pilot is uitgevoerd bij Mineralz in Veendam.



Figuur 1: Cementmolens gebruikt voor blootstellingsonderzoek asbest.

Tabel 1: Schematisch overzicht van geteste condities.

Asbest, zuren	Asbest, schimmels	Asbest, referentie water	Asbest, referentie PDB	Asbestcement zuren	Asbestcement referentie
Grond	Grond	Grond	Grond		
Asbest	Asbest	Asbest	Asbest		
				Asbestcement	Asbestcement
Zuren				Zuren	
	Schimmels				
Water	PDB	Water	PDB	Water	Water

¹ PDB = Potato Dextrose Broth = op aardappelextract gebaseerd mengsel van voedingsstoffen, in dit geval toegepast voor schimmelgroei.

2.2 Stappenplan

Voor het uitvoeren van de boven beschreven proefopzet is het volgende stappenplan doorlopen.

1. Opkweken schimmels en preparatie asbest

Ca. 3 weken voor de start van de pilot zijn schimmels en sporen opgekweekt, zodat met een zo actief mogelijke startculture begonnen kon worden. Bij Deltares zijn actieve schimmelcultures in PDB gekweekt, eerst met een voorweek in een klein volume (100 ml) , en daarna met doorkweken in een groter volumes (2 liter).

Het asbest is geprepareerd door fragmenteren van asbestkoord bestaande uit chrysotiel.

2. Start pilot

Bij de start van de pilot zijn aan de betonmolens alle bestanddelen toegevoegd volgens Tabel 2.

Tabel 2: Bestanddelen gedoseerd per betonmolen

Nr	Type	
1	Asbest, grond, oxaal- + citroenzuur	40 liter grond, 20 ml asbestsuspensie (50 g \approx 0,78 g/kg grond), 1 liter oxaal- en citroenzuur (0,5 mol/l elk), 7 liter water
2,3	Asbest, grond, asbest, schimmels	40 liter grond, 20 ml asbestsuspensie, 8 liter schimmelculture (PDB + <i>Verticillium</i> + <i>Aspergillus</i>), schimmelsporen
4	Asbest, grond, referentie, water	40 liter grond, 20 ml asbestsuspensie, 8 liter demiwater zonder schimmels
5	Asbest, grond, referentie, PDB	40 liter grond, 20 ml asbestsuspensie, 8 liter medium (PDB) zonder schimmels
6	Asbestcement, oxaal- + citroenzuur	0,5 kg asbestcement, 8 liter oxaal- + citroenzuur (0,5 mol/l elk)
7	Asbestcement, referentie	0,5 kg asbestcement, 8 liter water

*: PDB = *Potato Dextrose Broth medium*, vooraf gemaakt bij Deltares.

In de betonmolens met asbest/grond is aanwezig: 40 liter grond = 64 kg grond, en 50 g asbest = 780 mg/kg asbest.

De betonmolens waren afgedicht met een purschuim filter tegen verspreiding van schimmelsporen.

Om te zorgen dat het mengsel niet zuurstofloos werd, is het mengsel regelmatig gemengd. Tegelijkertijd moest het mengsel niet te vaak of te heftig gemengd worden om de schimmelgroei niet te verstoren. Daarom is voor een afwisseling tussen roteren en stilstaan gekozen. Tijdens de proef is op basis van de resultaten gevarieerd in de duur van rotatie en stilstand. Vanaf 15 november 2018 zijn de trommels afwisselend 15 minuten stilstaan en 84 uur stilstaan.

Voor monsternamen zijn de betonmolens een uur aangezet en daarna stilgezet, waarna monsters zijn genomen.

2.3 Monitoring

In **Error! Reference source not found.** zijn de monsternames, metingen en acties vermeld.

Tabel 3: Monitoringsschema

Datum	Dagen na start	Actie
2-10-18	0	Start experiment. In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
17-10-18	15	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
31-10-18	29	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
30-11-18	59	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
29-1-19	119	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
15-2-19	136	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
1-5-19	211	In situ metingen. Bemonstering asbest en grond.
20-6-19	261	Eind experiment. Bemonstering groot volume asbest molen 1, 2, 3, 4.

De volgende metingen/monsternames zijn uitgevoerd:

- in situ metingen

Regelmatig is het medium in de cementmolen onderzocht op de volgende parameters:

- pH
- temperatuur
- medium volume
- vochtgehalte
- visuele inspectie (foto's)
- zuurstof.

- Bemonstering asbest en grond

Op regelmatige tijdstippen is monster genomen van het vaste materiaal uit de cementmolens, hetzij bestaande uit grond/asbest (molen 1 t/m 5), hetzij bestaande uit asbestcement (molen 6 en 7). Deze monsters zijn vervoerd naar het laboratorium van Deltares voor extracties en naar het laboratorium van Eurofins voor asbestanalyse (SEM analyse en asbestgehalte). Door Deltares zijn zuren (oxaalzuur, citroenzuur) en een aantal ionen in het bodemvocht geanalyseerd. Door Eurofins is vorm en aantal asbestvezels geanalyseerd en een aantal ionen in het bodemvocht (Fe, Mg, Ca). Op een aantal tijdstippen is door Deltares door middel van kweken het voorkomen van levensvatbare schimmels geanalyseerd.

- Bemonstering groot volume asbest

Omdat de monsters van 50 ml te klein bleken te zijn om nauwkeurig genoeg het asbestgehalte te bepalen, is op 20 juni 2019 eenmaal een groter monster genomen uit de molens 1, 2, 3 en 4 (tussen 15 en 18 kg). Hiermee is de proef beëindigd.

Bij elke inspectie van de molens is ook het vochtgehalte (visueel) geïnspecteerd. Wanneer dit te ver terugliep, is water of PDB medium toegevoegd.

Extracties bodemvocht Deltares

Voor analyse van oxaalzuur en citroenzuur en een aantal ionen zijn bij Deltares de volgende extracties uitgevoerd. Ca 1 ml grond is eerst opgelost in 1 ml demiwater. Na schudden en centrifugeren is het supernatant gefilterd en geanalyseerd. De pellet is wederom geëxtraheerd met 1 ml 1M HNO₃, om eventueel metaal dat was neergeslagen met oxaalzuur op te lossen. Na schudden en centrifugeren is het supernatant gefiltreerd en geanalyseerd.

