



KARAKTERISERING VAN MINERALE OLIE

Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Karakterisering van minerale olie

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Henny De Baets, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

45

4. *Wettelijk depot nummer*

D/2007/5024/61

5. *Aantal tabellen en figuren*

5 tabellen, 18 figuren

6. *Publicatiereeks*

Achtergronddocument bodemsanering

7. *Datum publicatie*

Juli 2007

8. *Trefwoorden*

Minerale olie - saneringstechnieken - risico-evaluatie

9. *Samenvatting*

Een karakteriseringsmethode voor minerale olie werd ontwikkeld (1) waarmee concentraties in bodem en grondwater kunnen worden getoetst aan humantoxicologisch onderbouwde normen, (2) die inzicht geeft in de toepasbaarheid van in-situ saneringstechnieken (uitspoelbaarheid, stripbaarheid en afbraak), en (3) die inzicht geeft in de mate van verspreiding van een olieverontreiniging in het grondwater.

In dit document wordt een globale beschrijving van de methode gegeven en worden gebruiksmogelijkheden geïllustreerd. Additioneel wordt enige informatie rond fingerprinting van minerale olie meegegeven.

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

Richard Lookman (VITO) - Johan Gemoets (VITO) - Gerben Van der Sterren (TTE) - Arne Alphenaar (TTE) - Patrick Ceulemans (OVAM) - Raf Engels (OVAM) - Griet Van Gestel (OVAM)

11. *Contactperso(n)en(en)*

Griet Van Gestel - Raf Engels - Patrick Ceulemans - Annelies Van Gucht

12. *Andere titels over dit onderwerp*

Humane risico-evaluatie voor minerale olie

Achtergronddocument bij de afleiding van bodemsaneringsnormen voor minerale olie

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

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

Inhoud

1	<u>MANAGEMENTSAMENVATTING</u>	6
1.1	<u>CONSORTIUM</u>	6
1.2	<u>DOELSTELLING</u>	6
1.3	<u>OPZET</u>	6
1.4	<u>RESULTATEN TPH-OLIEKARAKTERISATIEMETHODE</u>	7
1.5	<u>RESULTATEN TTE-OLIEKARAKTERISATIE</u>	8
1.6	<u>HET PROJECTRESULTAAT: DE NIEUWE OK-ANALYSE VOOR KARAKTERISERING VAN OLIE</u>	8
2	<u>ENGLISH SUMMARY</u>	10
2.1	<u>CONSORTIUM AND PROJECT AIM</u>	10
2.2	<u>METHODOLOGY</u>	10
2.3	<u>RESULTS TPH-OIL CHARACTERISATION METHOD</u>	11
2.4	<u>RESULTS TTE OIL CHARACTERISATION METHOD</u>	12
2.5	<u>PROJECT RESULT: THE NEW OK-ANALYSIS FOR CHARACTERISATION OF PETROLEUM HYDROCARBONS</u>	12
3	<u>MINERALE OLIE: ALGEMENE ACHTERGRONDEN EN BESCHRIJVING VAN DE NOODZAAK VAN EEN KARAKTERISATIEMETHODIEK</u>	13
3.1	<u>INLEIDING</u>	13
3.1.1	<i>Achtergrond</i>	13
3.1.2	<i>Onderzoek</i>	13
3.2	<u>OLIE: EEN COMPLEX MENGSEL</u>	13
3.3	<u>EIGENSCHAPPEN VAN EEN OLIEMENGSEL</u>	13
3.4	<u>OLIECOMPONENTEN EN STOFGROEPEN</u>	15
3.5	<u>OLIE IN BODEMS</u>	16
3.6	<u>BENADERING VAN DE PROBLEMATIEK ROND BODEMVERONTREINIGING MET OLIE</u>	17
3.7	<u>SANERING VAN OLIE-VERONTREINIGINGSKERNEN</u>	18
3.7.1	<i>Vervluchtiging</i>	18
3.7.2	<i>Oplossen in water</i>	18
3.7.3	<i>Afbraak en omzetting</i>	19
3.8	<u>BEHEERSEN</u>	20
4	<u>BESTAANDE OLIEKARAKTERISATIEMETHODEN</u>	21
4.1	<u>DE 'STANDAARD OLIE-GC ANALYSE'</u>	21
4.2	<u>DE TPHCWG METHODIEK</u>	21
4.3	<u>TTE-OLIEKARAKTERISATIE (NOBIS) METHODE</u>	22
4.4	<u>ONDERZOEKSOPZET EN -RESULTAAT</u>	22
5	<u>HET PROJECTRESULTAAT: DE NIEUWE OK-ANALYSE</u>	24
5.1	<u>OPZET OK-ANALYSE</u>	24
5.2	<u>OUTPUT VAN DE OK-ANALYSE</u>	26
5.2.1	<i>Indeling gericht op stofgroepen</i>	26
5.2.2	<i>Indeling gericht op bepaling humaan toxicologische risico's</i>	28
5.2.3	<i>Functionele indeling gericht op saneringsmogelijkheden</i>	28
5.2.4	<i>Indeling op componentniveau</i>	29
6	<u>ILLUSTRATIE VAN DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN DE OK-ANALYSE</u>	31
6.1	<u>INLEIDING</u>	31
6.2	<u>SAMENSTELLING</u>	31
6.3	<u>HUMANE RISICO'S</u>	32

6.4	<u>VERSPREIDING</u>	33
6.5	<u>GRONDWATERVERONTREINIGING</u>	34
6.6	<u>SANERINGSMOGELIJKHEDEN</u>	37
7	<u>CONCLUSIE</u>	44
	<u>APPENDIX: OUDERDOMBEPALING VAN DIESELVERONTREINIGINGEN</u>	45

Tabellen

<u>TABEL 1. PRINCIPES VAN OLIEKARAKTERISATIEMETHODEN TPH EN TTE-OLIEKARAKTERISATIE</u>	7
<u>TABLE 2. PRINCIPLES OF TPH EN TTE-OIL CHARACTERISATION METHODS</u>	11
<u>TABEL 3. ILLUSTRATIE VAN HET VERSCHIL IN EIGENSCHAPPEN TUSSEN DE COMPONENTEN IN MINERALE OLIE (REF.: SRC PHYS PROP DATABASE EN EPISUITE)</u>	14
<u>TABEL 4. PROCENTUELE SAMENSTELLING VAN DE ALIFATISCHE EN AROMATISCHE FRACTIE VAN DE ONDERZOCHE STOOKOLIE. DE INDELING SLUIT AAN BIJ DE RECENTE ONTWIKKELINGEN M.B.T. DE BEPALING VAN HUMAAN TOXICOLOGISCH RISICO</u>	28
<u>TABEL 5. PERCENTAGES BEREKEND UIT SANERINGSMATRICES UIT FIGUUR 16</u>	39

Figuren

<u>FIGUUR 1. ILLUSTRATIE VAN DE IMPLICATIE VAN DE WET VAN RAOULT VOOR EEN HYPOTHETISCH OLIEMENGSSEL BESTAANDE UIT TOLUEEN, XYLEEN EN HEXAAN, AANWEZIG IN EEN BODEMMATRIX</u>	15
<u>FIGUUR 2. SCHEMATISCHE ILLUSTRATIE VAN DE BEGRIPPEN BRON, PLUIM EN BODEMLUCHTVERONTREINIGING BIJ EEN BODEMVERONTREINIGING MET MINERALE OLIE</u>	16
<u>FIGUUR 3. ILLUSTRATIE VAN DE VERANDERENDE SAMENSTELLING VAN DIESEL IN GROND EN OPGELOST IN HET GRONDWATER ALS GEVOLG VAN EN PUMP & TREAT SANERING</u>	19
<u>FIGUUR 4. ILLUSTRATIE VAN VERANDERINGEN IN SAMENSTELLING VAN DIESEL IN GROND EN OPGELOST IN HET GRONDWATER ALS GEVOLG VAN BIOLOGISCHE AFBRAAK</u>	20
<u>FIGUUR 5. SCHEMATISCHE OPZET VAN DE OK- ANALYSE</u>	25
<u>FIGUUR 6. "STANDAARD" STOFGROEPINDELING VAN DE OK-ANALYSE</u>	26
<u>FIGUUR 7. VOORBEELD VAN EEN KARAKTERISATIE VAN EEN DIESELVERONTREINIGING MET DE OK-ANALYSE</u>	27
<u>FIGUUR 8. DE SANERINGSMATERIX VOOR BEOORDELING VAN DE FUNCTIONELE MOGELIJKHEDEN VOOR IN-SITU TECHNIEKEN</u>	29
<u>FIGUUR 9. IDENTIFICATIE VAN INDIVIDUELE STOFFEN MET DE OK-ANALYSE (VOORBEELD: "THERMODIESEL")</u>	30
<u>FIGUUR 10. SAMENSTELLING OLIE NAAR C10-C40 (MINERALE OLIE), BTEX EN OVERIGE STOFFEN KLEINER DAN C10</u>	31
<u>FIGUUR 11. DE INDELING NAAR STOFGROEPEN GEEFT DUIDELIJK INZICHT IN DE SAMENSTELLING VAN DE VERSCHILLENDE ONDERZOCHE BRANDSTOFFEN</u>	32
<u>FIGUUR 12. SAMENSTELLING IN ALIFATISCHE (AL) EN AROMATISCHE FRACTIES (AR) NAAR DE TPH SYSTEMATIEK</u>	33
<u>FIGUUR 13. SAMENSTELLING VAN DE GRONDWATERPLUIM(BOVEN) AFKOMSTIG VAN VERSCHILLENDE TYPESONDERZOCHE OLIËN (ONDER)</u>	35
<u>FIGUUR 14. MET DE OK VOORSPELDE SAMENSTELLING VAN DE GRONDWATERVERONTREINIGING OP EEN STROOMLIJN</u>	37
<u>FIGUUR 15. DE SANERINGSMATRIX GEEFT IN ÉÉN OOGOPSLAG EEN INDRUK VAN DE FUNCTIONELE MOGELIJKHEDEN VOOR IN-SITU TECHNIEKEN</u>	38

<u>FIGUUR 16. SANERINGSMATRICES ONDERZOCHE MONSTERS</u>	40
<u>FIGUUR 17. VERANDERING IN SAMENSTELLING IN OLIE (BOVEN) EN GRONDWATER (ONDER) ALS GEVOLG VAN VERVLUCHTIGING (PERSLUCHTINJECTIE, BODEMLUCHTEXTRACTIE)</u>	41
<u>FIGUUR 18. VERANDERINGEN IN SAMENSTELLING OLIE EN GRONDWATER ALS GEVOLG VAN DOORSPOELEN MET GRONDWATER</u>	42

1 Managementsamenvatting

Jaarlijks worden in Vlaanderen en Nederland vele duizenden met olie verontreinigde terreinen onderzocht. Toch blijkt de kennis van olieverontreiniging vaak onvoldoende om het gedrag van olie goed te voorspellen. Saneringen verlopen vaak (veel) langzamer dan verwacht, saneringsdoelstellingen worden niet gehaald en grondwaterzuiveringen blijken minder effectief dan voorspeld. Ook het voorspellen van de risico's van een olieverontreiniging blijkt niet evident. Deze 'knelpunten' hangen in belangrijke mate samen met het ontbreken van een goede analysemethode, waardoor het tot voor kort niet mogelijk was de juiste informatie over olieverontreiniging te verkrijgen. Dit vormde de aanleiding voor de ontwikkeling van de OK (oliekarakterisatie) analyse, waarmee de voor sanering en risico-evaluatie relevante gegevens voor een olieverontreiniging kunnen worden bepaald.

1.1 Consortium

Voorliggend rapport is een eindverslag van de onderzoeksresultaten van het Nederlands-Vlaams project "**karacterisering van olie**", met consortiumleden TTE en Vito onder auspiciën van OVAM, Senter, BPF (Belgische Petroleum Federatie), Dura Vermeer, Shell Global Solutions, Shell Nederland Raffinaderij, Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Gemeentelijk Havenbedrijf Amsterdam, Gemeentewerken Rotterdam, Provincie Overijssel, Fugro en Haskoning België.

1.2 Doelstelling

Het project beoogde een karakteriseringsmethode voor olie te ontwikkelen en te protocolleren die:

- gebruikt kan worden voor het toetsen van gehalten in grond en concentraties in grondwater aan humaan-toxicologisch gerelateerde normen;
- inzicht geeft in de potentiële toepasbaarheid van in-situ-saneringstechnieken, n.l. de uitspoelbaarheid, stripbaarheid en afbraak;
- inzicht geeft in de mate van verspreiding van een olieverontreiniging met het grondwater (de retardatie van uitlogbare oliecomponenten).

1.3 Opzet

Het onderzoek richtte zich enerzijds op *verificatie en optimalisatie van twee oliekaracterisatiemethoden*, n.l. de in de USA uitgewerkte methode van TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group) en een binnen NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biologische In-situ Sanering)-kader ontwikkelde methodiek. De principes achter beide methoden zijn hieronder kort samengevat.

Tabel 1. Principes van oliekaracterisatiemethoden TPH en TTE-oliekaracterisatie.

	TPH (TPHCWG)	TTE-oliekaracterisatie (Nobis)
Theoretische basis	Koppeling van toxiciteitsgegevens aan oliefracties	Wet van Raoult
Chemische analyse	Scheiding in aromatisch en alifatisch deel (silica) en GC-analyse van beide fracties	Kolomexperiment waarbij een verontreinigd grondmonster in contact wordt gebracht met water; vervolgens gebeurt een koppeling van de GC-analyses van zowel grond- als waterfase
Toepassing	Beoordeling risico's voor de mens	Beoordeling saneringsmogelijkheden Beoordeling verspreidingsrisico

Ook aan de bruikbaarheid van de karakterisering voor ecotoxicologische risicobeoordeling en ecotoxicologisch onderzoek werd aandacht besteed.

Het project is gestart in januari 2002. Een groot aantal olieproducten en met olie verontreinigde grondstalen werd onderworpen aan de twee genoemde oliekaracterisatiemethoden. Daarnaast werd ter referentie GC/MS (gaschromatografie/massaspectrometrie) in 'full-scan modus' gebruikt als derde oliekaracterisatiemethodiek. Eén referentiestaal werd tevens onderzocht met NMR (nucleaire magnetische resonantie) spectroscopie.

De resultaten van het volledige onderzoek kunnen als volgt worden samengevat.

1.4 Resultaten TPH-oliekaracterisatiemethode

- Door Vito is een modificatie op het originele protocol doorgevoerd om de methode geschikt te maken voor zowel vluchtige als minder vluchtige olietypes. Uit de uitgevoerde experimenten blijkt dat de TPH methode goed reproduceerbaar is.
- De scheiding van aromaten en alifaten op silica is globaal gesproken goed. Enkele stoffen met gemengd alifatisch-aromatisch gedrag worden echter onvoldoende gescheiden. Bij sommige monsters kan het verlies aan olie door de fractionering oplopen tot 20% van het oorspronkelijke gehalte. Deze componenten worden dus niet ingedeeld als alifaat of aromaat.
- De TPH methode is geschikt voor het opstellen van bodemsaneringsnormen. Er wordt onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet carcinogene effecten. Om de carcinogene effecten te evalueren worden benzeen en de carcinogene PAK afzonderlijk gekwantificeerd. De niet-carcinogene effecten worden geëvalueerd aan de hand van de verschillende TPH-fracties.
- Er werden binnen voorliggend project enkele modificaties aangebracht in het oorspronkelijke TPH-protocol. Aangezien voor de aromatische fracties EC_{>5-}

EC₇ en EC_{>7}-EC₈ de toxicologische en fysicochemische parameters gebaseerd zijn op respectievelijk benzeen (EC = 6,5) en toluen (EC = 7,5) is het voldoende deze stoffen enkel individueel te evalueren. Bovendien werd rekening gehouden met de opmerking van RIVM, nl. dat wegens het geringe aantal gegevens voor de alifatische fractie EC_{>5}-EC₆ de RfD-waarde werd teruggebracht van 5 naar 2 mg/kg/dag voor deze fractie.

- Het blijft nodig om individuele indicatorstoffen met specifieke werkingsmechanismen, afzonderlijk te analyseren en te normeren.

1.5 Resultaten TTE-oliekarakterisatie

- Vastgesteld werd dat werkelijke evenwichten tussen de waterfase en de oliephase kunnen worden bereikt (de Wet van Raoult is toepasbaar).
- Een eventuele verstoring van het evenwicht door aan zwevende deeltjes geassocieerde olie kan vermeden worden door gebruik te maken van een elektrolytoplossing (3-5 mM CaCl₂).
- De extractie- en analysemethodieken met inbegrip van keuze van optimale GC-apparatuur werden op punt gesteld;
- Bij herhaling van de experimenten werd voldoende reproduceerbaarheid vastgesteld voor de stofgroepindeling alsook voor de berekende waarden voor gemiddelde oplosbaarheid, Kow en dampdruk per stofgroep en voorspelling van biologische afbreekbaarheid;
- Het oorspronkelijke TTE-oliekarakterisatieprotocol bleek vooral geschikt voor de inschatting van de verspreiding en de fysische saneerbaarheid van olieverontreinigingen: stripbaarheid en uitloogbaarheid.
- Het oorspronkelijke TTE-oliekarakterisatie-protocol levert voor middelzware olieproducten (diesels en stookoliën) een foutieve stofgroepindeling: er treedt een sterke overschatting op van het aandeel aromaten. De hoofdoorzaak hiervoor ligt in een incorrecte koppeling van pieken tussen het GC van de bodem enerzijds en het GC van de waterfase anderzijds.
- Een voorscheiding in aromatische en alifatische groepen (conform TPH methodiek) kon de geschetste knelpunten in de TTE-oliekarakterisatie wegnemen.

1.6 Het projectresultaat: de nieuwe OK-analyse voor karakterisering van olie

- *De nieuwe OK-analyse integreert de TPH en TTE-oliekarakterisatiemethoden.* De TTE-oliekarakterisatiemethodiek is, op basis van hoger geformuleerde vaststellingen, aangepast om tot een verbetering te komen van de stofgroepindeling. In essentie is dit gebeurd door het oorspronkelijke TTE-protocol uit te breiden met een bijkomende aromaten/alifatenfractionering van de olie in het grondstaal. De reeds bestaande TPH-risico-afleiding is dus eveneens geïntegreerd en kan worden gebruikt.
- De nieuwe OK-analyse is op het einde van het project nog getest op een reeds uitgebreid bestudeerde thermodiesel en op twee reële veldmonsters. Hieruit volgt dat de nieuwe methodiek:
 - A. een correcte stofgroepindeling (reproduceerbaar en nauwkeurig) genereert
 - B. correcte stoffeigenschappen (reproduceerbaar en nauwkeurig) genereert
 - C. een integrale beoordeling voor humane risico's, verspreidingsrisico's en in-situ saneerbaarheid (wateroplosbaarheid, vluchtigheid, biologische afbreekbaarheid) van olieverontreinigingen mogelijk maakt.

Voorliggend rapport is het **eindgebruikersrapport**, waarin eerst een eerder algemene beschrijving van de problematiek wordt gegeven. Dit is noodzakelijk om de verdere gedachtengang achter de noodzaak voor een oliekaracterisatiemethodiek in te leiden. Het eindresultaat van het project - de nieuwe OK-analyse – is hierop geënt. Het eindgebruikersrapport beschrijft daarna de vertrekbasis van het onderzoek: de bestaande oliekaracterisatiemethoden (TTE en TPH methoden). Het rapport wordt besloten met een globale beschrijving en illustratie van de gebruiksmogelijkheden van de nieuwe OK analyse.

Het **volledige rapport van het onderzoek** (Vito - Rapport 2004/MPT/R/196 – oktober 2004) heeft een beperkte oplage en bevat naast de informatie opgenomen in voorliggend eindgebruikersrapport, een chronologisch overzicht van alle uitgevoerde experimenten en de resultaten daarvan.

2 English summary

Each year many locations polluted with petroleum hydrocarbons are being investigated in the context of soil remediation projects. However, knowledge of the behaviour of petroleum hydrocarbons ('oil') in soils still is poor. Regularly, in-situ soil remediations turn out to require (much) more time to accomplish, remediation target values are not met and/or groundwater purification units turn out to be less efficient than expected. Also a reliable prediction of risks of a petroleum hydrocarbon soil pollution is not obvious. These 'bottle necks' are primarily a consequence of lack of an adequate method of analysis, which prevents access to the 'right' and over-all information about the oil pollution. This conclusion formed the basis for the development of the currently presented OK (Oil Characterisation) analysis, allowing to determine all aspects about the oil relevant for remediation and risk-assessment.

2.1 Consortium and project aim

This report describes the results of research performed by the Dutch-Flemish project "characterisation of oil", with research partners TTE (The Three Engineers) and Vito (Flemish Institute for Technological Research). The project was financed by OVAM (Public Waste Agency of Flanders), Senter, Belgian Petroleum Federation, Dura Vermeer, Shell Global Solutions, Shell Refineries The Netherlands, Port of Rotterdam, Port of Amsterdam, Gemeentewerken Rotterdam, Province of Overijssel, Fugro en Royal Haskoning Belgium. Purpose of the project was to develop an oil characterisation method that:

- Can be used to evaluate oil content in soil and groundwater samples to human-toxicological significant values;
- Allows to predict the applicability of in-situ soil remediation techniques i.e. volatility, solubility and (microbial) degradability;
- Can predict the mobility of the water soluble oil components in the oil phase.

2.2 Methodology

The research was aimed at (i) *verification and optimisation of two existing oil characterisation methods*, i.e. the TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group) developed in the USA and a method developed within the framework of NOBIS (Dutch Research Programme Biological In-situ Remediation). The principles of both methods are summarized in table 1.

Table 2. Principles of TPH en TTE-oil characterisation methods.

	TPH (TPHCWG)	TTE-oil characterisation (Nobis)
Theoretical basis	Coupling of toxicity data to oil fractions	Raoult's Law
Chemical analysis	Separation into an aromatic and aliphatic part on silica and GC-analysis of both fractions	Column recirculation experiment in which an oil polluted soil sample is contacted with water; then GC-spectra of the oil extracted from the soil and water phase are combined to yield oil compositions in terms of 'oil compound groups'
Applicability	Evaluation of human risks	Evaluation of remediation possibilities Evaluation of oil mobility in groundwater plume

The project started in January 2002. A large number of oil products and oil polluted soil samples were analysed by both oil characterisation methods. GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) in 'full-scan mode' was used as a reference method and one oil sample has also been studied by NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy. Results can be summarised as follows:

2.3 Results TPH-oil characterisation method

- The method was modified by Vito to make it applicable for volatile as well as less-volatile oil types. The method was well reproducible;
- Separation of aromatics and aliphatics can relatively well be established using a silica column. Some compounds with mixed aliphatic-aromatic behaviour (such as benzene rings with large aliphatic substituents) are however inadequately separated. Some more polar compounds in oil can also be adsorbed by the silica and are as such 'lost';
- The TPH method is suitable to be used to define soil remediation values. Carcinogenic and non-carcinogenic effects are separately assessed: carcinogenic effects are evaluated by quantification of individual compounds: benzene and 16 EPA PAH. Non-carcinogenic effects are evaluated by means of the different TPH-fractions quantified;
- For the aromatic fractions EC_{>5}-EC₇ and EC_{>7}-EC₈ the toxicological and physico-chemical parameters are based upon, respectively, benzene (EC = 6,5) and toluene (EC = 7,5) only. It is therefore sufficient to evaluate these compounds separately instead of these 'EC-classes'. Due to the small number of available data for the aliphatic fraction EC_{>5}-EC₆, Vito proposes to use an RfD-value of 2 instead of 5 mg/kg/day;
- It remains important to separately evaluate indicator compounds with specific toxicity mechanisms.

2.4 Results TTE oil characterisation method

- 'real' equilibrium between water phase and oil phase (NAPL) can be established using the column recirculation experimental set-up; we conclude that Raoult's Law is valid;
- Suspension of soil particles or colloids, with associated oil, must be avoided during the recirculation experiment. The use of an electrolyte solution (3 to 5 mM CaCl₂) helps prevent such turbidity problems;
- The extraction and analysis methods, including GC-set-up, were optimised;
- The TTE oil characterisation experiments were sufficiently reproducible (compound classification and corresponding calculated values for average solubility, K_{ow} and vapor pressure and prediction of biological degradability);
- The original TTE oil characterisation protocol turned out to be able to predict the physical behaviour of oil pollution with respect to soil remediation: volatility and solubility.
- The original TTE oil characterisation protocol however turned out to incorrectly characterise middle distillates: diesels and heating oils: the relative proportion of aromatics in the oil is largely overestimated. This is a result of an incorrect coupling of GC-peaks in the chromatogram of the oil phase extracted from the soil and the water phase from the recirculation experiment. This is due to overlapping peaks or insufficient resolution of oil compounds in the oil phase extracted from the soil.

2.5 Project result: the new OK-analysis for characterisation of petroleum hydrocarbons

Introducing an extra separation step (into an aromatic and aliphatic part using the silica column as in the TPH method) into the TTE-method allows for a correct classification into compound groups and prevents overestimation of the aromatic portion. The new method was named 'OK-analysis' (OK is short for 'oliekarakterisatie' which is Dutch for Oil Characterisation). It basically *integrates the TPH and TTE methods into one new technique*. The existing TPH-risk-evaluation method has thus also been integrated into the new method.

The OK-analysis has been tested on the already extensively studied 'thermodiesel' as well as on two real oil polluted field samples. The new method yields a reliable compound group classification which allows to predict human risks, oil mobility and in-situ remediation potential (water solubility, volatility, degradability).

3 Minerale olie: algemene achtergronden en beschrijving van de noodzaak van een karakterisatiemethodiek

3.1 Inleiding

3.1.1 Achtergrond

Jaarlijks worden in Vlaanderen en Nederland vele duizenden met olie verontreinigde terreinen onderzocht. Vele honderden daarvan worden daadwerkelijk gesaneerd. Toch blijkt de kennis van olieverontreiniging vaak onvoldoende om het gedrag van olie goed te voorspellen. Saneringen verlopen (veel) langzamer dan verwacht, saneringsdoelstellingen worden niet gehaald en grondwaterzuiveringen blijken minder effectief dan voorspeld. Minder direct zichtbaar maar net zo ingrijpend zijn de problemen bij het juist voorspellen van de risico's van een olieverontreiniging. Zowel in Vlaanderen als in Nederland bestaan bodemsaneringsnormen voor olie: grenswaarden voor het oliegehalte in de bodem of het grondwater waarmee de ernst van de olieverontreiniging wordt beoordeeld. Deze normen zijn direct of indirect gerelateerd aan de risico's van de olie. De genoemde 'knelpunten' hangen in belangrijke mate samen met het ontbreken van een goede analysemethode. Het was tot voor kort eenvoudigweg niet mogelijk de juiste informatie over olieverontreiniging te verkrijgen.

3.1.2 Onderzoek

Het bovenstaande vormde de aanleiding voor een onderzoek naar *verificatie en optimalisatie van twee oliekaracterisatiemethoden* (de in de USA uitgewerkte methode van TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group) en een binnen NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biologische In-situ Sanering)-kader ontwikkelde "Oliekaracterisatie").

De ontwikkeling van de OK-analyse vormt het uiteindelijke resultaat van het onderzoek. Deze methode combineert de voordelen van beide methodes.

3.2 Olie: een complex mengsel

Minerale olie is een complex mengsel van duizenden verschillende individuele verbindingen. In de praktijk wordt deze complexiteit genegeerd en worden vaak eenduidige eigenschappen toegekend aan "benzine", "diesel" of "teer". Ook bij de analyse wordt olie sterk vereenvoudigd, tot: BTEX, MO en/of PAK.

3.3 Eigenschappen van een oliemengsel

De eigenschappen van 'de olie' in haar geheel worden bepaald door de eigenschappen van alle individuele componenten. Die verschillende componenten kunnen wat betreft eigenschappen sterk van elkaar verschillen (tabel 3). Voor bodemsanering zijn vooral de fysische parameters (vluchtigheid, oplosbaarheid, log Kow (als maat voor adsorptie van oliecomponenten in de bodem)) en de biologische parameters (toxiciteit, afbreekbaarheid) van een olie belangrijk.

Tabel 3. Illustratie van het verschil in eigenschappen tussen de componenten in minerale olie (ref.: **SRC Phys Prop Database en EPISUITE**)

Stof	Formule	Kookpunt (C)	Wateroplosbaarheid (µg/l)	Log Kow	Aërobe afbreekbaarheid
Xyleen	C8H10	138	162.000	3,15	Goed
Naftaleen	C10H8	218	110.000	3,30	Goed
Chryseen	C18H12	448	410	5,81	Slecht
Decaan	C10H22	174	5,2	5,01	Goed
pentadecaan	C15H32	271	0,0076	7,71	Matig

Ook de gehalten (massafracties) van de individuele componenten in de olie zijn van invloed op de eigenschappen van de olie. Dit wordt bepaald door de *wet van Raoult* die stelt dat *de evenwichtsconcentratie van een oliecomponent in (grond)water afhankelijk is van het aandeel van die component in de pure olie en van de wateroplosbaarheid van de pure component* (zie kader wet van Raoult).

De consequentie is dat de samenstelling van olie verandert als deze langdurig in contact staat met (grond)water: in eerste instantie gaan vooral de goed wateroplosbare componenten in oplossing en neemt het aandeel van deze componenten in de olie dus af. Omdat een kleiner aandeel in de olie volgens de wet van Raoult leidt tot een lagere evenwichtsconcentratie in het water worden dezelfde goed oplosbare componenten na verloop van tijd minder en minder snel uitgespoeld. De concentratie van de slecht wateroplosbare componenten in het grondwater neemt echter na verloop van tijd toe, wegens hun toenemende massafractie in de olie! Dit is geïllustreerd in figuur 1 voor een hypothetisch oliemengsel bestaande uit toluen, xyleen en hexaan.

*Minerale olie is een complex mengsel van verschillende stoffen. Het gedrag van olie in het milieu wordt bepaald door mengselgedrag. Dit wordt beschreven door de **wet van Raoult**:*

$$M * S_w = C_w$$

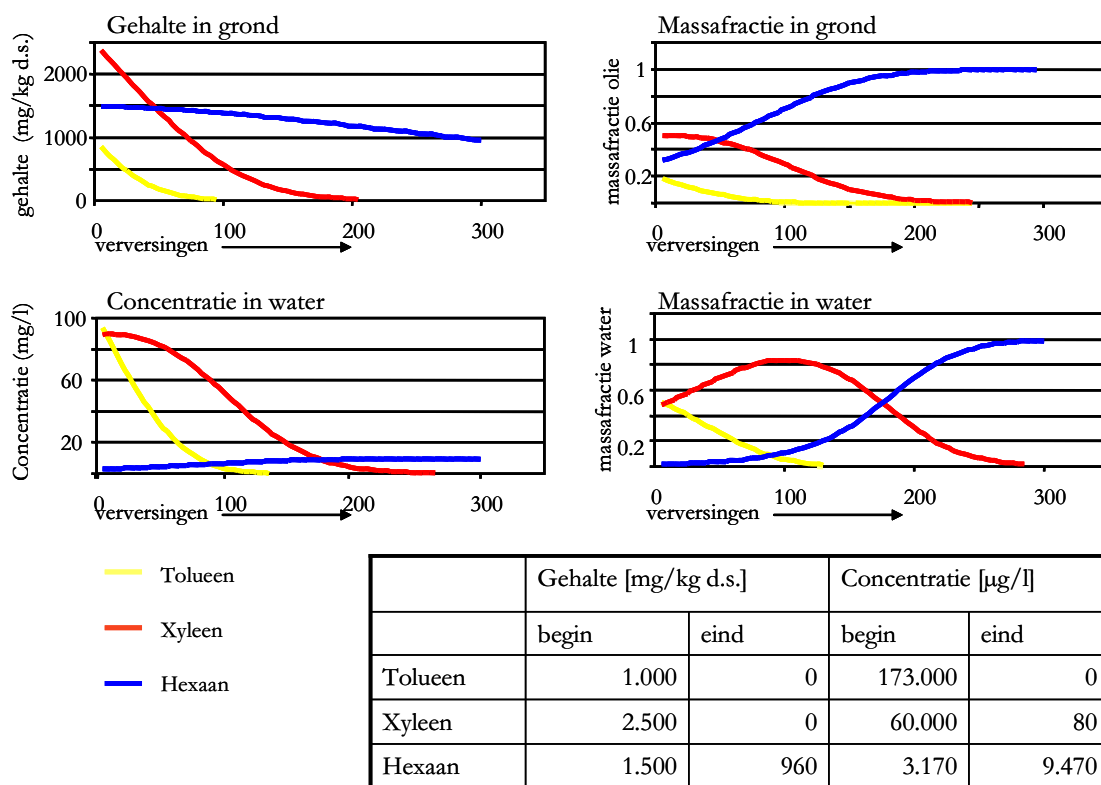
M = massafractie van een component in het oliemengsel

S_w = Wateroplosbaarheid van de betreffende component in pure vorm

C_w = Concentratie van de component in water bijevenwicht met het oliemengsel

De concentratie van een component in (grond)water wordt bepaald door de maximale oplosbaarheid van die component vermenigvuldigd met de fractie van die component in het pure product.