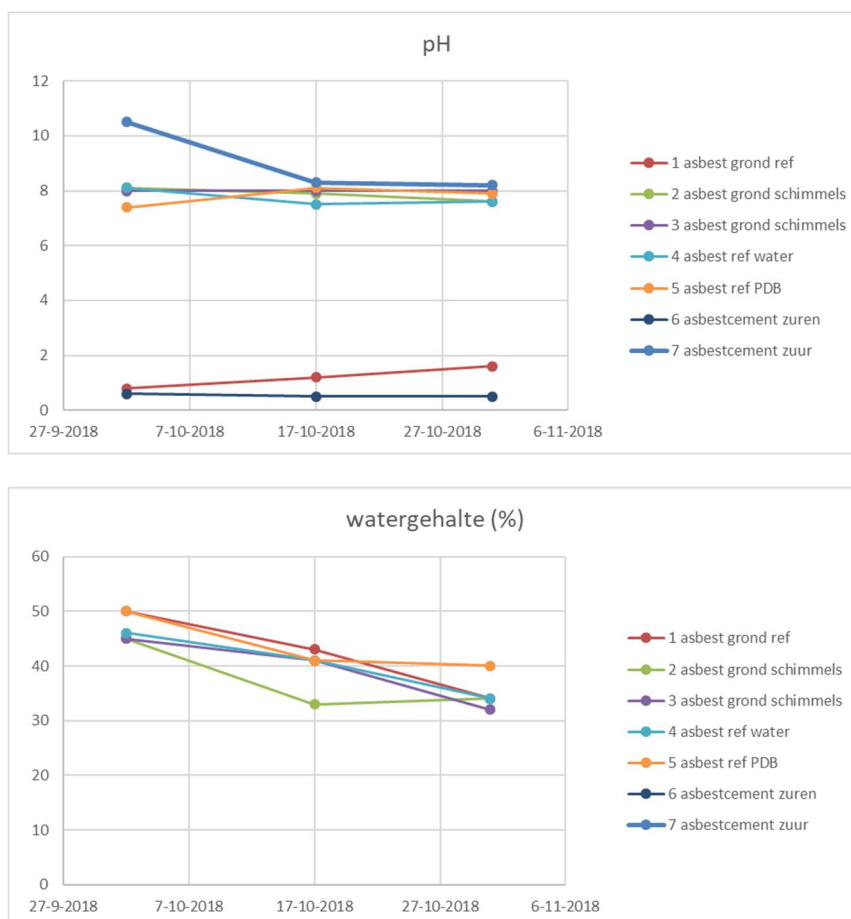
3 Resultaten

3.1 In situ metingen (pH, watergehalte) en uiterlijk

In bijlage 1 zijn de resultaten van de in situ metingen weergegeven. In bijlage 2 zijn de foto's van de mengsels op de opeenvolgende monsternametijdstippen weergegeven. In Figuur 2 is ter illustratie het verloop voor een deel van de proef van de pH en het watergehalte weergegeven.

De pH van de mengsels met zuren (betonmolen 1 en 6) zijn zoals verwacht laag (tussen pH 1,5 en 2 voor betonmolen 1 (grond) en rond pH 1 voor betonmolen 6 (asbestcement)). De pH in de overige betonmolens was aanvankelijk van 7,5 tot 10,5, en veranderde daarna richting pH 8. In de betonmolens met schimmels was gehoopt op wat verzuring door microbiële activiteit, maar deze is niet opgetreden. Kennelijk was het bufferende vermogen van de grond te hoog, en/of de schimmelgroei te beperkt om verzuring te laten plaatsvinden.

Het vochtgehalte in de betonmolens liep door verdamping terug en daarom is op verschillende tijdstippen vloeistof toegevoegd (demiwater of PDB, afhankelijk van de aanwezige vloeistof).



Figuur 2: pH en watergehalte in mengsels in betonmolens gedurende de eerste weken van de proef.

3.2 Concentraties zuren (oxaalzuur en citroenzuur) en ionen (Ca, Fe, Mg)

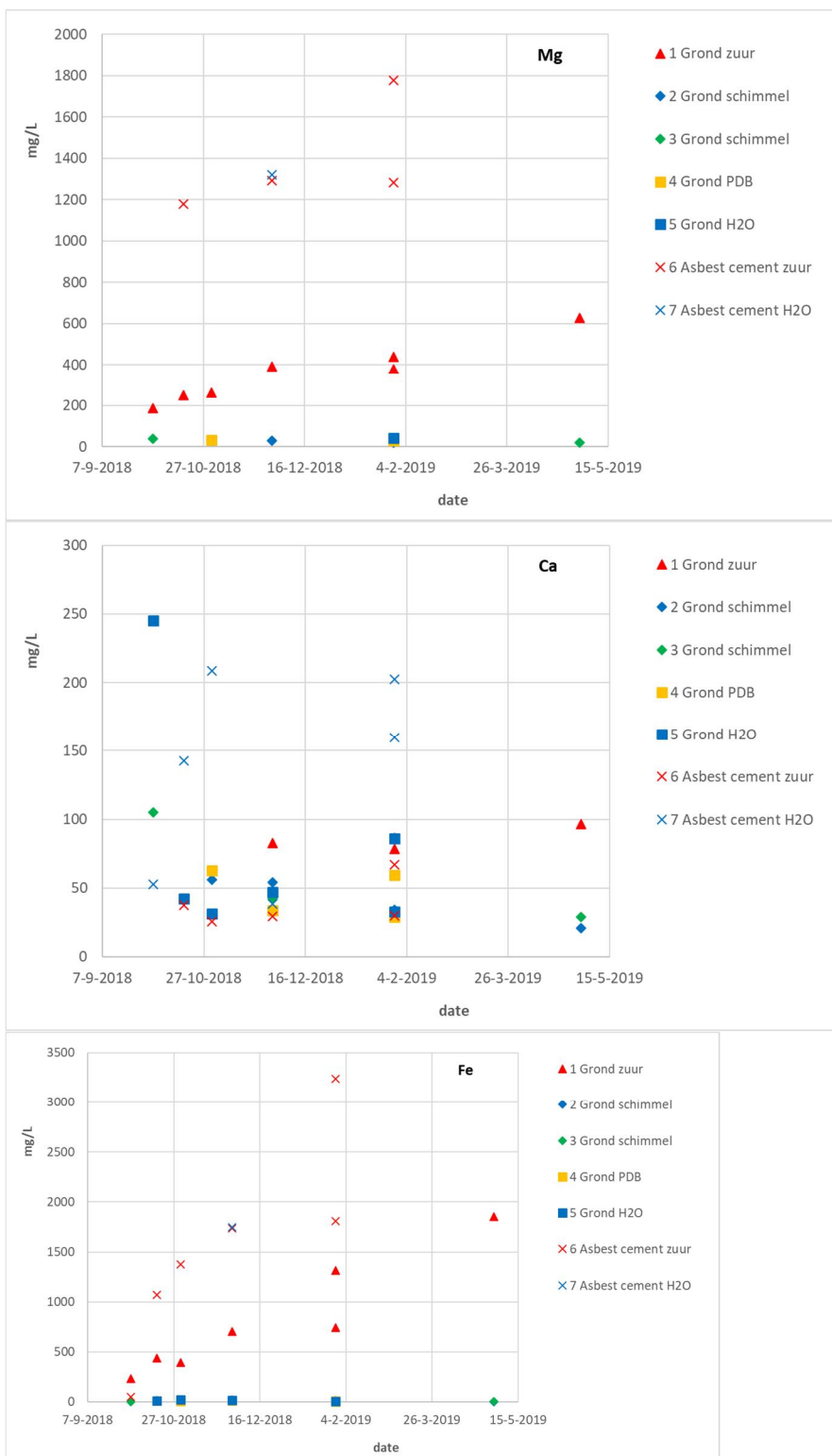
Op een aantal tijdstippen is bodemvocht en geëxtraheerd materiaal geanalyseerd op zuren (oxaalzuur en citroenzuur) en een aantal ionen (Ca, Fe, Mg).