Illustratie mengselgedrag in een drie componenten systeem. Olie verontreinigde grond spoelen met water



Figuur 1. Illustratie van de implicatie van de Wet van Raoult voor een hypothetisch oliemengsel bestaande uit toluene, xyleen en hexaan, aanwezig in een bodemmatrix. Op de x-as staat het aantal maal doorspoelen van de bodemmatrix met water. Toluene is de best wateroplosbare component, hexaan de slechtst wateroplosbare. Naarmate toluene en xyleen verdwijnen uit het oliemengsel (door uitspoeling), stijgt de massafractie van hexaan in het in de bodemmatrix achterblijvende oliemengsel. Daardoor stijgt de evenwichtsconcentratie van hexaan in de waterfase op termijn, zoals beschreven door de wet van Raoult.

3.4 Oliecomponenten en stofgroepen

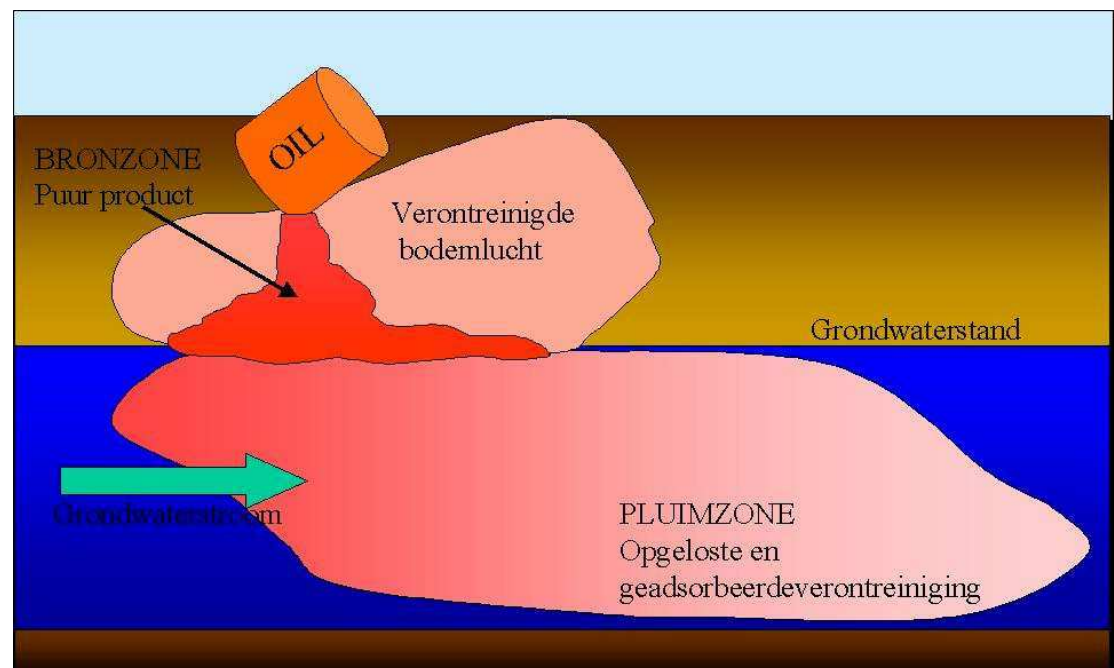
Om het gedrag van olie in de bodem exact te kunnen voorspellen is het nodig de fysisch/chemische eigenschappen van *alle individuele componenten* te kennen. Voor de biologische relevante eigenschappen (afbraak, toxiciteit) is vooral een indeling in stofgroepen met een vergelijkbare toxiciteit of afbreekbaarheid (monoaromaten, vluchtige alifaten, 2-ring PAK's, +4-ring PAK's, NSO verbindingen etc.) van belang. De biologische eigenschappen van de olie in haar geheel kan dan worden bepaald aan de hand van het aandeel van de verschillende stofgroepen in de olie.

3.5 Olie in bodems

Als olie in de bodem terechtkomt, verplaatst deze zich onder invloed van de zwaartekracht door de onverzadigde zone. Een deel van de olie blijft daar hangen. De maximale hoeveelheid olie die wordt vastgehouden, de z.g. olieretentiecapaciteit, is afhankelijk van het bodemtype en de oliesoort en bedraagt gemiddeld 5.000 à 10.000 mg/kg d.s. Als de hoeveelheid olie in de bodem groter is dan de retentiecapaciteit van de onverzadigde zone bereikt de olie de grondwaterspiegel en ontstaat een “drijf laag” van olie op het grondwater.

Op moleculair niveau treedt uitwisseling op van oliecomponenten tussen de verschillende bodemfasen. Vooral de beter oplosbare componenten in de oliefase gaan in oplossing en verspreiden zich met het grondwater, de meer vluchtige componenten verspreiden zich met de bodemlucht. Vanuit de water – of luchtfase treedt sorptie op aan de vaste fase van de bodem. Het sorptieproces is reversibel: als de samenstelling van de oliefase verandert (zie kader wet van Raoult) en de concentraties in water of lucht afnemen keert het sorptieproces om en stelt zich een nieuw evenwicht in.

Bij het omschrijven van een bodemverontreiniging wordt onderscheid gemaakt tussen een bronzone, een pluimzone en in verontreinigde bodemlucht (figuur 2 en kader “verontreinigde zones”).



Figuur 2. Schematische illustratie van de begrippen bron, pluim en bodemluchtverontreiniging bij een bodemverontreiniging met minerale olie

Verontreinigde zones

De bronzone

De oliefase in de bronzone (vanaf ca. 300 mg/kg d.s. krijgt men reeds een positieve olie-op-water test!) vormt letterlijk de bron van verontreinigd grondwater en verontreinigde bodemlucht. De snelheid waarmee een olieproduct in oplossing gaat is afhankelijk van de samenstelling van het oliemengsel en de milieumcondities ter plaatse. Over het algemeen zal een bron eerder honderden- dan tientallen jaren naleveren. Een bron wordt namelijk gekenmerkt door de aanwezigheid van veel vracht (kg olieproduct) in een relatief klein volume. De aanwezigheid van een afzonderlijke oliefase in de bodem is daarmee doorslaggevend bij het bepalen van risico's, verspreiding en saneringsmogelijkheden.

De pluimzone

Als olie in contact komt met langsstromend grondwater of (infiltrerend) regenwater lost een deel van de olie op in het water. De opgeloste verontreiniging verspreidt zich als gevolg van grondwaterstroming; aldus wordt een 'pluim' gevormd. De samenstelling en de concentratie van de olieverontreiniging in de pluim verandert als gevolg van vervluchtiging, sorptie aan organisch materiaal, verdunning met 'schoon' water (diffusie / dispersie) en (biologische en chemische) afbraak. De mate waarin de processen optreden is afhankelijk van de olie en van locatiespecifieke aspecten zoals bodemopbouw, hydrogeologie etc. De grootte van de pluim wordt bepaald door een combinatie van al deze aspecten. Een pluim wordt gekenmerkt door weinig oliemassa in een relatief groot volume; aldus kan de pluim er voor zorgen dat humane risico's over een groot gebied optreden.

Bodemluchtverontreiniging

Vaak wordt bodemlucht niet als aparte zone beschouwd, terwijl de bodemlucht vaak wel het centrale medium is voor het bepalen van humane risico's. Vanuit de bronzone, maar in mindere mate ook vanuit de pluimzone kan de verontreiniging zich verspreiden door vervluchtiging (oplossen in de bodemlucht). De in lucht opgeloste olie wordt meestal berekend in plaats van gemeten. De zone met bodemluchtverontreiniging kenmerkt zich meestal door een geringe massa in een eerder groot volume. Via de bodemlucht ontstaan vaak humane risico's (uitdamping naar binnenlucht).

3.6 Benadering van de problematiek rond bodemverontreiniging met olie

De huidige benadering van de olie-bodemverontreinigingsproblematiek berust voor een belangrijk deel op het vaststellen van (humane en ecologische) risico's. Risico's worden bepaald door een combinatie van toxiciteit (eigenschappen van componenten) en blootstelling (verspreiding). Voor beide aspecten is een nauwkeurige analyse van de eigenschappen en samenstelling van een olie

essentieel. Op basis van de eigenschappen van een olie kunnen de theoretische mogelijkheden voor verspreiding en sanering worden ingeschat. Om de daadwerkelijke processen in het veld te kunnen beschrijven moeten daarnaast ook de eigenschappen van de bodem bekend zijn.

Er zijn verschillende redenen om tot saneren of beheersen van een met olie verontreinigde locatie over te gaan. De beslissing OF een olieverontreiniging moet worden gesaneerd, en in het vervolg daarop HOE de verontreiniging aangepakt wordt, is afhankelijk van de volgende aspecten:

- de risico's (humane of ecologische) in de huidige of toekomstige situatie;
- verspreidt de verontreiniging zich in de huidige (en eventueel toekomstige) situatie, of lost het probleem zich 'vanzelf' op;
- zijn er andere redenen om tot aanpak over te gaan (eigenaren, ontwikkelaars en overheden kunnen om politieke, sociale of economische afwegingen besluiten de verontreiniging te willen verwijderen);
- wat zijn de technische (en financiële) mogelijkheden om de sanering uit te voeren.

Vaak is het vaststellen van de veroorzaker van de verontreiniging ook belangrijk. Een goede karakterisatie van de olieverontreiniging kan helpen de oorzaak, en dus de veroorzaker van een olieverontreiniging te achterhalen. Om een juiste afwegingen te maken zijn zowel kennis van de samenstelling en eigenschappen van de olieverontreiniging, als inzicht in de milieucondities ter plaatse noodzakelijk. In het geval dat meerdere bronnen van olieverontreinigingen in de bodem aanwezig zijn kunnen door de bepaling van de eigenschappen van de verschillende componenten de verschillende bronnen en grondwaterpluimen aan elkaar worden gerelateerd. Hiermee kan dan ook inzicht verkregen worden in de herkomst en ouderdom van grond- en grondwaterverontreiniging met olie.

3.7 Sanering van olie-verontreinigingskernen

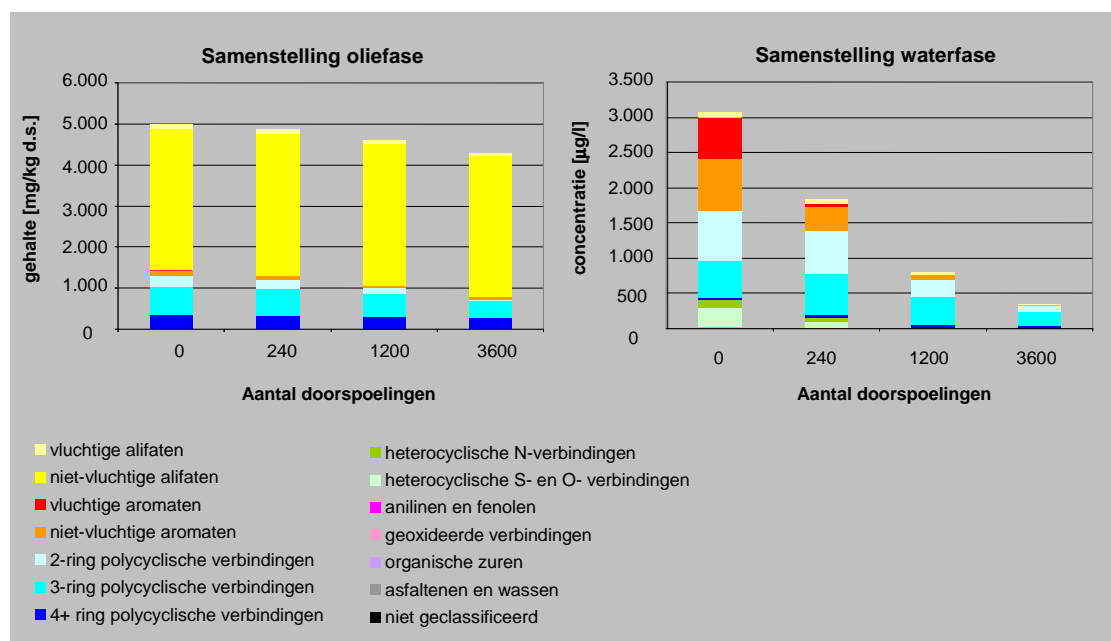
Zoals in het kader "verontreinigde zones" aangegeven bevindt zich de meeste vuilvrucht in de bron van de olieverontreiniging. Indien een bodemsanering bedoeld is om de verontreiniging *weg te nemen* is dus een adequate bronsanering nodig. Er zijn drie principes waarmee dit in-situ kan gebeuren en de effectiviteit van elk ervan hangt af van de samenstelling van de olie.

3.7.1 Vervluchtiging

Vervluchtiging is het mechanisme achter persluchtinjectie, bodemluchtextractie, stoominjectie, enzovoorts. Aan de hand van een goede analyse van de olie kan vooraf de potentie van dergelijke technieken ingeschat worden.

3.7.2 Oplossen in water

Oplossen is het mechanisme achter Pump & Treat. In het voorgaande is beschreven dat de effectiviteit van dit soort technieken beïnvloed wordt door het mengselgedrag. Ook hier is dus een goede karakterisatie van de samenstelling van een olie belangrijk om de mogelijkheden van pump & treat als saneringstechniek op voorhand in te schatten. Dit wordt geïllustreerd in figuur 3.



Figuur 3. Illustratie van de veranderende samenstelling van diesel in grond en opgelost in het grondwater als gevolg van en pump & treat sanering.

Zoals uit deze figuur blijkt, zal voor de olie uit dit voorbeeld, het oliegehalte in de grond zelfs na 3600x doorspoelen met water, nauwelijks zijn afgenomen (figuur 3: links). De evenwichtsconcentratie in de waterfase zal na dat aantal keer doorspoelen echter wél zijn afgenomen, in dit geval tot onder de bodemsaneringsnorm (figuur 3; rechts). Dit komt omdat tijdens het doorspoelen de wateroplosbare componenten stelselmatig uit de oliefasen verdwijnen door oplossen, en de samenstelling van de olie dus verandert (de olie wordt minder en minder oplosbaar). Het eindresultaat is een bodem die nog wél een oliegehalte bevat dat boven de bodemsaneringsnorm kan liggen, hoewel er richting gevaar op grondwaterpollutie duidelijk een afname van het risico is opgetreden.

3.7.3 Afbraak en omzetting

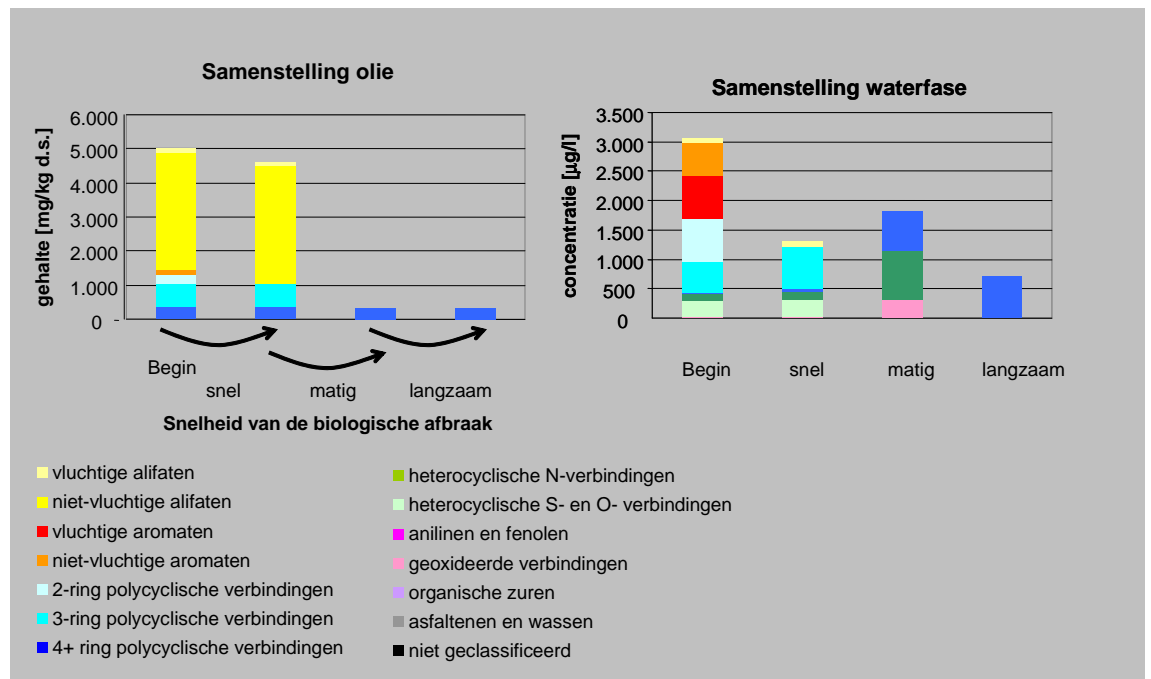
Oplossen en vervluchten zijn processen die een olieverontreiniging uit de bodem verplaatsen. Biologische afbraak en chemische oxidatie zijn processen die de olie omzetten in andere, onschadelijke producten. De potentie van deze technieken is afhankelijk van de *afbreekbaarheid* van de in olie aanwezige componenten. Doordat de afbraakmogelijkheden bepaald worden door de chemische eigenschappen is een goede classificatie van de oliecomponenten belangrijk. Doordat bepaalde oliecomponenten in de oliefase wél en andere niet afbreekbaar zijn, zal ook de samenstelling van de waterfase wijzigen in de loop van het bioremediatieproces, opnieuw via het principe van de Wet van Raoult. Dit is geïllustreerd in figuur 4.

Natuurlijke attenuatie is eveneens een mogelijke optie om een olieverontreiniging te 'behandelen'. Zeker in dat geval is een goede voorspelling van het lange-termijn gedrag van de olie in de bodem van groot belang. Uitgaand van de samenstelling en eigenschappen van de verontreiniging kan het eventueel in aanmerking komen

van natuurlijke attenuatie als 'saneringsvariant' worden afgeleid indien de (lange-termijn) verspreidingsmogelijkheden en het afbraakgedrag van de olie(componenten) goed op voorhand kan worden beoordeeld.

3.8 Beheersen

In veel gevallen is het niet mogelijk of niet effectief om de verontreiniging te verwijderen. In dergelijke gevallen wordt gekozen voor een beheersing. Ook bij de keuze en het ontwerp van een beheersmaatregel moeten de eigenschappen van de olie bekend zijn. Oplosbaarheid in water, vervluchtiging en zuiveringsmogelijkheden spelen ook bij beheersing een belangrijke rol.



Figuur 4. Illustratie van veranderingen in samenstelling van diesel in grond en opgelost in het grondwater als gevolg van biologische afbraak. De linkerfiguur geeft opnieuw de veranderingen aan in olieconcentratie en –samenstelling in de vaste bodemfase; de rechterfiguur deze in de waterfase. De aanduidingen 'snel', 'matig' en 'langzaam' zijn een maat voor de verwachte biodegradatiesnelheid onder 'ideale' omstandigheden.

4 Bestaande oliekaracterisatiemethoden

4.1 De 'standaard Olie-GC analyse'

Om olieconcentraties te bepalen gebruikt men al decennia lang dezelfde techniek. Dit is de 'standaard Olie-GC analyse'. Hierbij wordt de olie uit het grond- of grondwatermonster geëxtraheerd met een oplosmiddel en wordt dit extract ingespoten op een GC (gaschromatografie-toestel). Het oliegehalte wordt dan uitgerekend door te vergelijken met standaarden. Deze methode is een goede en goedkope methode om de omvang van een grond- of grondwaterverontreiniging te bepalen. Het bepaalt echter enkel hoeveel olie aanwezig is in de bodem of het grondwater. Er zijn echter vele verschillende types olie die elk bestaan uit vele honderden verschillende chemische verbindingen. Olie die lang in een bodem aanwezig is, verandert ook van samenstelling (verwerking, uitloging,...). De olie-GC meting geeft echter enkel de som weer van alle oliecomponenten in de bodem: dit getal zegt op zich niets over de risico's die de olie vertegenwoordigt, de mobiliteit ervan, de wateroplosbaarheid, de vluchtigheid, etc. Nochtans zijn deze aspecten essentieel voor de beoordeling OF moet worden gesaneerd (als er een risico is) en zo ja HOE (een niet-vluchtige olie kan bij voorbeeld niet via bodemluchtexttractie worden verwijderd).

De standaard GC analyse levert niet voldoende informatie om te bepalen of een (historische) olieverontreiniging mobiel is, (eco)toxicologische risico's inhoudt of om de herkomst van een olie te bepalen. Tevens kan ze niet worden gebruikt om de haalbaarheid van in-situ saneringstechnieken op voorhand goed te beoordelen. Deze constatering vormde de aanleiding voor het in dit rapport beschreven uitgevoerde onderzoek. Dit onderzoek vertrok van twee reeds bestaande werkwijzen voor oliekaracterisatie, namelijk de TPHCWG methode en de TTE-oliekaracteristie (Nobis) methode.

4.2 De TPHCWG methodiek

In de Verenigde Staten is door de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG; verder TPH genoemd) een methodiek ontwikkeld voor de karakterisering van humane risico's van olieverontreinigingen door een opsplitsing van de olie in oliefracties die relevantie hebben voor het bepalen van risico's voor de mens. Via analytische technieken wordt de olie onderverdeeld in aromaten en alifaten met verdere detaillering naar ketenlengte. Aan elke groep worden vervolgens gemiddelde fysisch-chemische en toxicologische eigenschappen toegekend. In Nederland is door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) een voorstel voor herziening van de interventiewaarden ingediend dat op deze TPH-methodiek is gebaseerd. In Vlaanderen is eveneens een ontwerp-bodemsaneringsnorm opgesteld die eveneens gebruik maakt van deze TPH-methodiek. Vóór uitvoering van het voorliggend onderzoek, bestond er in België en Nederland weinig ervaring met de chemisch-analytische procedure waarmee onderscheid tussen de alifatische en de aromatische fractie kan worden gemaakt. De belangrijkste vragen betroffen de reproduceerbaarheid van de methode en de mate waarin de methode inderdaad de alifatische componenten en de aromatische componenten scheidt.

4.3 TTE-oliekarakterisatie (Nobis) methode

In 1997 en 1998 werden door Nobis twee onderzoeksrapporten gepubliceerd rond het project "Imhibitie en drainage". Eén van de elementen in deze rapporten was de 'oliekarakterisatie'. Dit is een methodiek waarmee een olieverontreiniging kan worden gekarakteriseerd aan de hand van het meten van de oplosbaarheid van de componenten in water en lucht, en waarmee ook een idee wordt verkregen van de aard van de aanwezige stofgroepen.

Naar aanleiding van de normstelling van minerale olie in Vlaanderen en Nederland, alsmede de toepassing voor het karakteriseren van teer, is de oliekaracterisatie (Nobis-methodiek) door TTE verder uitgewerkt. De basis van de TTE-oliekarakterisatie is het *meten* van het kookpunt en de wateroplosbaarheid van de componenten in een oliemengsel, waaruit dan een groot aantal andere eigenschappen van deze componenten kan worden afgeleid. Het meten van de wateroplosbaarheid is gebaseerd op de koppeling van een gaschromatogram van de oliefase van een grondmonster met een gaschromatogram van de waterfase die met deze olie in evenwicht is gebracht. De koppeling vindt plaats op basis van gelijkenis van de retentietijden van de componenten in beide gaschromatogrammen terwijl de wateroplosbaarheid wordt berekend door toepassing van de Wet van Raoult. Het gebruik van de Wet van Raoult in deze benadering impliceert dat de TTE-oliekarakterisatie alleen toepasbaar is bij aanwezigheid van puur product (olie in een afzonderlijke oliefase) in het onderzochte monster. Voor de meeste grondsoorten is er al sprake van puur product vanaf 300 mg/kg d.s. Zekerheidshalve wordt altijd een minimaal gehalte van 1.000 mg/kg d.s. aangehouden.

De *TPH-methodiek* en de *TTE-oliekarakterisatie methode* zoals hierboven samengevat, vertonen zowel complementariteit als raakvlakken. Het huidige onderzoeksproject richtte zich enerzijds op validatie en optimalisatie van beide methoden, en anderzijds op het op elkaar afstemmen van beide methoden in de mate van het mogelijke.

4.4 Onderzoeksofzet en -resultaat

Het originele onderzoeksvoorstel van het project bestond in hoofdlijnen uit:

- Fase I:** Operationeel maken van TPH-methode en TTE-oliekarakterisatie bij Vito;
- Fase II:** Verder onderbouwen van de relevantie van de fractieindelingen;
- Fase IIIa:** Vaststellen van de reproduceerbaarheid van beide methoden alsmede van de juistheid van de identificatie: leveren metingen aan hetzelfde monster hetzelfde resultaat en is het resultaat juist?
- Fase IIIb:** Vaststellen van de concept-karakteriseringsmethode;
- Fase IV:** Vaststellen van de toepassingsmogelijkheden van de conceptmethode.

Tijdens uitvoering van fase III van het onderzoek bleek dat bij het implementeren en testen van de oorspronkelijke TTE-oliekarakterisatie bij Vito zich aanvankelijk experimentele problemen voordeden die van technisch/analytische aard waren. Deze werden door enkele aanpassingen aan het TTE-analyseprotocol na verloop van tijd wel opgelost. Bij het vergelijken van de oliekaracterisatieresultaten van de TPH en TTE-oliekarakterisatie methoden, bleek echter een groot verschil tussen de met de verschillende methoden gegenereerde stofgroepindeling te bestaan. Om die reden is, in overleg met het consortium, beslist om gedeeltelijk af te wijken van het oorspronkelijke onderzoeksprogramma en een groot deel van de onderzoeksinspanning te wijden aan het opsporen van de redenen voor de verschillen.

Uiteindelijk is het onderzoek met succes afgesloten en is een universele combinatiemethodiek uitgewerkt, die de OK (oliekarakterisatie) analyse werd gedoopt. In het volgende hoofdstuk wordt deze nieuwe methode toegelicht en geïllustreerd.

5 Het projectresultaat: de nieuwe OK-analyse

Kennis van het stofgedrag van de olieverontreiniging is zoals in hoofdstuk 1 besproken, essentieel voor het inschatten van (ecologische en humane) risico's, het bepalen van saneringsmogelijkheden en het voorspellen van verspreiding via het grondwater.

De **OK-analyse** levert de input voor de risico-beoordeling en voor bodemsanering belangrijke parameters. De methode komt dus niet in de plaats van de standaard olie GC analyse, maar vormt een aanvulling. De OK-analyse kan in iedere fase van het onderzoek of de sanering ingezet worden. In het ene geval zullen vooral de voorspellende mogelijkheden (humane risico's, saneringsmogelijkheden) worden benut; in andere gevallen kan de OK gebruikt worden als monitoringsinstrument: wordt de olie inderdaad uitgespoeld, vervluchtigd of afgebroken.

5.1 Opzet OK-analyse

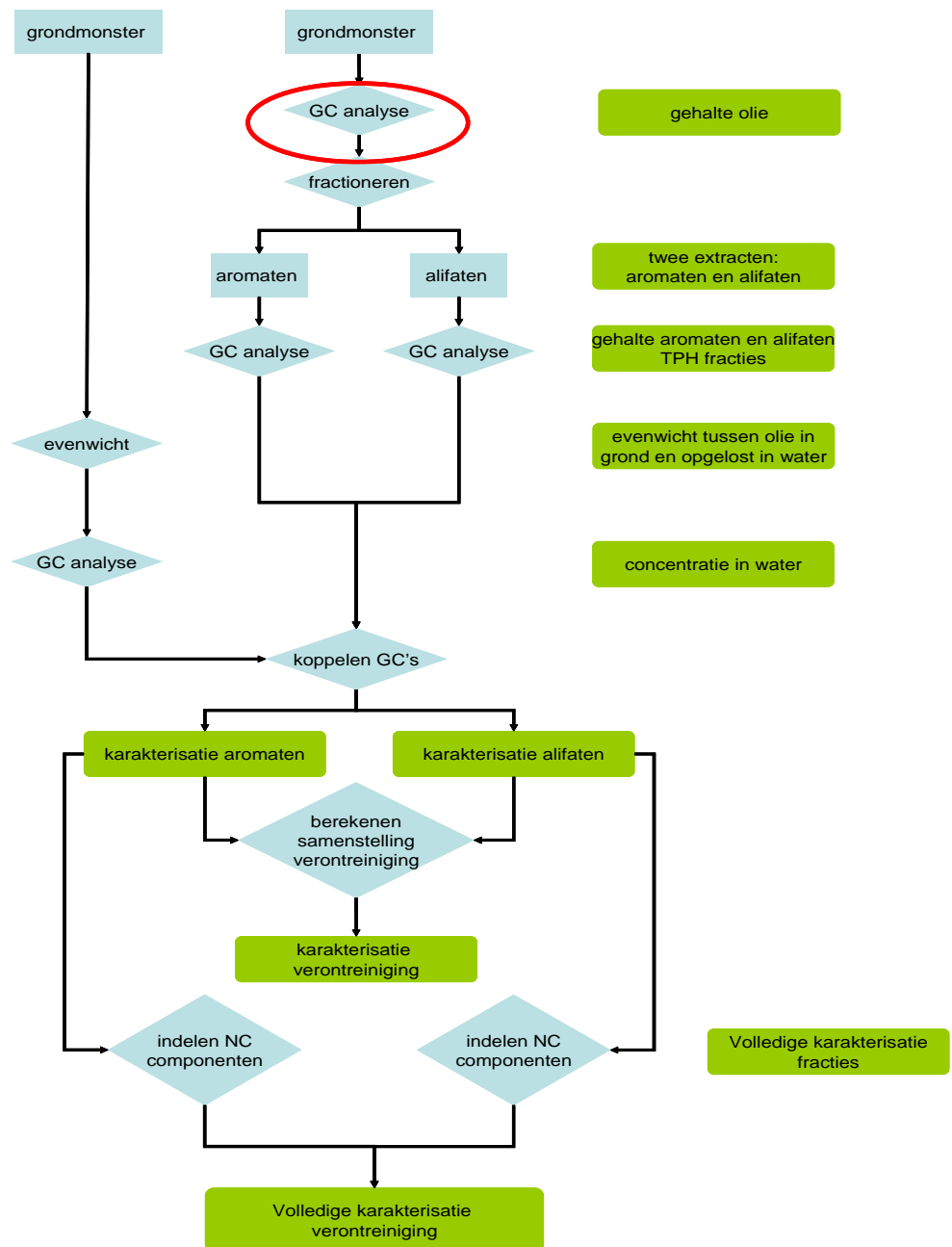
De OK-analyse wordt uitgevoerd op een representatief met olie verontreinigd bodemstaal uit de bronzone van de verontreiniging. De analyse bestaat uit een viertal stappen:

1. Het extraheren van de olie uit de grondfase en het splitsen ervan in een aromatische en een alifatische fractie (de twee chemische hoofdgroepen met betrekking tot humaan toxicologische risico's);
2. Het uitvoeren van een evenwichtsexperiment waarbij de verontreinigde grond in een glazen kolom in evenwicht wordt gebracht met water. Hieruit wordt door toepassing van de Wet van Raoult de oplosbaarheid in water van de (individuele componenten in de) olie bepaald;
3. Het bepalen van het kookpunt van de individuele oliecomponenten (standaard GC-analyse);
4. Indeling van de individuele componenten in stofgroepen op basis van kookpunt (zie punt 3), oplosbaarheid in water (zie punt 2) en de fractionering in alifaten en aromaten (zie punt 1).

Een schema van de uitvoeringswijze is weergegeven in figuur 5.

De methodiek gaat uit van een grondmonster. Een deel wordt gebruikt voor de analyse van de grond, het andere deel voor het evenwichtsexperiment. Rechts in het schema staat steeds welke informatie op basis van de uitgevoerde stappen bepaald kan worden.

Na het evenwichtsexperiment wordt de waterfase geanalyseerd (GC) (links in figuur 5). Na analyse van de grond wordt de olie uit het grondmonster opgedeeld in een aromatische en alifatische fractie die beide geanalyseerd (GC) worden (midden in figuur 5). De GC's van de alifaten en de aromaten worden nu gekoppeld aan het GC van de waterfase. Zo wordt de wateroplosbaarheid van de alifaten en aromaten vastgesteld. Op basis van de kookpunten en de wateroplosbaarheid (zie hierboven punt 2 en 3) worden de stoffen geclassificeerd in stofgroepen. De componenten (alifaten en aromaten) waarvan geen wateroplosbaarheid is gemeten, worden in een stofgroep ingedeeld op basis van kookpunt. De massafracties van iedere individuele component worden per stofgroep bij elkaar opgeteld zodat de karakterisatie van de totale olie via een stofgroepindeling overzichtelijk kan worden gepresenteerd.



Figuur 5. Schematische opzet van de OK- analyse. De rode cirkel komt overeen met de 'standaard Olie-GC' olie bepaling. NC=niet geclassificeerd.