De analyse van de zuren had twee doelen: a) aantonen deze zuren in de molens waarin ze waren toegediend ook teruggevonden worden; b) aantonen of deze zuren in de andere molens geproduceerd werden, door activiteit van schimmels of bacteriën.

In de molens waarin zuren waren toegevoegd werden deze zuren ook in hoge concentraties teruggevonden. In de overige molens werden deze zuren echter niet in hoge concentraties gevonden, wat overeenkwam met de observatie dat er weinig biologische activiteit was.

De ontwikkeling van de ionen Ca, Fe en Mg laten de volgende patronen zien (Figuur 3):

- Mg in grond/asbest/zuur nam sterk toe. Dit duidt op het oplossen van asbest onder invloed van zuur. Uitgaande van de hoeveelheid Mg die in theorie met het asbest was aangebracht (1,64 g/L), was alle asbest uiteindelijk opgelost.
- Ook Fe in grond/asbest/zuur neemt toe. Fe is niet in hoge concentratie in het asbest aanwezig. Mogelijk kwam dit vrij bij uit stalen schroeven en bouten in de cementmolens.
- Ca nam ook iets toe in grond/asbest/zuur.
- Er zijn geen significante verschillen tussen de betonmolens met schimmels + grond, en schimmels + PDB, en schimmels + water + grond (zowel voor Mg, Fe, Ca).
- In de reactoren met asbestcement + zuur nam de concentratie van Mg en Fe sterk toe met de tijd. Het is de vraag of het Fe afkomstig is uit het asbestcement of uit het staal.
- Er is een opvallend verschil tussen Ca met Fe en Mg. Het opgelost Ca in de molen met asbestcement, zonder zuur was hoger dan in die met asbestcement met zuur. Mogelijk is de oorzaak hiervan neerslagvorming van calciumoxalaat.



Figuur 3: Concentraties Ca, Mg en Fe in de mengsels in de betonmolens.

3.3 Asbestanalyse

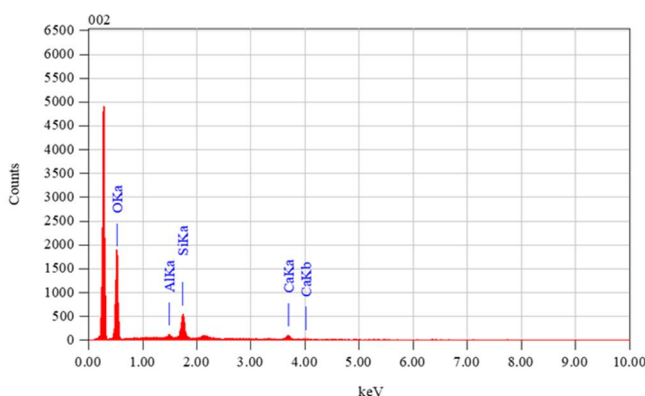
3.3.1 SEM EDX en fotografische analyses

In januari 2019 zijn monsters uit alle betonmolens met SEM-EDX en fotografie geanalyseerd door Eurofins. Alle resultaten hiervan zijn weergegeven in Bijlage 3.

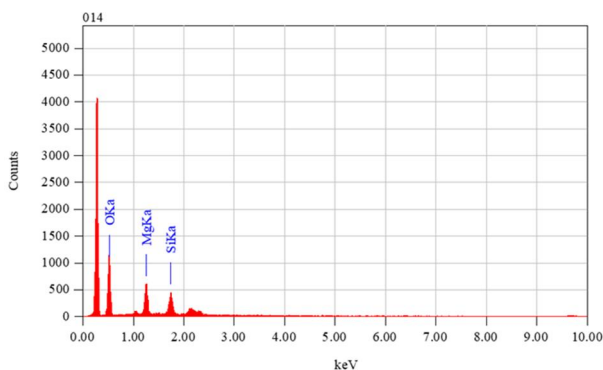
In de betonmolens met grond/asbest werd alleen in de betonmolen met zuur duidelijk afbraak van de asbestvezels waargenomen (Figuur 4). In de betonmolens met grond/asbest en schimmels, water en PDB is geen afbraak van asbest waargenomen (zie Figuur 5 als voorbeeld).

Op dit en andere tijdstippen heeft Eurofins ook geprobeerd de hoeveelheid asbest te kwantificeren, maar door het te kleine monstervolume was het niet mogelijk dit betrouwbaar te doen. Daarom is aan het einde van de proef een groter monster genomen en op asbestgehalte geanalyseerd.

In de monsters met asbestcement is te zien dat de asbestcement wel deels oploste, maar dat er nog steeds asbesthoudend asbestcement aanwezig was.



Figuur 4: SEM EDX analyse van materiaal uit betonmolen met grond/asbest/zuur (1). De afwezigheid van Mg duidt op de afbraak van asbest.



Figuur 5: SEM EDX analyse van materiaal uit betonmolen met grond/asbest/schimmels (3). De aanwezigheid van de Mg piek duidt erop dat de asbestvezels niet (volledig) zijn afgebroken.

3.3.2 Eindanalyse

Op 20 juni 2019 is een groot volume van het nog in de betonmolens aanwezige materiaal (ca 15 tot 18 kg) geanalyseerd op het asbestgehalte door Eurofins. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.

Een deel van de uitkomsten bevestigt de waarnemingen van de ionenanalyses en SEM-EDX analyses:

- In het mengsel met asbest/grond/zuren is al het asbest afgebroken;
- In de mengsels met asbest/grond/schimmels is veel minder asbest afgebroken.

Opvallend is het asbest/grond/water mengsel (molen 4). Hierin werd een grotere asbestafbraak gevonden dan in de mengsels met asbest/grond/schimmels, al was er aan het eind van de proef nog steeds asbest aanwezig. Deze waarneming is echter in tegenstelling met de eerder beschreven SEM-EDX metingen en ionenmetingen. Het verschil kan mogelijk verklaard worden door het feit dat de laatstgenoemde analyses op een eerder tijdstip gedaan zijn, toen de asbestafbraak mogelijk nog niet had plaatsgevonden. Een andere mogelijke verklaring is dat dit veroorzaakt is door de schimmelgroei die is waargenomen in de cementmolen met asbest, grond en water.

Tabel 4: Eindanalyse asbest voor betonmolens 1 (Asbest, grond, zuren), 2 en 3 (Asbest, grond, schimmels) en 4 (Asbest, grond, water (referentie)).

Monster code	Monster	Beton molen	Asbest	Totaal massa zee fracties	Massa aangeleverd	Droge massa	Gewogen conc	Conc
			(mg)	(kg)	(kg)	(kg)	(mg/kg ds)	(mg/kg droge massa)
6130321	Asbest, grond, zuren	1	17.3	13.1	15.4	13.3	0.1	1
6130322	Asbest, grond, schimmels	2	11720	14.8	18.6	15.0	28	781
6130323	Asbest, grond, schimmels	3	5656.2	14.8	17.9	15.3	13	370
6130324	Asbest, grond, water (referentie)	4	1261	14.8	16.6	15.0	3.1	84

4 Conclusies

Blootstelling van ca. 0,8 g chrysotiel/kg grond gedurende 261 dagen aan verschillende omstandigheden liet de volgende resultaten zien:

- Met oxaalzuur/citroenzuur (0,5 mol/l) werd alle asbest volledig afgebroken.
- Aanwezigheid van schimmels (*Verticillium* + *Aspergillus*) leidde nauwelijks tot asbestafbraak. In deze monsters werd geen sterke schimmelactiviteit waargenomen: mogelijk komt het ontbreken van asbestafbraak dan ook door lage schimmelactiviteit.
- In een van de controlemengsels (grond, asbest, water) werd er met microscopische analyse wel asbestafbraak waargenomen (ca 85% na 261), terwijl de op basis van ionanalyse berekende afbraak na 211 dagen zeer klein was.

Blootstelling van 0,06 kg/liter aan oxaal- + citroenzuur (0,5 mol/l elk) of water liet weliswaar afbraak van asbestcement zien, maar na 261 dagen was het grootste deel van asbestcement nog aanwezig.

We kunnen concluderen:

- Een mengsel van oxaalzuur en citroenzuur kan ook op praktijkschaal asbest in asbesthoudende grond effectief verwijderen.
- Op praktijkschaal is het niet gelukt de gewenste verwijdering van vrij asbest in grond door schimmels tot stand te brengen. Het is onzeker hoe dit komt, aangezien op labschaal wel aangetoond is dat schimmels asbest kunnen afbreken. Mogelijk is de oorzaak onvoldoende activiteit van de schimmels, of ongunstige omstandigheden voor de afbraak van het asbest door schimmels.
- Asbestcement wordt in een mengsel van oxaalzuur en citroenzuur niet voldoende afgebroken om een interessante optie te bieden voor asbestcementverwijdering.

5 Vervolg

Er zijn duidelijke verschillen gevonden voor asbestafbraak onder verschillende omstandigheden:

- asbest/grond met oxaal-/citroenzuur: volledige afbraak;
- asbest/grond met schimmels: nauwelijks afbraak;
- asbestcement met oxaal-/citroenzuur: nauwelijks afbraak.

Mogelijke opties van vervolgonderzoek zijn:

1. Optimalisering van asbestafbraak door oxaal-/citroenzuur;
2. Onderzoek naar de oorzaken voor het uitblijven van asbestafbraak door schimmels en mogelijkheden om dit wel te laten plaatsvinden.

1. Optimalisering van asbestafbraak door oxaal-/citroenzuur

Zowel in de laboratoriumproeven als in de veldpilot laat blootstelling aan oxaal- en citroenzuur een volledige afbraak van asbest zien. Deze methode lijkt bovendien robuust te zijn: het succes van de afbraak is niet afhankelijk van de moeilijk te beheersen activiteit van schimmels.

Praktische toepassing van zuren voor asbestverwijdering kan worden voorgesteld voor verschillende situaties. Een voorbeeld vormt *in situ* sanering van voormalige landbouwbodems die verontreinigd zijn met asbest vanuit verwerking van asbestdaken. Bij het omzetten van landbouwterrein naar bouw- of natuurterrein kan dit een optie zijn. De grond blijft dan op zijn plek, en er worden zuren gedoseerd, bijvoorbeeld door besproeien. Een ander voorbeeld waaraan gedacht kan worden is de behandeling van asbesthoudende grond *ex situ*, waarbij een keuze kan worden gemaakt tussen reiniging en stort. Het gaat hierbij om grote hoeveelheden (voorbeeld Noord-Nederland: 15.000 tot 20.000 ton per jaar). De storkosten zijn 70-80 Euro/ton, extractieve reiniging kost 35 Euro per ton.

Om in te schatten in hoeverre toevoeging van zuren een realistische optie is, hebben we een inschatting gemaakt van de kosten. We schatten op basis van 50 g/l oxaalzuur en 100 g/l citroenzuur de kosten van deze zuren in op ca 1,1 Euro voor behandeling van 100 kg asbesthoudende grond. Dit zijn echter alleen de materiaalkosten van het oxaal- en citroenzuur. De echte totale kosten zitten waarschijnlijk vooral in de behandeling.

Mogelijke vervolgvragen met betrekking tot toepassing van oxaal-/citroenzuur zijn:

- Zijn oxaal- en citroenzuur ook effectief bij lagere concentraties?