5.2 Output van de OK-analyse

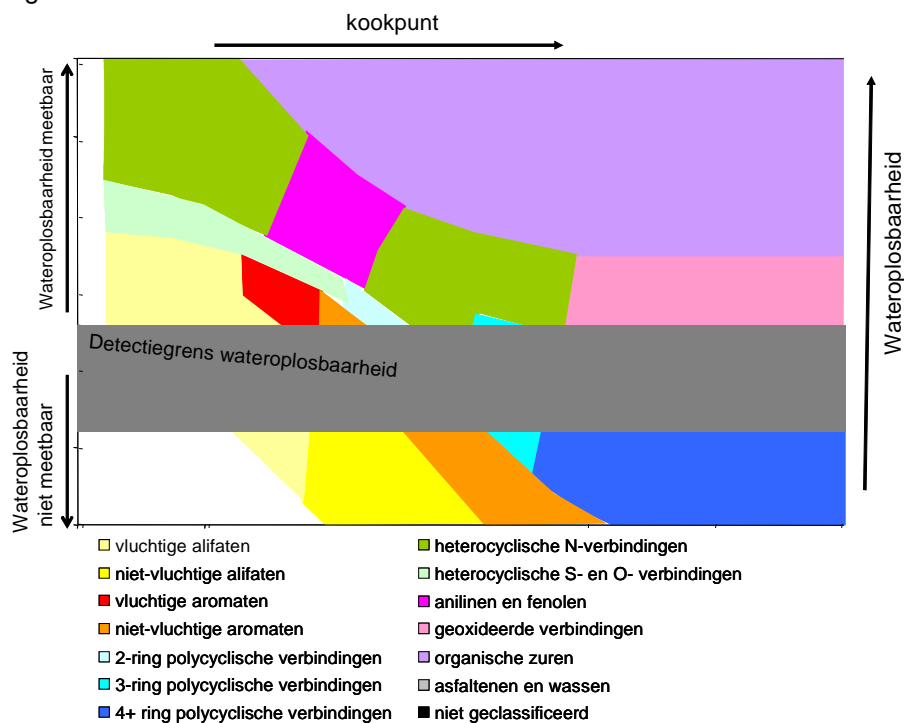
Afhankelijk van de gewenste toepassing kunnen de resultaten van de OK-analyse op verschillende wijzen worden gepresenteerd:

- via een weergave van de stofgroepen waarin de olie werd ingedeeld (figuur 7: 'taartdiagram')
- via een indeling op basis van humaan toxicologische risico's (tabel 4);
- door een functionele indeling gericht op saneringspotentie en afbraak ('saneringsmatrix');
- door weergave van de geïdentificeerde individuele componenten. ('identificatieschema').

In de volgende subparagrafen worden de verschillende presentatiemogelijkheden toegelicht.

5.2.1 Indeling gericht op stofgroepen

De kern van de OK output wordt gevormd door het "identificatieschema" (figuur 6). Hierin worden de stofgroepen weergegeven als gekleurde vakken. De X-as van de figuur geeft het kookpunt, de Y-as de wateroplosbaarheid weer. De grijze band in de figuur geeft de detectielimiet van de in de waterfase opgeloste stoffen (evenwichtsexperiment) weer. De band heeft een zekere dikte omdat de concentratie van een stof in water niet alleen bepaald wordt door de wateroplosbaarheid, maar ook door de fractie van die stof in het pure product (mengselgedrag). Stoffen waarvan de oplosbaarheid niet kan worden gemeten worden uitsluitend op basis van kookpunt en fractionering in alifaten en aromaten ingedeeld.



Figuur 6. "Standaard" stofgroepindeling van de OK-analyse. Stoffen die in één welbepaald gekleurd vak vallen, hebben een gelijkaardige combinatie

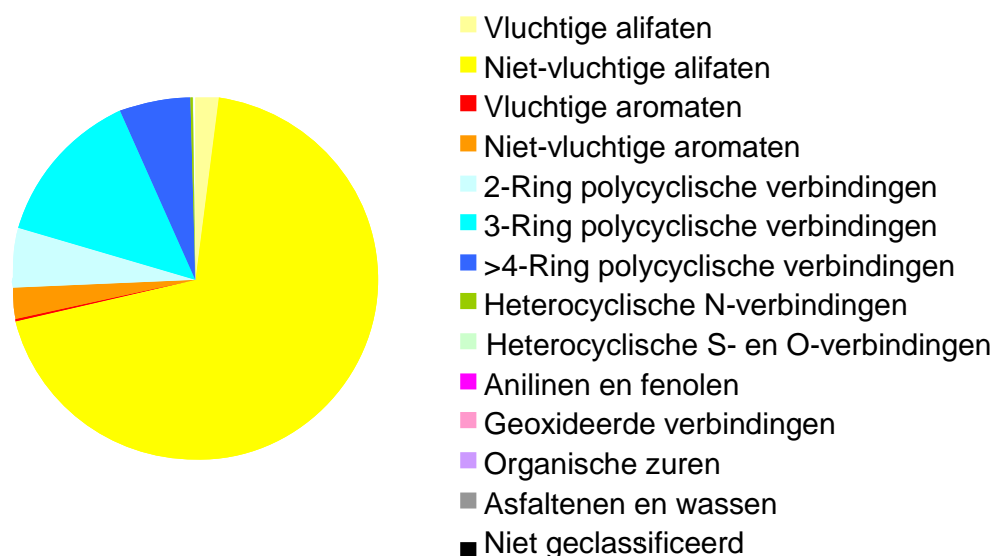
kookpunt/wateroplosbaarheid en vormen een stofgroep met gelijkaardig fysico-chemisch gedrag. De kleurcodes komen overeen met de in figuur 7 voor een dieselolie uitgewerkte analyse.

Van iedere stof is bepaald of het een alfaat of aromaat is (fractionering). Van iedere stof is tevens de massafractie, het kookpunt en van de meeste de wateroplosbaarheid bekend. Kookpunt (X-as) en wateroplosbaarheid (Y-as) samen leveren een punt (coördinaat) in het identificatieschema op. Daarmee is dan bekend tot welke stofgroep een individuele component hoort.

Voor componenten waarvan geen wateroplosbaarheid is gemeten, is wel bekend of ze een alfaat of aromaat zijn en wat het kookpunt is. Op basis van deze informatie worden deze overige componenten ingedeeld.

De massafracties van alle componenten die in eenzelfde stofgroep zijn ingedeeld worden vervolgens opgeteld. Standaard gaat de OK-analyse uit van een indeling in **14 stofgroepen**. Aan de hand van deze indeling kan de olie worden geïdentificeerd en kan het verloop van processen worden voorspeld en/of inzichtelijk worden gemaakt. De samenstelling kan hiertoe bijvoorbeeld worden geïllustreerd middels een z.g. taartdiagram (figuur 7).

Daarnaast vormt de stofgroepindeling de basis voor een nadere uitwerking (bepaling biologische activiteit, nauwkeuriger bepaling Kow etc). Ten behoeve van specifieke toepassingen kan de standaard stofgroepindeling eenvoudig worden aangepast.



Figuur 7. Voorbeeld van een karakterisatie van een dieselverontreiniging met de OK-analyse.

5.2.2 Indeling gericht op bepaling humaan toxicologische risico's

Ten behoeve van de bepaling van de humaan toxicologische risico's wordt een stofgroepeindeling opgesteld op basis van EC-getal en aromaat / alifaat scheiding (werkwijze identiek aan de TPH methode). In tabel 4 wordt als voorbeeld de indeling van een stookolie getoond (deze "thermodiesel" is in het kader van voorliggend onderzoek uitgebreid onderzocht).

Tabel 4. Procentuele samenstelling van de alifatische en aromatische fractie van de onderzochte stookolie. De indeling sluit aan bij de recente ontwikkelingen m.b.t. de bepaling van humaan toxicologisch risico.

Alifaten		Aromaten	
EC ₅ -EC ₆		EC ₅ -EC ₆	
EC ₆ -EC ₈		EC ₆ -EC ₈	
EC ₈ -EC ₁₀	3,7	EC ₈ -EC ₁₀	1,5
EC ₁₀ -EC ₁₂	8,8	EC ₁₀ -EC ₁₂	6,6
EC ₁₂ -EC ₁₆	31,5	EC ₁₂ -EC ₁₆	23,7
EC ₁₆ -EC ₂₁	38,1	EC ₁₆ -EC ₂₁	51,0
EC ₂₁ -EC ₃₅	17,7	EC ₂₁ -EC ₃₅	16,9
>EC ₃₅	0,2	>EC ₃₅	0,3
	100,0		100,0

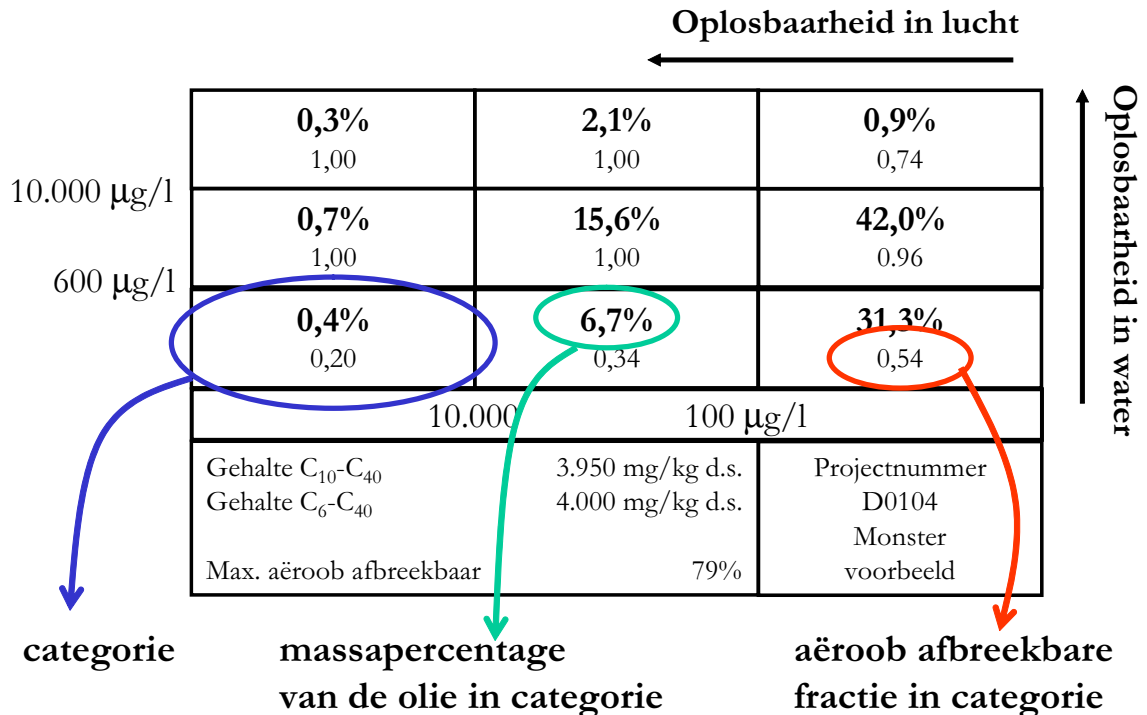
5.2.3 Functionele indeling gericht op saneringsmogelijkheden.

Oplosbaarheid in lucht (vluchtigheid, kookpunt) en oplosbaarheid in water kunnen direct gerelateerd worden aan in-situ saneringstechnieken als pump & treat, persluchtinjectie, bodemluchtextractie, verwarming van de bodem, enzovoorts. De mogelijkheden voor biologische afbraak worden afgeleid uit de stofgroepeindeling. In de "saneringsmatrix" worden de functionele mogelijkheden en beperkingen voor in-situ technologie in één oogopslag samengevat (figuur 8). Ook kan het verloop van een sanering of het nut van een verdere voortzetting van de activiteiten hieruit worden afgeleid.

Op basis van de saneringsmatrix in figuur 8 kan het volgende worden gesteld:

1. 3,3 % van de olie is goed oplosbaar in water (bovenste rij opgeteld)
2. 58,3% van de olie is matig oplosbaar in water (middelste rij opgeteld)
3. 1,4% van de olie is goed oplosbaar in lucht (linker kolom opgeteld)
4. 24,4% van de olie is matig oplosbaar in lucht (middelste kolom opgeteld)
5. 31,3% van de olie is slecht oplosbaar in water én lucht (vak/categorie rechtsonder)

6. 79% van de olie is potentieel aëroob afbreekbaar (aëroob afbreekbare fractie maal het massapercentage olie en vervolgens sommeren). De aërobe afbreekbaarheid is gebaseerd op de stofgroepindeling.



Figuur 8. De saneringsmatrix voor beoordeling van de functionele mogelijkheden voor in-situ technieken. ‘Oplossen in lucht’ (vervluchten) is het mechanisme achter persluchtinjectie en bodemluchtextractie. De oplosbaarheid in water is bepalend voor de werking van o.a. Pump & Treat. De saneringsmatrix geeft alleen informatie over de eigenschappen van de olie. De werkelijke saneringsmogelijkheden zijn mede afhankelijk van de eigenschappen van de bodem en de technische uitvoering van de sanering.

5.2.4 Indeling op componentniveau

Op basis van kookpunt, oplosbaarheid in water en de scheiding in alifatische en aromatische fracties worden individuele componenten in de olie geclassificeerd in stofgroepen. De database met stofgegevens bevat op dit moment de gegevens van ca. 1000 oliecomponenten. Hieronder vallen in ieder geval alle genormeerde stoffen. Identificatie van individuele stoffen kan van belang zijn als enkele stoffen een significant aandeel in het mengsel hebben en/of als er m.b.t. aanpak of risico's specifieke eisen aan sommige stoffen worden gesteld. Als voorbeeld worden in figuur 9 de in de “thermodiesel” geïdentificeerde stoffen in het identificatiediagram geprojecteerd. Dit is dezelfde “thermodiesel” uit figuur 7.

De wateroplosbaarheid van alifaten boven C₁₀ is laag en daalt daarna nog verder. Het groot deel alifaten heeft daarom een niet meetbare wateroplosbaarheid. Deze worden daarom ook niet weergegeven in de figuur. Deze alifaten worden enkel op

6 Illustratie van de toepassingsmogelijkheden van de OK-analyse

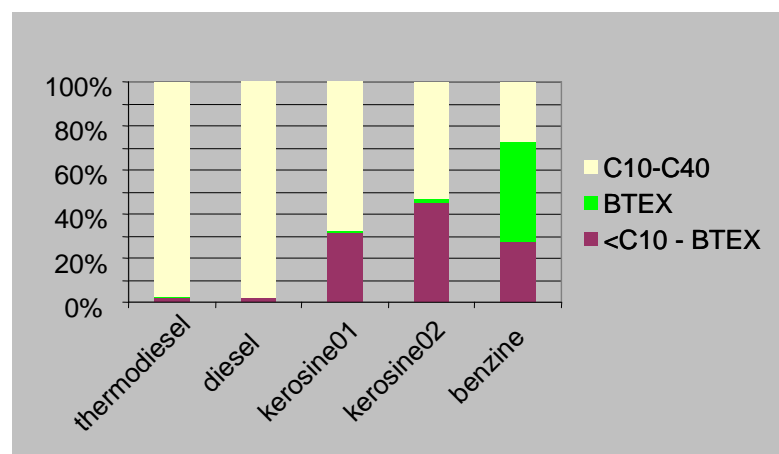
6.1 Inleiding

In de voorgaande hoofdstukken zijn de achtergronden van de OK analyse geschetst. In de volgende paragrafen worden de toepassingsmogelijkheden van de OK in de praktijk beschreven. Aan de hand van vijf verschillende oliemonsters die in het kader van het onderzoeksproject zijn onderzocht, wordt ingegaan op informatie die de eigenlijke karakterisering biedt. In de daarop volgende paragrafen geven we aan hoe deze informatie gebruikt wordt om de humane risico's in te schatten, het verspreidingsgedrag van oliecomponenten via het grondwater te bepalen en de saneringsmogelijkheden te voorspellen. Aan de hand van enkele modelberekeningen wordt het gedrag van de gekarakteriseerde thermodiesel (een stookolie), diesel, kerosine en benzine onderbouwd.

6.2 Samenstelling

Een adequate bepaling van de samenstelling van een olie is noodzakelijk om het gedrag van die olie in het milieu goed te voorspellen of maatregelen te dimensioneren. Maar ook bij zaken als het bepalen van de herkomst of het identificeren van een olie biedt een goede bepaling van de samenstelling aanknopingspunten.