Er is in de huidige proeven gekozen voor een relatief hoge concentratie, die dan ook ruimschoots effectief lijkt. Nadeel van deze concentraties is de lage pH en mogelijk andere bijeffecten (zie volgende punt). Het verdient dus de aanbeveling om te onderzoeken of deze zuren ook bij lagere concentraties kunnen leiden tot significante asbestverwijdering. Dit leidt tot een vermindering van de kosten (al verwachten we dat deze vermindering gering zal zijn, aangezien we verwachten dat de materiaalkosten laag zijn ten opzichte van de overige kosten van de behandeling), en tot een vermindering van de mogelijke bijeffecten. Het is de verwachting dat afhankelijk van de concentratie de zuren een bepaalde tijd effectief zullen zijn. Vervolgens zullen de zuren vermoedelijk door biologische afbraak en neerslagen verdwijnen, en de pH herstellen. Het optimum van dosering, asbestafbraak, en bodemherstel zal voor verschillende bodems en omstandigheden moeten worden uitgezocht.

- Wat zijn de bijeffecten in de bodem?

Citroenzuur en oxaalzuur kunnen een aantal bijeffecten in de bodem hebben. We noemden al het effect op de pH. Daarnaast kunnen deze zuren ook effecten hebben op de ionen balans in de bodem: doordat deze zuren sterk een aantal ionen binden, worden de chemische evenwichten en beschikbaarheid van verschillende ionen in de bodem beïnvloed. Dit kan onder andere invloed hebben op het bodemleven en plantengroei. Ook kan de afbraak van deze organische verbindingen de zuurstofhuishouding in de bodem beïnvloeden.

- Hoe praktisch/realistisch is asbestverwijdering met zuren?

Naast de bovengenoemde concrete vragen m.b.t. toepassing van zuren, is het in algemenere zin ook relevant om uit te zoeken hoe? zuren toegepast kunnen worden. Voor welke typen met asbest verontreinigde bodem is deze oplossing een optie? Hoe kunnen de zuren het beste worden toegediend? Hoe lang moet de blootstelling duren? Moet er na de blootstelling nog een nabehandeling volgen?

2. Onderzoek naar de oorzaken voor het uitblijven van asbestafbraak door schimmels en mogelijkheden om dit wel te laten plaatsvinden.

In het gepresenteerde veldonderzoek is weinig asbestafbraak door schimmels waargenomen, terwijl uit laboratoriumonderzoek bekend was dat dit in theorie wel mogelijk is.

Het is hierbij belangrijk vast te stellen dat er weinig schimmelactiviteit is waargenomen. Mogelijk is het uitblijven van de asbestafbraak dan ook vooral veroorzaakt door het uitblijven van schimmelactiviteit. Tegelijkertijd kunnen we een aantal condities aanwijzen die niet optimaal zijn geweest voor schimmelgroei. Met name de afwisseling van bewegen/stilstaan, en het vochtgehalte kunnen ertoe geleid hebben dat er geen schimmelgroei plaatsvond. Het verdient dan ook aanbeveling opnieuw een blootstellingsproef van asbesthoudende grond uit te voeren waarin de omstandigheden voor schimmelgroei geoptimaliseerd worden.

Dankwoord

We willen de volgende mensen hartelijk danken:

- Robin Smit (Mineralz) voor het beschikbaar stellen van de pilotlocatie, het organiseren van de vergunning en het opzetten, onderhouden en ontmantelen van de pilot.
- Meine Plat, Bart Aerts en Anne de Haan (Antea Group) voor de monitoring en asbestbemonstering.
- Adam Hodi en Pascal Jagers (Eurofins) voor de asbest- en ionanalyses.
- Peter Tromp (TNO) voor hulp bij de keuze en preparatie van het asbest en inhoudelijk advies.
- Jan Dijksterhuis (Westerdijk Instituut) voor het verlenen van schimmels en sporen en inhoudelijke advies.

Bijlagen

1. Veldmetingen

1. Asbest, zuren

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toegevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	0.8	17	50	55	0	0	
17-10-2018	1.2	23	43	#N/A	0	0	
31-10-2018	1.6	16.2	34	#N/A		dik vloeibaar	
30-11-2018		16			1000 demi water		demiwater toegevoegd
29-1-2019	1.8	17	40				voor toevoegen extra vloeistof
29-1-2019	1.8	13.5	39				na toevoegen extra vloeistof
15-2-2019							
1-5-2019	1.9	15	20		1500 demi water		
20-6-2019							

2. Asbest, schimmels

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toe gevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	8.1	16	45		0	0	
17-10-2018	7.9	21	33		0	0	
31-10-2018	7.6	15	34		1500 demi water	vast	
30-11-2018		16			1000 demi water		PDB oplossing gedoseerd
29-1-2019	7.4	17	36		6000 PDB		voor toevoegen extra schimmels
29-1-2019	8	13	64	24			na toevoegen extra schimmels
15-2-2019							
1-5-2019	7.7	16	39		1000 demi water		
20-6-2019							

3. Asbest, schimmels

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toe gevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	8	16	45		0	0	
17-10-2018	8	21	41		0	0	
31-10-2018	8	16	32		1000 demi water	vast	
30-11-2018					1000 PDB		PDB gedoseerd
29-1-2019	7.4	18	38		4000 demi water		voor toevoegen extra schimmels
29-1-2019	6.8	13.5	45	35			na toevoegen extra schimmels
15-2-2019							
1-5-2019	7.4	16.2	29		1000 demi water		
20-6-2019							

4. Asbest, referentie water

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toe gevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	8.1	16	46	43	0	0	
17-10-2018	7.5	26	41	#N/A	0	0	
31-10-2018	7.6	16	34	#N/A	1000 demi water	vast	
30-11-2018		16			1000 demi water		demiwater gedoseerd
29-1-2019	7.5	18	31		2000 demi water		demiwater gedoseerd
29-1-2019	7.5	15.5	43	77			
15-2-2019							
1-5-2019	7.6	16.5	6.8		2000 demi water		
20-6-2019							

5. Asbest, referentie PDB

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toe gevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	7.4	16	50	#N/A	0	0	
17-10-2018	8.1	26	41	#N/A	0	0	
31-10-2018	7.9	23	40	#N/A		dik vloeibaar	
30-11-2018		16			1000 PDB		PDB gedoseerd
29-1-2019	7.7	18	8		2000 PDB		PDB gedoseerd
29-1-2019	7.3	15	34	75	1000 PDB		PDB gedoseerd
15-2-2019							
1-5-2019	7.6	16.5	5.5		2000 demi water		
20-6-2019							