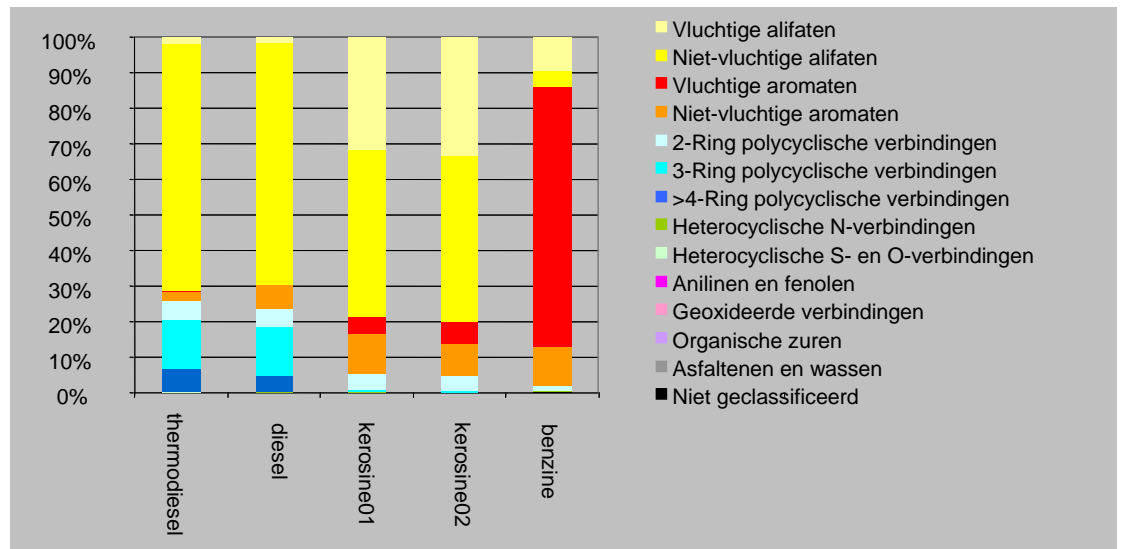
Standaard olieanalyse. De meeste milieulaboratoria rapporteren van een olieverontreiniging de genormeerde verbindingen (BTEX), het totaal gehalte aan (minerale) olie en een aantal koolstoffracties. De standaard olieanalyse verschaft te weinig informatie voor een adequate benadering van (bodemverontreiniging met) minerale olie. Bovendien wordt voor lichtere olietypes een substantieel deel van de olie niet gekwantificeerd met de standaard GC-oliebepaling (C10-C40) (figuur 10). Om een vergelijking met andere (eerdere) analyseresultaten mogelijk te maken wordt bij de OK analyse ook de "standaard" indeling naar koolstoffracties gerapporteerd.



Figuur 10. Samenstelling olie naar C10-C40 (minerale olie), BTEX en overige stoffen kleiner dan C10

Indeling naar aromaten en alifaten. De TPH methode vormt een belangrijke verbetering van de standaard GC-olieleanalyse met betrekking tot het bepalen van humaan toxicologische risico's. De TPH aanpak, gebaseerd op het onderscheid tussen aromatische en alifatische fracties, is volledig geïntegreerd in de OK analyse en wordt in paragraaf 6.3 (humane risico's) toegelicht.

Indeling naar stofgroepen. De stofgroepindeling geeft het breedste inzicht in de samenstelling van de olie in kwestie (figuur 11). Deze indeling kan dan ook gebruikt worden om de olie te identificeren. Niet alleen kunnen verschillende (brand)stoffen worden geïdentificeerd, de stofgroepindeling geeft ook inzicht in de verspreidingsrisico's (paragraaf 6.4) en de saneringsmogelijkheden (paragraaf 6.5). De OK levert per stofgroep de chemisch/fysische eigenschappen.

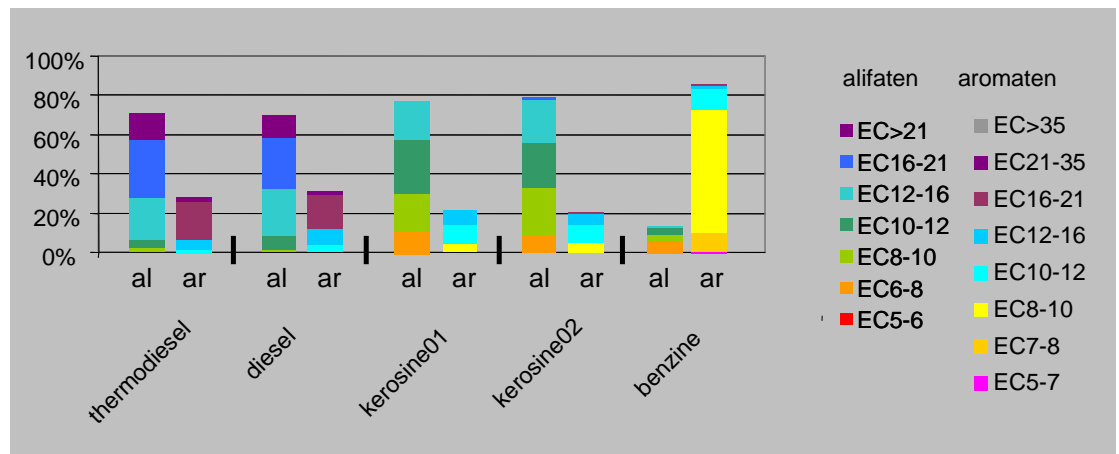


Figuur 11. De indeling naar stofgroepen geeft duidelijk inzicht in de samenstelling van de verschillende onderzochte brandstoffen. De onderzochte diesels bestaan voor een groot deel (70%) uit niet-vluchtige alifaten. Ook de onderzochte kerosines bestaan voor deel uit alifaten, niet-vluchtige alifaten (45%) en vluchtige alifaten (30%). Bij de diesels bestaan de resterende 25 tot 30% uit polycyclische aromaten; bij de kerosines uit monocyclische aromaten. De stofgroepindeling van benzine verschilt hiervan sterk. De onderzochte benzine bestaat voor het overgrote deel (75%) uit vluchtige aromaten.

6.3 Humane risico's

De risico's voor de mens worden doorgaans bepaald door inhalatie van lucht die in contact is geweest met olie of met water waarin oliecomponenten zijn opgelost. De mate waarin dit kan gebeuren hangt sterk af van lokale omstandigheden waaronder de bodemgesteldheid, de inrichting van het terrein, de grondwaterstand en de ligging van contactmedia ten opzichte van de verontreiniging. De OK analyse kan mede input leveren voor risicomodellen als CSOIL, Vlier-humaan, etc..

De beoordeling van olieverontreinigingen op basis van één norm voor minerale olie (C₁₀-C₄₀) kan worden verfijnd zoals in voorliggend onderzoeksproject is aangetoond. De TPHCWG heeft een indeling voorgesteld in 7 alifaten fracties en 8 aromatische fracties. Deze indeling is grotendeels overgenomen door het RIVM en OVAM (Nouwen et al., 2002). De indeling voor de onderzochte monsters is opgenomen in figuur 12.



Figuur 12. Samenstelling in alifatische (al) en aromatische fracties (ar) naar de TPH systematiek

Diesel. Uit de indeling in fracties blijkt dat deze diesels vooral uit de alifatische groepen EC12-16 ($\pm 20\%$), EC16-21 ($\pm 30\%$) en EC>21 ($\pm 10\%$) bestaan. Daarnaast komt $\pm 20\%$ voor in de groep aromaten EC16-21 ($\pm 20\%$).

Kerosine. De kerosines bestaan vooral uit de alifatische groepen EC6-8 ($\pm 10\%$), EC8-10 ($\pm 20-25\%$), EC10-12 ($\pm 20-30\%$) en EC12-16 ($\pm 20\%$). Daarnaast komt $\pm 10\%$ voor in de aromatische fractie EC10-12.

Benzine. De benzine bestaat voor het grootste deel uit de aromatische groepen EC8-10 ($\pm 60\%$) en EC10-12 ($\pm 10\%$). Bij benzine verontreinigingen wordt naast minerale olie ook het gehalte BTEX bepaald. Ethylbenzeen en de xylenen vallen in de groep aromaten EC8-10. Opgeteld betreffen deze componenten slechts 35% van de totale verontreiniging, terwijl de groep EC8-10 circa 60% van de benzine is. Dit onderstreept het belang om voor olieverontreinigingen niet enkel een minerale olie en BTEX analyse uit te voeren.

6.4 Verspreiding

Verspreiding van de verontreiniging ontstaat door de verplaatsing van de verontreiniging zelf en het in oplossing gaan van olie in het grondwater. De in het grondwater opgeloste olie wordt ook wel de emissie genoemd. Het proces van in oplossing gaan en vervolgens verspreiden wordt hier conceptueel beschreven.

De olie die in oplossing is gegaan zal zich met het grondwater verspreiden. Tijdens het verspreiden treden er drie processen op die de concentratie en samenstelling in het grondwater beïnvloeden:

1. verdunning
2. retardatie
3. afbraak

Elk van deze processen heeft zijn eigen invloed op de samenstelling en concentratie van de verontreiniging. Verdunning en retardatie zullen altijd optreden. Afbraak van de verontreiniging is meer afhankelijk van de soort verontreiniging en de lokale omstandigheden. Om de drie processen te kunnen onderscheiden moet eerst duidelijk zijn wat de invloed van de processen is op de samenstelling en concentratie van de grondwaterverontreiniging.

Verdunning. Verdunning treedt op omdat 'schoon' en verontreinigd grondwater met elkaar mengen. Het resultaat is dezelfde samenstelling maar lagere concentraties.

Retardatie. Retardatie is het proces waarbij oliecomponenten (ad)sorberen aan organisch materiaal in de bodem. De mate van sorptie is voor iedere oliecomponent verschillend. Het resultaat van retardatie is een verandering in samenstelling van de olie in de verontreinigingspluim en een lagere concentratie. Naast de eigenschappen van de verontreiniging zelf bepaalt de hoeveelheid organisch materiaal de mate van sorptie. Retardatie kan voor iedere stof(groep) worden berekend omdat van iedere stof(groep) de Kow bepaald wordt door de OK. De TPH methode is hiertoe niet in staat, omdat de stofgroepindeling die deze methode genereert, hiervoor niet geschikt is (te grote spreiding van Kow's binnen iedere stofgroep).

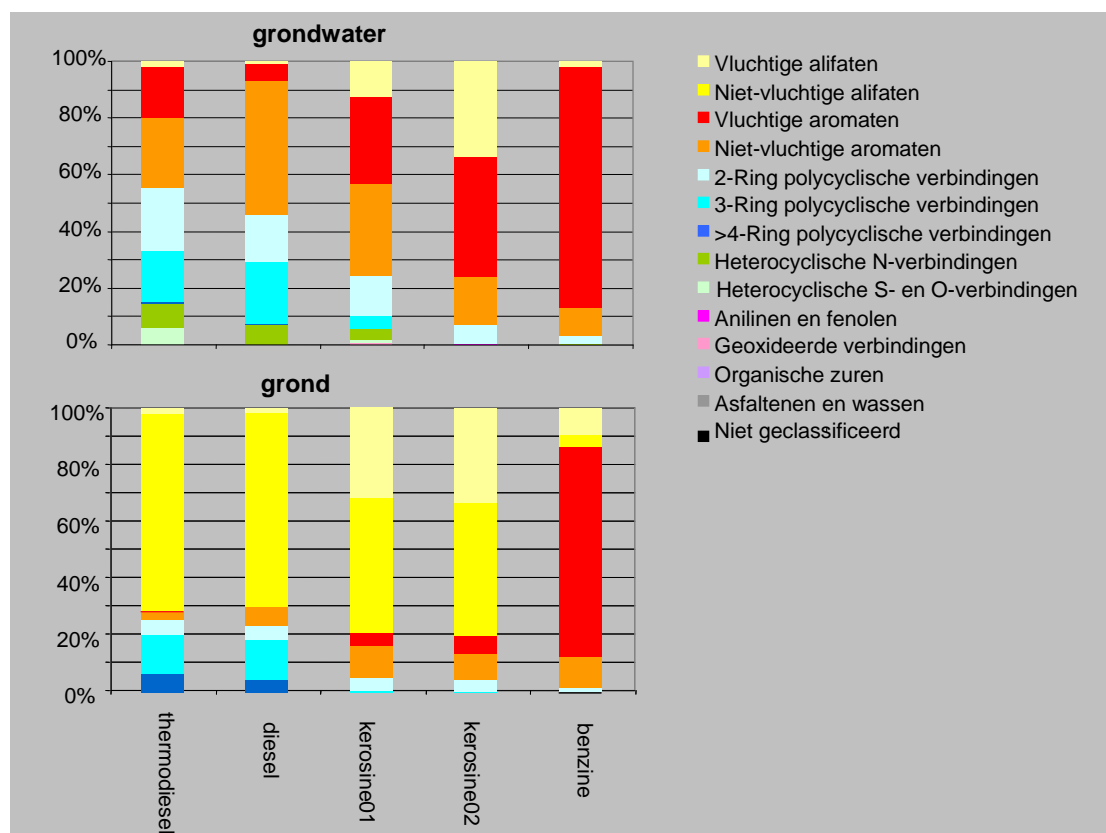
Afbraak. Afbraak van de verontreiniging ontstaat door chemische en biologische processen in de bodem. Niet alle stoffen zijn even goed afbreekbaar. Door afbraak verandert de samenstelling en neemt de concentratie af. Daarnaast ontstaan er afbraakproducten. De OK geeft de afbraakmogelijkheden van iedere stofgroep in de olie onder aërobe en anaërobe omstandigheden.

De OK geeft de nodige informatie van de eigenschappen van de olie om de verschillende processen te kunnen onderscheiden. Zo kan de huidige verspreiding en toekomstige verspreiding van de olie verklaard en voorspeld worden.

6.5 Grondwaterverontreiniging

De emissie van de olieverontreiniging naar het grondwater leidt tot een grondwaterpluim bestaande uit in water opgeloste oliecomponenten. De samenstelling van deze grondwaterverontreiniging wordt bepaald door de samenstelling van de olie en oplosbaarheid in water van de individuele stoffen.

Bij alle brandstoffen valt op te merken dat vooral de aromaten en de polycyclische verbindingen het grootste deel van de grondwaterverontreiniging uitmaken. Bij de benzine zijn het vooral de vluchtige aromaten; bij de kerosine de vluchtige en niet-vluchtige aromaten. De grondwaterverontreiniging van de diesels bestaat vooral uit niet-vluchtige aromaten en uit 2 en 3-ring polycyclische verbindingen. In figuur 13 is dit weergegeven.



Figuur 13. Samenstelling van de grondwaterpluim(boven) afkomstig van verschillende types onderzochte oliën (onder).

De samenstelling van de olie bepaalt dus de samenstelling van de olie opgelost in het grondwater en het verspreidingsgedrag van de opgeloste oliecomponenten. Deze samenstelling kan gebruikt worden om de retardatie en de potentiële afbraak (aëroob en anaëroob) te bepalen. Daarnaast kan met de OK informatie de samenstelling van de grondwaterverontreiniging in de toekomst worden berekend.

Op basis van de samenstelling van de grondwaterverontreiniging kan bepaald worden:

1. in combinatie met de samenstelling van de olie welke (samenstelling en concentratie) grondwaterverontreiniging in de toekomst te verwachten is;
2. welke saneringsmogelijkheden er voor de pluim zijn:
 - a. biologische afbreekbaarheid;
 - b. wat bij grondwateronttrekking (sanering, beheersvariant) het te verwachten influent voor een waterzuivering is;
3. de samenstelling (karakterisering volgens OK methodiek) van de grondwaterverontreiniging in overige peilbuizen

Voorspellen toekomstige grondwaterverontreiniging

De voorspelde (toekomstige) grondwaterverontreiniging kan eenvoudig berekend worden met de OK. De huidige samenstelling en de eigenschappen van de olie zijn immers bekend. Op basis hiervan kan de grondwaterverontreiniging in de toekomst voorspeld worden. De berekeningen worden gebruikt om in te schatten of de verontreiniging zich nog verder kan verspreiden. In figuur 18 (zie verder) is de voorspelde verandering in samenstelling van een verontreiniging (grond en grondwater) als gevolg van doorspoelen met grondwater weergegeven.

Biologische afbreekbaarheid

De biologische afbreekbaarheid van de grondwaterverontreiniging wordt bepaald door de natuurlijke omstandigheden en de samenstelling van de verontreiniging. De aërobe afbreekbaarheid kan nog onderverdeeld worden in goed, matig, langzaam en persistent. Voor anaërobe afbreekbaarheid wordt onderscheid gemaakt tussen wel of niet afbreekbaar. De grondwaterverontreiniging van de kerosine O2 is geheel aëroob afbreekbaar (ca. 65% goed en 35% matig). De anaërobe afbreekbaarheid is circa 45%. Voor iedere stofgroep is de afbreekbaarheid (aëroob en anaëroob) vastgesteld op basis van gegevens uit de EPISUITE database.

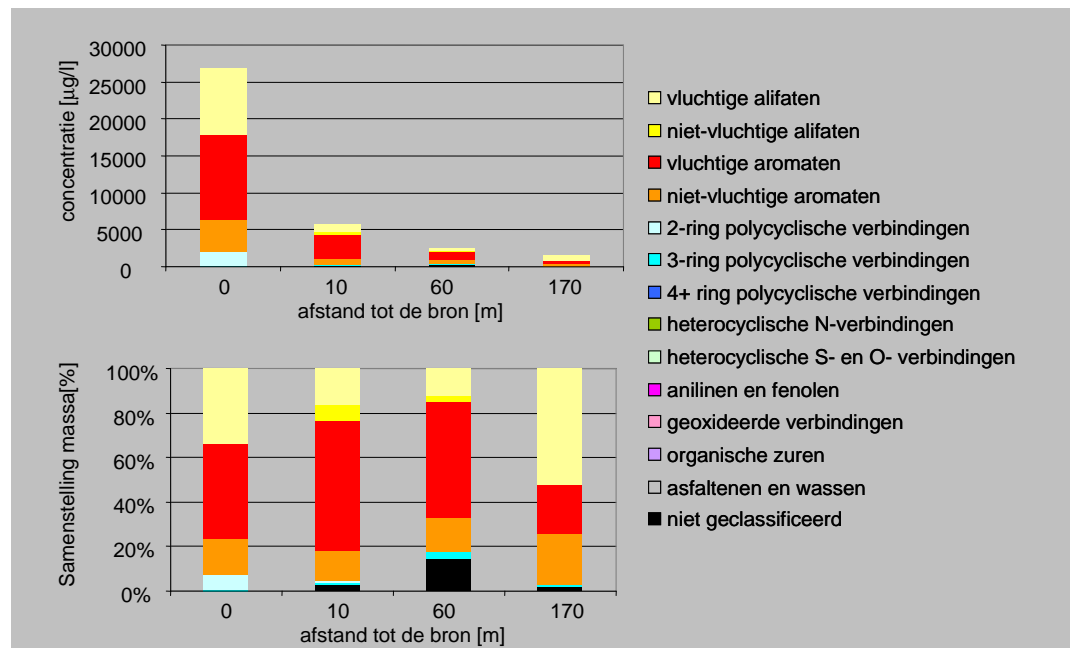
Samenstelling grondwaterverontreiniging in peilbuizen

De samenstelling van de grondwaterverontreiniging in andere peilbuizen kan ook op basis van de OK worden bepaald. Dit geeft inzicht in het werkelijke verspreidingsgedrag van de verontreiniging. Concentratie en samenstelling in peilbuizen op een stroomlijn geven informatie over verdunning, retardatie en afbraak. Een voorbeeld van de karakterisering van grondwater op een stroomlijn is gegeven in figuur 14.

Op de stroomlijn neemt de concentratie met de afstand van de bron af. Dat komt door verdunning, retardatie en afbraak. De vluchtige aromaten (rood) hebben de hoogste wateroplosbaarheid en de laagste retardatie. Deze componenten verspreiden zich dus het snelst en in de hoogste concentratie. In de bron (afstand 0) is het aandeel alifaten (geel) veel groter dan vlak achter de bron (afstand 10). Vervolgens neemt de relatieve concentratie alifaten (figuur 14 onder) af in de twee daarop volgende filters.

In het laatste filter (afstand 170) is de relatieve concentratie van de vluchtige aromaten sneller afgenomen dan van de alifaten. Bij verdunning nemen de concentraties van alle stofgroepen in gelijke mate af. Bij retardatie neemt de concentratie van de alifaten sneller af dan die van de aromaten. De aromaten nemen hier echter sneller af en dat is een sterke aanwijzing dat op deze locatie afbraak blijkbaar ook een rol speelt.

Indien men de op basis van de OK voorspelde oliesamenstelling en concentraties op verschillende plaatsen in de pluim vergelijkt met gemeten waarden (peilbuizen), krijgt men zo een uitstekend inzicht in de optredende fysisch/chemisch/biologische processen.



Figuur 14. Met de OK gekarakteriseerde samenstelling van de grondwaterverontreiniging op een stroomlijn. Boven de absolute, onder de relatieve samenstelling.

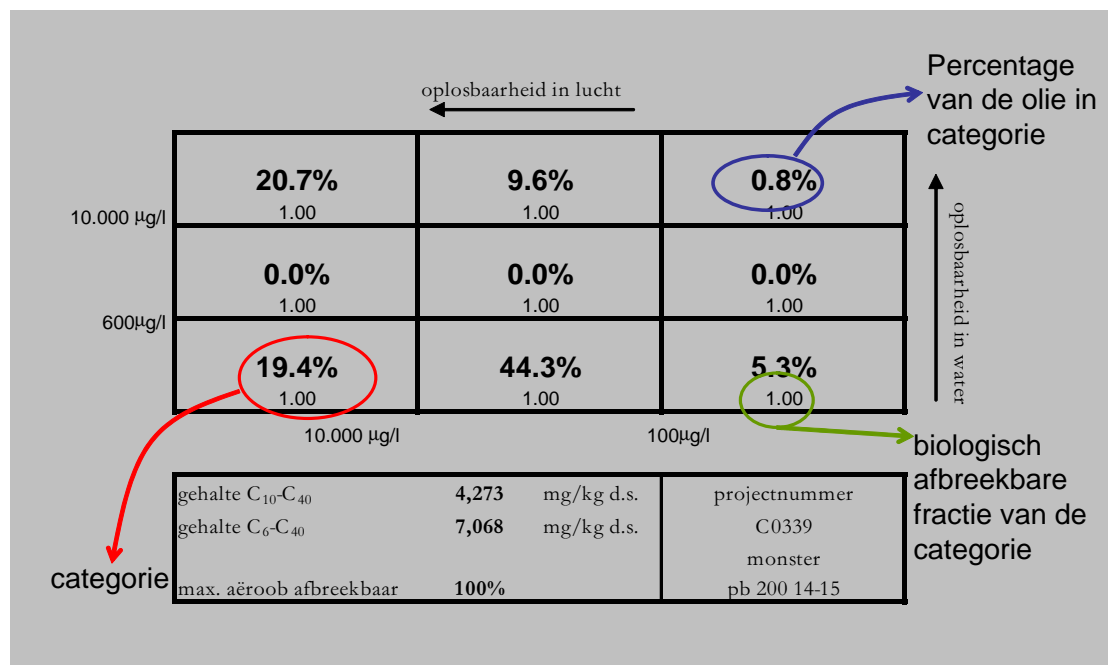
6.6 Saneringsmogelijkheden

In-situ saneringsvarianten zijn gebaseerd op een aantal principes:

1. oplossen in lucht (vervluchten)
2. oplossen in water
3. afbreken.

Voor elk van de drie principes kunnen verschillende technieken worden ingezet. Om een eerste keuze te kunnen maken is de zogenaamde saneringsmatrix ontwikkeld. Deze wordt hieronder besproken. Vervolgens wordt voor een aantal varianten het effect van de techniek op de samenstelling van de olie beschreven. Eerst wordt ingegaan op het effect van perslucht en bodemluchtextractie, dus oplossen in lucht (vervluchten). Daarna wordt oplossen in water (pump and treat) besproken. Tenslotte komt de biologische afbraak van de verontreiniging aan bod.

Saneringsmatrix. Met behulp van de OK zijn de eigenschappen van de olie bepaald. Die staan samengevat in de zogenaamde saneringsmatrix. Oplosbaarheid in lucht (kookpunt) en oplosbaarheid in water kunnen direct gerelateerd worden aan in-situ saneringstechnieken als pump & treat, persluchtinjectie, bodemluchtextractie, verwarming van de bodem, enzovoorts. De mogelijkheden voor biologische afbraak worden afgeleid. In de "saneringsmatrix" worden de functionele mogelijkheden en beperkingen voor in-situ technologie in één oogopslag samengevat (figuur 15). Ook kan het verloop van een sanering of het nut van een verdere voortzetting van de activiteiten hieruit worden afgeleid.



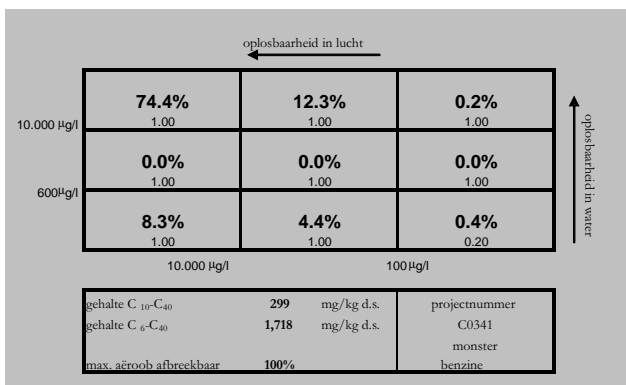
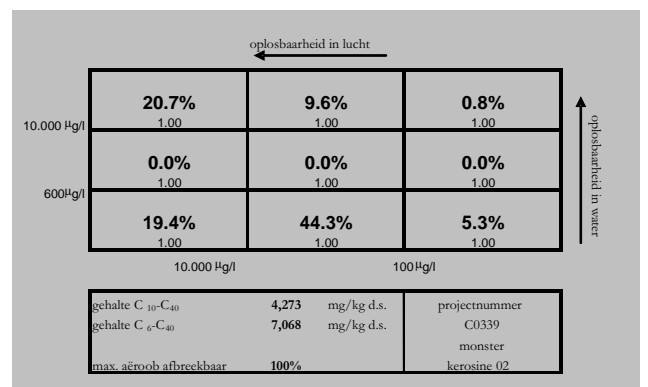
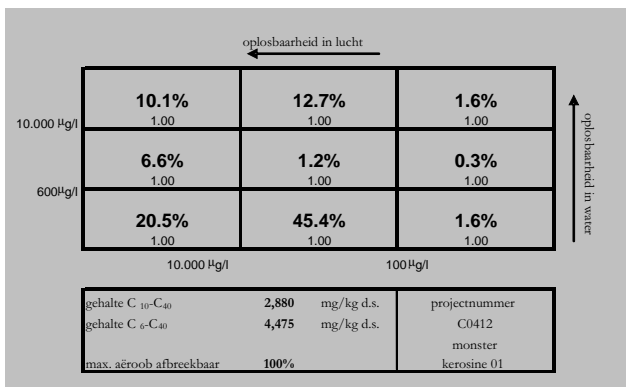
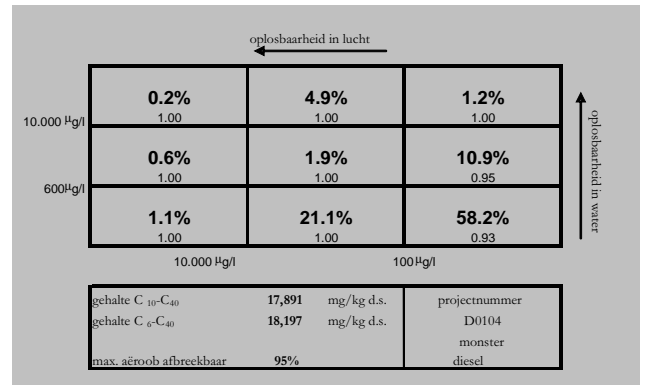
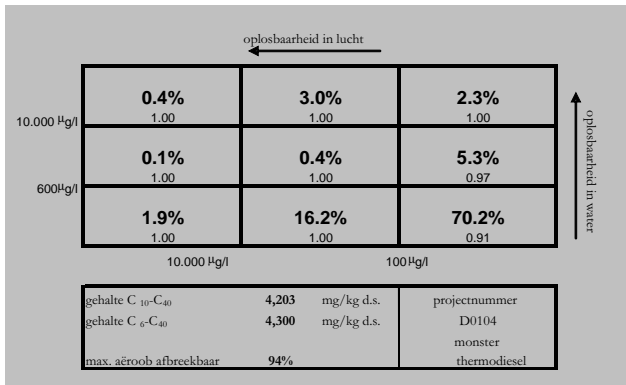
Figuur 15. De saneringsmatrix voor het voorbeeld uit de tekst.

Door categorieën op te tellen kan zoals reeds eerder aan bod kwam de mate van oplosbaarheid in water of lucht worden bepaald. In de bovenste rij in de matrix bevinden zich alle goed in water oplosbare componenten. In de linker kolom staan alle goed in lucht oplosbare componenten. Voor de in onderhavig onderzoek onderzochte oliemonsters staan alle uitgewerkte saneringsmatrices weergegeven in figuur 16. Als voorbeeld zijn de percentages goed oplosbaar in water, goed oplosbaar in lucht, slecht oplosbaar in water en lucht en het percentage aëroob afbreekbaar staan in tabel 5.

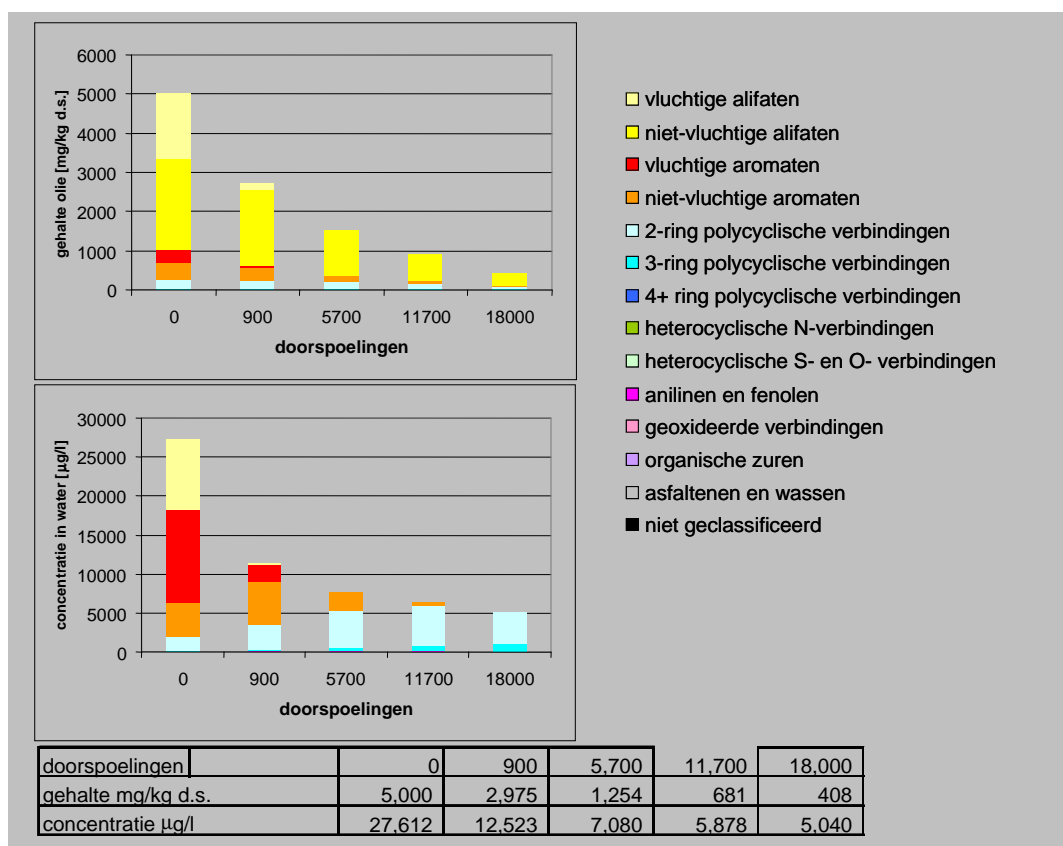
Tabel 5. Percentages berekend uit saneringsmatrices uit figuur 16

	thermodiesel	diesel	kerosine 01	kerosine 02	benzine
Goed oplosbaar in water	5,7	6,3	24,4	31,1	86,9
Goed oplosbaar in lucht	2,4	1,9	37,2	40,1	82,7
Slecht oplosbaar in water en lucht	70,2	58,2	1,6	5,3	0,4
Aëroob afbreekbaar	94	95	100	100	100

Vervluchtiging. Vluchtige koolwaterstoffen kunnen uit de onverzadigde bodemzone worden verwijderd met bodemluchtexttractie. In de verzadigde zone kan hiertoe persluchtinjectie of multi-fasenextractie worden ingezet. De vluchtigheid is voor ieder olietype verschillend. Van de drie onderzochte brandstoftypes zijn de diesels het minst vluchtig en de benzine het meest vluchtig. De OK levert per stofgroep de vluchtigheid. Als voorbeeld van de mogelijkheid om met de OK de potentiële vervluchtigingsgraad te voorspellen beschouwen we de OK van kerosine 02. Figuur 17 toont dat, mits een voldoende aantal keer doorspoelen, een aanzienlijk deel van de verontreiniging uit de grondfase verwijderd kan worden door vervluchtiging. Uit de OK-resultaten blijkt echter dat de concentraties in het grondwater die de restverontreiniging nog kan veroorzaken hoog blijven (circa 5.000 µg/l). Dit illustreert de mogelijkheden van de OK om te worden gebruikt als evaluatietool van mogelijke saneringsvarianten en hun verwachte resultaat.