6. Asbestcement, zuren

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toe gevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	0.6	17	#N/A	#N/A	0	0	
17-10-2018	0.5	22	#N/A	#N/A	0	0	
31-10-2018	0.5	16	#N/A	#N/A			
30-11-2018		16			1000 demi water		
29-1-2019	0.4	17					voor toevoegen vloeistof
29-1-2019	0.4	14.5					na toevoegen extra vloeistof
15-2-2019							
1-5-2019	0.7	16.2					
20-6-2019							







7. Asbestcement, referentie

Datum	pH	Temp (°C)	Water gehalte (%)	O2 (%)	Volume toegevoegd (mL)	Monster volume genomen (mL)	Opmerkingen
2-10-2018	10.5	16.5	#N/A	74	0	0	
17-10-2018	8.3	21	#N/A	80	0	0	
31-10-2018	8.2	15	#N/A	55			
30-11-2018		16			1000 demi water		demiwater toegevoegd
29-1-2019	7.8	16					voor toevoegen vloeistof
29-1-2019	8.1	14		100			na toevoegen vloeistof
15-2-2019							
1-5-2019	7.6	16.4		95			
20-6-2019							

2. Foto's mengsels in betonmolens

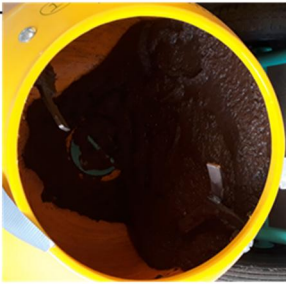




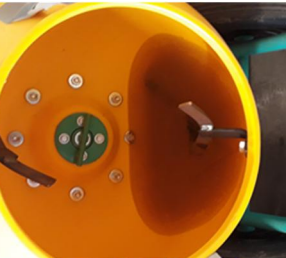
2 oktober





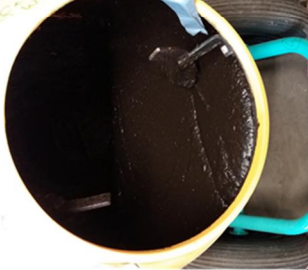


Grond, schimmels, geroerd. Voor toevoegen asbest.






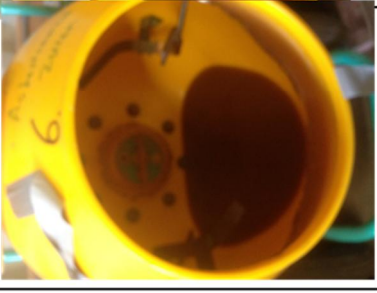
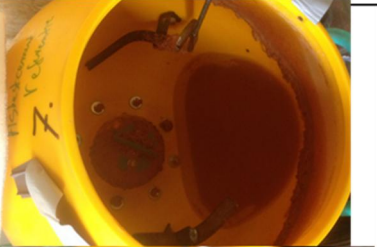
Asbest, zuren	1		
Asbest, schimmels	2		3
Asbest, referentie, water	4		
Asbest, referentie, PDB	5		
Asbest cement, zuren	6		
Asbest cement, referentie	7		








2 oktober





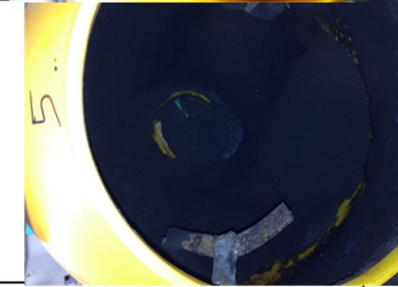

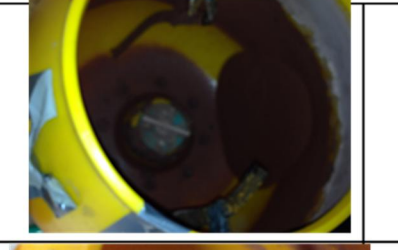
Na toevoegen asbest en roeren

Asbest, zuren	1		
Asbest, schimmels	2		
Asbest, referentie, water	4		
Asbest, referentie, PDB	5		
Asbest cement, zuren	6		
Asbest cement, referentie	7		

<p>Asbest, zuren</p> <p>1</p> 	<p>Asbest, schimmels</p> <p>2</p> 	<p>3</p> 	<p>Asbest, referentie, water</p> <p>4</p> 	<p>Asbest, referentie, PDB</p> <p>5</p> 	<p>Asbest cement, zuren</p> <p>6</p> 	<p>Asbest cement, referentie</p> <p>7</p> 
--	--	--	---	---	---	--

<p>Asbest, zuren</p>	<p>1</p>		
<p>Asbest, schimmels</p>	<p>2</p>		
<p>Asbest, referentie, water</p>	<p>4</p>		
<p>Asbest, referentie, PDB</p>	<p>5</p>		
<p>Asbest cement, zuren</p>	<p>6</p>		
<p>Asbest cement, referentie</p>	<p>7</p>		

<p>Asbest, zuren</p>	<p>1</p>		
<p>Asbest, schimmels</p>	<p>2</p>		
<p>Asbest, referentie, water</p>	<p>4</p>		
<p>Asbest, referentie, PDB</p>	<p>5</p>		
<p>Asbest cement, zuren</p>	<p>6</p>		
<p>Asbest cement, referentie</p>	<p>7</p>		

<p>Asbest, zuren</p>	<p>1</p>		
<p>Asbest, schimmels</p>	<p>2</p>		
<p>Asbest, referentie, water</p>	<p>4</p>		
<p>Asbest, referentie, PDB</p>	<p>5</p>		
<p>Asbest cement, zuren</p>	<p>6</p>		
<p>Asbest cement, referentie</p>	<p>7</p>		