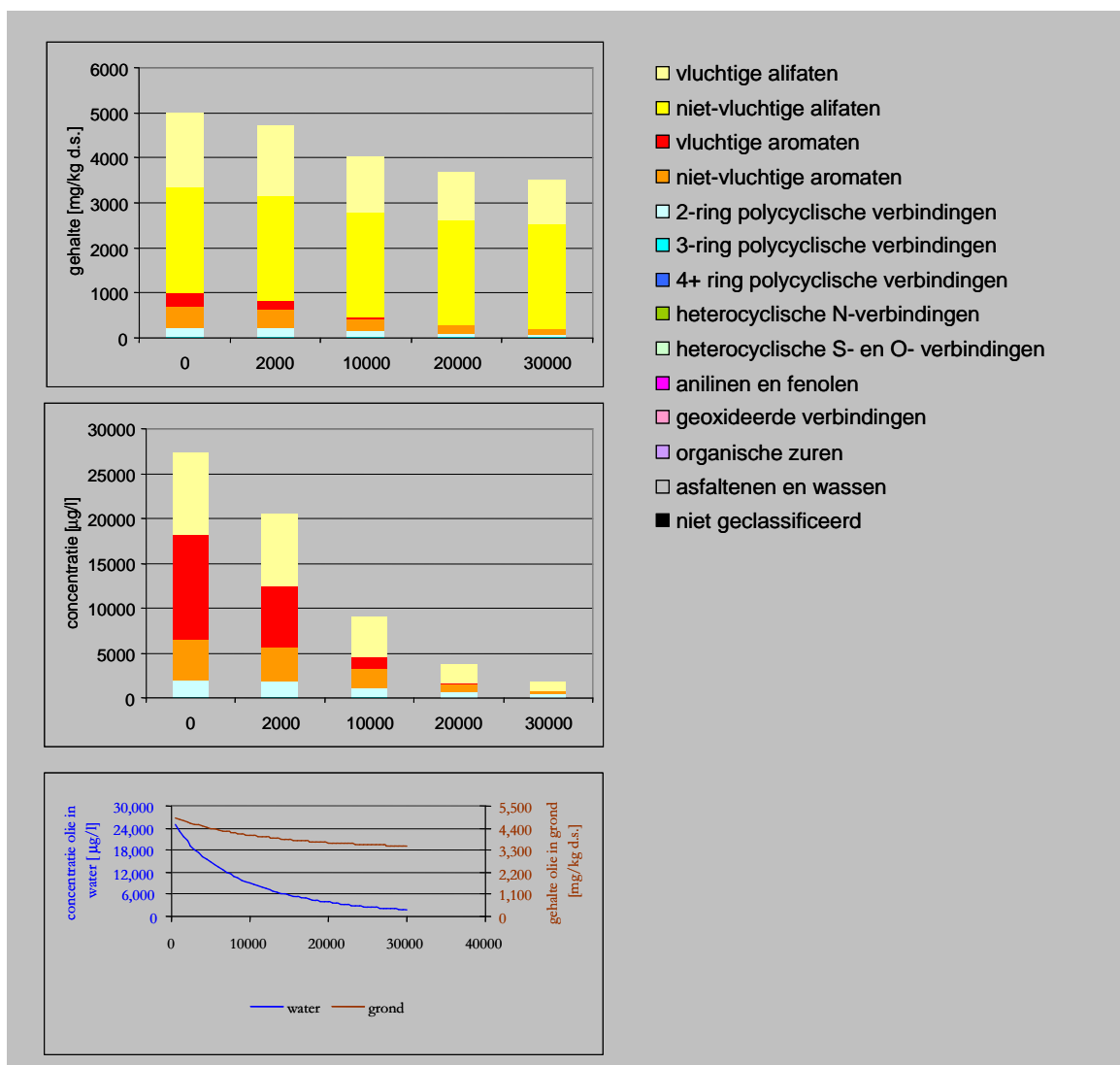


Figuur 16. Saneringsmatrixes onderzochte monsters



Figuur 17. Berekende verandering in samenstelling in olie (boven) en grondwater (onder) als gevolg van vervluchtiging (persluchtinjectie, bodemluchtextractie)

Oplossen in water. Een andere manier om (rest)verontreinigingen te verwijderen is Pump & Treat. De verontreiniging wordt continu doorspoeld met grondwater. Het opgepompte grondwater wordt gezuiverd. Doordat de verontreiniging oplost in het grondwater, wordt deze uit de bodem verwijderd. Dit is een principe dat vooral toepasbaar is in de verzadigde zone. De oplosbaarheid van de olie in water is daarbij een van de belangrijkste factoren. Olieverontreinigingen zijn over het algemeen *relatief slecht oplosbaar* in water. Hierdoor is er veel grondwater nodig om een relatief kleine vracht aan olie te verwijderen. Stel de oplosbaarheid van een stof is 3.000 µg/l. Indien dit in het grondwater wordt gemeten, wordt dat als een aanzienlijke grondwaterverontreiniging gezien. Maar als van deze stof 1 kg (komt overeen met een gemiddeld gehalte van circa 700 mg /kg d.s. in 1 m³ grond) moet worden verwijderd (oplossen in water) dan is daar circa 330 m³ water voor nodig. Als voorbeeld is voor de kerosine 02 een berekening uitgevoerd voor pump & treat. In de berekening is 'oneindig' lang gespoeld met water. In figuur 18 zijn 30.000 doorspoelingen opgenomen. Voor een 'normale' locatie ligt het aantal doorspoelingen tussen de 10-50 per jaar. Dertigduizend doorspoelingen komen dus overeen met 600 tot 3.000 jaar doorspoelen. De uiteindelijke concentratie ligt rond de 1.000 µg/l terwijl het gehalte met slechts ongeveer 30% afneemt in al die tijd. Alleen doorspoelen van de verontreiniging (pump & treat) is als saneringstechniek voor deze (en de meeste olieverontreinigingen) geen optie. Daarbij dient wel te worden opgemerkt dat er met biologische afbraak in die periode geen rekening is gehouden.



Figuur 18. Berekende veranderingen in samenstelling olie en grondwater als gevolg van doorspoelen met grondwater (X-as: aantal doorspoelingen)

Biologische afbraak. De aërobe en anaërobe afbreekbaarheid van de verontreiniging is verschillend. Over het algemeen verloopt de aërobe afbreekbaarheid sneller. Bij de aërobe afbreekbaarheid kunnen nog vier categorieën onderscheiden worden: goed, matig, langzaam en persistent.

Biologische afbraak vindt plaats in de waterfase. Daarvoor moet de olie oplossen in het water. Bij hoge gehalten olie is er weinig contact tussen de olie en het grondwater. De beperkende stap bij afbraak is dan ook niet de afbraaksnelheid zelf. De snelheidsbeperkende stappen zijn:

- de snelheid waarmee de olie uit de poriën oplost in het grondwater

- transport van zuurstof en nutriënten naar de verontreiniging

De OK-analyse geeft slechts een indicatie van de anaërobe en aërobe afbreekbaarheid van de olie zelf, en houdt dus geen rekening met hogergenoemde snelheidsbepalende stappen. In die zin is de voorspelde afbreekbaarheid door de OK-analyse een absolute bovengrens van de fractie aan olie die biologisch afbreekbaar is. De OK-analyse kan dus, voor bioremediatieprojecten, een voorspelling doen van de maximaal bereikbare terugsaneerwaarde van een olieverontreiniging (dus de restgehalten bij een 100% geslaagde sanering).

Voorbeeld met de thermodiesel: de OK voorspelt dat 94% van de thermodiesel aëroob afbreekbaar is. Indien de bodem gemiddeld 10.000 mg/kg bevat zal dus in het beste geval nog 600 mg/kg achterblijven. De OK kan op deze wijze benut worden voor het voorspellen van een realistische terugsaneerwaarde

7 Conclusie

De hier gepresenteerde oliekaracterisatiemethodiek is nieuw binnen het domein van bodemonderzoek en -sanering.

De output van de methode maakt ook een nieuwe benadering van olieverontreinigingen mogelijk. Dit biedt aanknopingspunten voor een andere, beter onderbouwde benadering voor risicobeoordeling en saneringsvarianten.

De gebruikelijke analyses voor minerale olie geven onvoldoende informatie als basis of onderbouwing van de aanpak van de bodemverontreiniging met oliecomponenten. Ze beperken zich tot een somgehalte of een gedetailleerde identificatie van slechts een beperkt aantal componenten in de olie. De OK-oliekaracterisatie bepaalt de stoffeigenschappen van alle componenten in de olie door die componenten in te delen in relevante stofgroepen. Hierdoor zijn de resultaten geschikt om het gedrag van olie in het milieu (risico's, verspreiding en saneringsmogelijkheden) te voorspellen.

De methode is in dit kader "multifunctioneel". Aan de ene kant is sprake van een analysemethodiek waarmee de olie wordt gekarakteriseerd, aan de andere kant vormt het een alternatief of aanvulling voor diverse laboratorium- en piloottesten.

De methodiek kan in bijna alle fasen van een bodemsaneringsoperatie een meerwaarde hebben. In de onderzoeksfase verschaft de oliekaracterisatie de input voor een inschatting van de humaan toxicologische risico's en de risico's op verspreiding via het grondwater. Verderop in het proces (saneringsonderzoek en saneringsprojectfase) levert de methode de informatie die noodzakelijk is om de saneringsmogelijkheden te bepalen, en daarmee een realistische saneringsdoelstelling vast te stellen. Tenslotte levert de methode gedetailleerde informatie over het verloop van de sanering en de mogelijkheden deze af te ronden.

De toepassingsmogelijkheden zijn niet beperkt tot bodemsanering. Ook bij bijvoorbeeld de herkomstbepaling (identificatie van bronnen en/of veroorzakers) kan de methode een meerwaarde hebben boven andere bekende olieanalyseprocedures.

Appendix: Ouderdombepaling van dieselverontreinigingen

Onderstaande tekst is gebaseerd op literatuurgegevens en staat in zekere mate los van de voorgaande tekst. Deze informatie rond ouderdombepaling van minerale olie is ter bijkomende informatie opgenomen in appendix.

De methode voor ouderdombepaling werd tot op heden niet gevalideerd door VITO, en wordt louter ter informatie gepresenteerd.

In de bovengrond spelen zich verschillende processen af welke de samenstelling van petroleumproducten kunnen veranderen. De belangrijkste processen zijn verdamping, uitloging en microbiële afbraak. Verdamping resulteert in verlies van de meest vluchtige componenten. Uitloging resulteert in verlies van de relatief goed oplosbare componenten. Microbiële afbraak resulteert in transformatie van componenten met specifieke configuraties zoals onvertakte alkanen (L.B. Christensen en T.H. Larsen, 1993).

In sommige omgevingen hebben deze processen slechts een beperkte invloed op de samenstelling en blijven de petroleumkoolwaterstoffen grotendeels geconserveerd. In andere omgevingen beïnvloeden de processen sterk de samenstelling van de petroleumkoolwaterstoffen en worden ze volledig verwijderd in een kort tijdsbestek. Een voorbeeld van een omgeving waarin petroleumproducten goed bewaard blijven zijn ondergrondse opslagtanks. Verdamping is minimaal, er is geen uitloging en de verhoudingen water, zuurstof, nutriënten en vrije oliefase inhiberen microbiële afbraak.

In tegenstelling hiermee gebeurt afbraak vrij snel in de bovenste bodemlaag. In dit geval zijn de condities van die aard dat snelle veranderingen in de samenstelling bevorderd worden, waardoor in sommige gevallen de petroleumkoolwaterstoffen binnen enkele maanden vrijwel volledig verwijderd zijn. Verdamping is immers snel dicht bij het bodemoppervlak en uitloging hangt af van de hoeveelheid neerslag. Het belangrijkste proces is echter microbiële afbraak, welke sterk is tengevolge van relatief hoge concentraties van zuurstof en nutriënten.

Het meeste onderzoek heeft zich tot nu toe geconcentreerd op verandering van de samenstelling en concentraties van petroleumkoolwaterstoffen onder omstandigheden welke microbiële afbraak bevoordelen. Deze condities worden aangetroffen in de bovenste bodemlaag, in de toplaag van een onverharde bodem, in de staart van een olieverontreiniging in de bodem en in de pluim van een olieverontreiniging welke opgeloste componenten bevat. In de kern van de olieverontreiniging is microbiële afbraak geïnhibeerd door factoren zoals lage concentraties aan nutriënten en zuurstof, hoge concentraties aan componenten welke toxisch kunnen worden voor micro-organismen en lage biobeschikbaarheid van de petroleumkoolwaterstoffen. Niettegenstaande microbiële activiteit geïnhibeerd wordt in de kern van een olieverontreiniging resulteert een langdurig verblijf in de diepere bodemlaag in verandering van de samenstelling van diesel.

De inschatting van de tijd dat petroleumkoolwaterstoffen in de diepere bodem aanwezig zijn, is mogelijk op basis van gaschromatogrammen. De graad van verandering van dieselverontreinigingen in de diepere bodemlagen kan bepaald worden aan de hand van vergelijking van de verhoudingen van componenten met verschillende fysische, chemische en biologische eigenschappen. Enkele van de meest gebruikte verhoudingen voor bepaling van de biodegradatie zijn *n-C₁₇/pristaan*, *n-C₁₈/fytaan* en *pristaan/fytaan*. Isoprenoïden zoals pristaan en fytaan zijn meer resistent voor biodegradatie dan n-alkanen C₁₇ en C₁₈. Indien biodegradatie optreedt zullen de verhoudingen van de n-alkanen/isoprenoïden afnemen. Deze reductie van de verhoudingen kan gebruikt worden om de graad en

snelheid van de verandering van diesel in de bodem te meten. Een lineaire relatie wordt bekomen op basis van de verhouding n-C₁₇/pristaan volgens:

$$T(\text{jaren}) = - 8,4 \text{ n-C}_{17}/\text{pristaan} + 19,8 \text{ met } R^2 = 0,89 \text{ en } \sigma = 2,1 \text{ jaar}$$

Met deze vergelijking is het mogelijk om de leeftijd van een diesilverontreiniging binnen een betrouwbaarheidsinterval van 95 % te bepalen voor diesilverontreinigingen met een leeftijd variërend van minder dan vijf jaar tot ongeveer twintig jaar (het bereik van de vergelijking bedraagt 22 jaar rekening houdend met de onzekerheden). De afwijkingen voor de extreme waarden zijn iets groter (I.R. Kaplan et al., 1996).

Men dient zich te vergewissen dat de voormelde vergelijking geldt voor de leeftijd van een verontreiniging die op één bepaald moment plaatsvond. Vaak is de oorzaak echter een (meer) continu onstane verontreiniging of een menging van verschillende verontreinigingen. In dit geval zal de verhouding n-C₁₇/pristaan leiden tot onderschatting van de leeftijd van de initiële verontreiniging. Een verse diesilverontreiniging zal doorgaans een oude diesilverontreiniging 'domineren' aangezien de gedegradeerde verontreiniging aanwezig is in lagere concentraties. Dit impliceert dat de aanwezigheid van verse diesel niet noodzakelijk wijst op een recente verontreiniging. Gedegradeerde diesel wijst daarentegen wel in sterke mate op een oude verontreiniging.

Bij de bodemstaalname dienen volgende criteria in acht genomen te worden:

1. de diesilverontreiniging dient meer dan 100 mg/kg ds te bedragen;
2. bodemmonsters dienen op minstens 1 m beneden het maaiveld genomen te worden;
3. bodemmonsters dienen genomen te worden in de onverzadigde zone onder een afgeschermd zone (bijvoorbeeld onder een verharding, stookolietank,..)

De eerste twee criteria verzekeren dat microbiële afbraak minimaal is. Het derde criterium beperkt uitloging.

De analyse dient informatie van individuele componenten te omvatten: C₁₇, C₁₈, pristaan, fytaan (L.B. Christensen en T.H. Larsen, 1993).

Specifieke referenties

Christensen LB, Larsen TH, 1993. Method for Determining the Age of Diesel Oil Spills in the Soil, Groundwater Monitoring & Remediation, vol. 13, nr. 4, p.142-149

Kaplan IR, Galperin Y, Alimi H, Lee R, Lu S, 1993. Patterns of Chemical Changes During Environmental Alteration of Hydrocarbon Fuels, Groundwater Monitoring & Remediation, vol. 16, nr. 4, p.113-124