3. SEM en fotografische analyse asbest

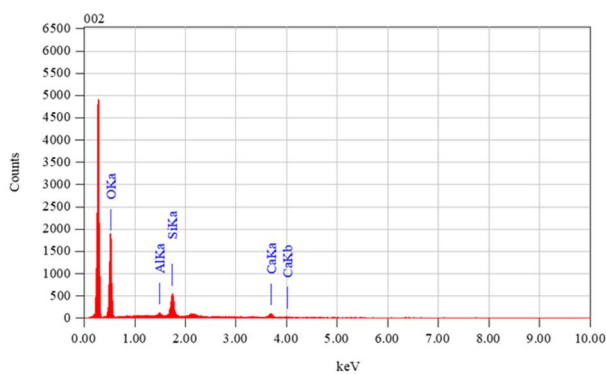
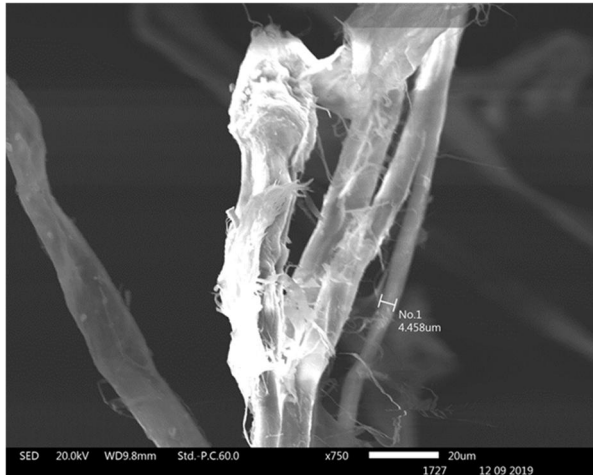
Januari 2019

Eurofins

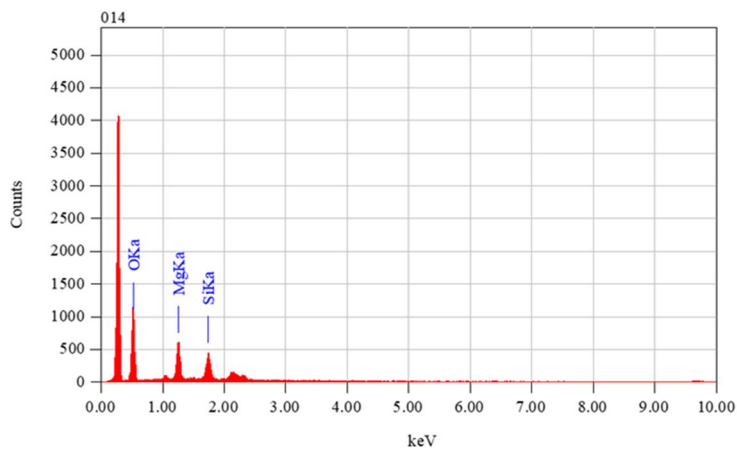
1. Grond, asbest, zuren

Veel koord aanwezig met dikke vezels aan de buitenkant. Morfologisch lijken de vezels niet op asbest.

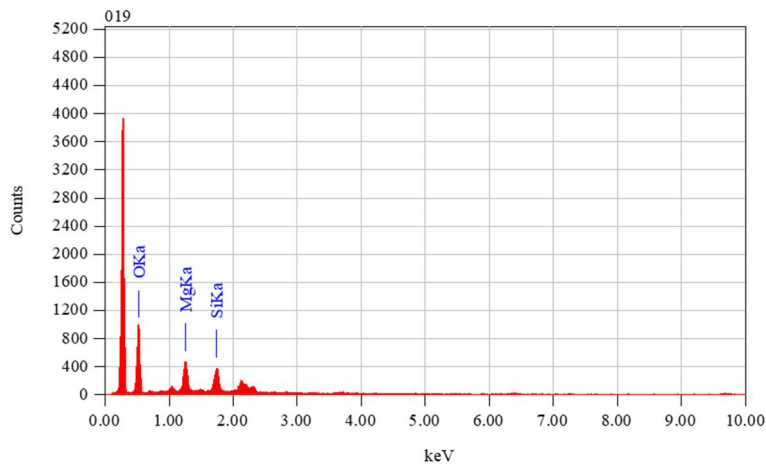
SEM-EDX analyse: geen Mg aanwezig, wel Si.



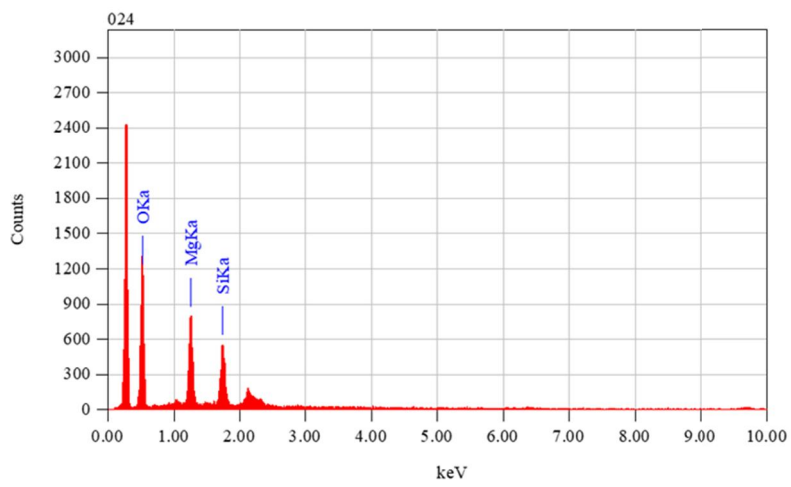
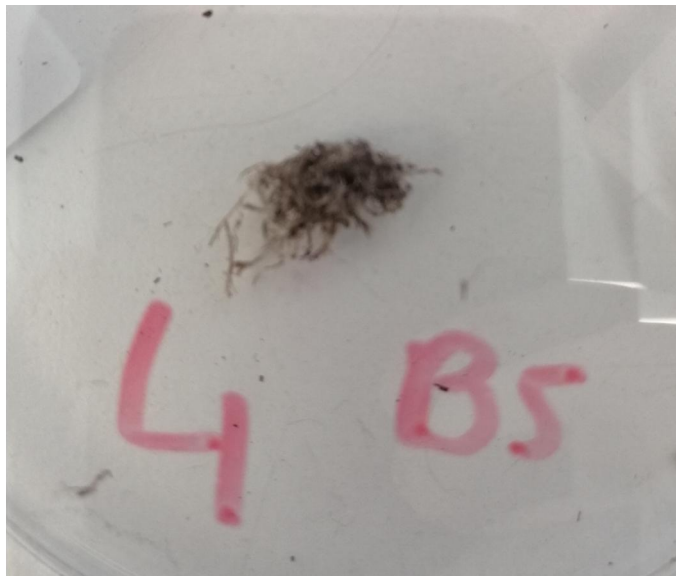
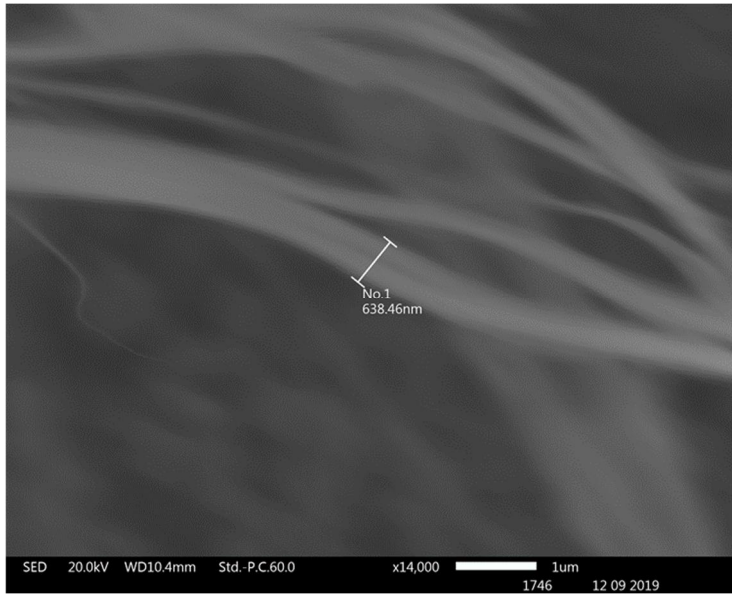
2. Grond, asbest, schimmels
Duidelijk asbestvezels zichtbaar



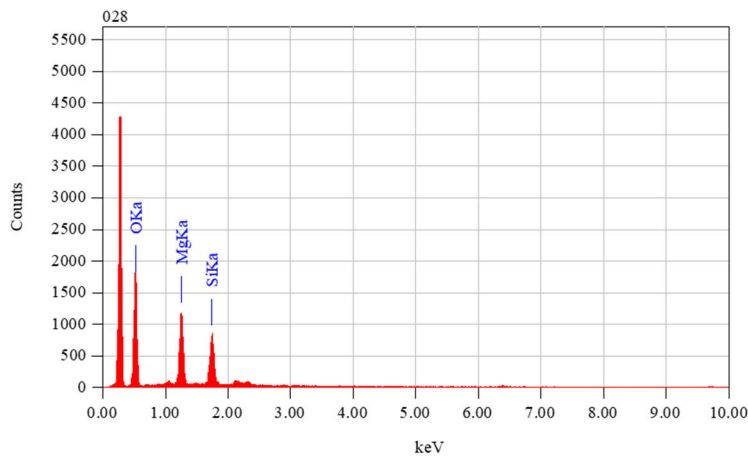
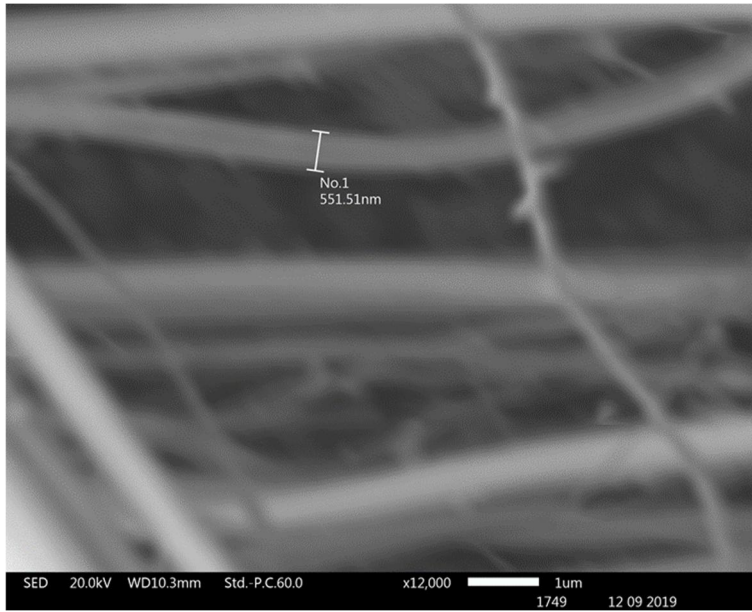
3. Grond, asbest, schimmels



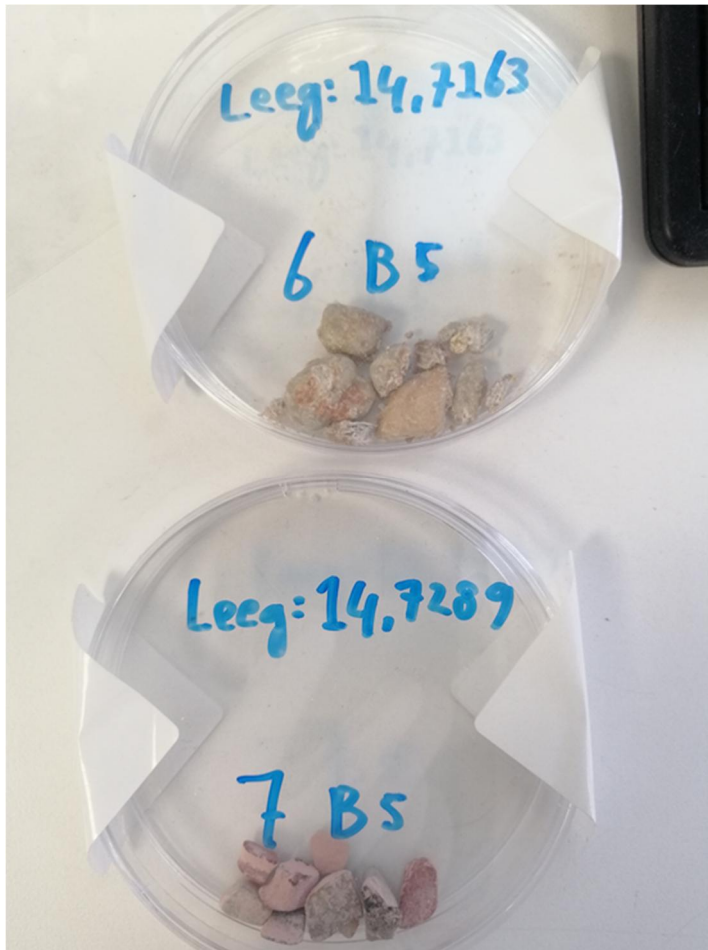
4. Referentie, water



5. Referentie, PDB



6 en 7: Asbestcement



Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

Deltares

www.deltares.nl