



Rapportage Oliekarakterisatie

Opdrachtgever: Bioclear
Project: Triade
Projectnummer: 98-1-28 Triade Bijlage B



Colofon

Auteur:	ir. G.H.M.J. van der Sterren
Datum:	25 oktober 2000
Vrijgave:	ir. K.R. Weytingh
Projectnummer:	98-1-28 Triade Bijlage B
Opdrachtgever:	Bioclear
Project:	NOBIS Triade
Projectnummer opdrachtgever:	98-1-28

INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING	1
2	RESULTATEN OLIEKARAKTERISATIE	2
2.1	Karakterisatie verontreiniging	3
2.2	Vergelijking van de samenstellingprofielen met ‘gangbare’ olieprofielen	11
2.3	Verschillen in samenstellingprofielen tussen de locaties	11
2.4	Biologische afbraak	14
3	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	15
	SAMENSTELLING EN AFBREEKBAARHEID	21
4	INDELING OLIE NAAR LOGKOW	28

1 Inleiding

In het kader van het NOBIS Triade project (98-1-28) is in opdracht van Bioclear onderzoek gedaan naar de eigenschappen van verschillende olieverontreinigingen. In totaal zijn er 12 verschillende grondmonsters onderzocht van drie verschillende locaties, de EPON locatie (3 monsters), de Petroleumhaven locatie (4 monsters) en de NAM Schoonebeek locatie (5 monsters). Voor de chemische analyses wordt gebruik gemaakt van het laboratorium van de faculteit Chemische Technologie van Universiteit Twente. Verdere achtergrondinformatie over de oliekaracterisatie is te vinden op onze website www.engineers.nl, onder 'onze producten'.

2 Resultaten oliekaracterisatie

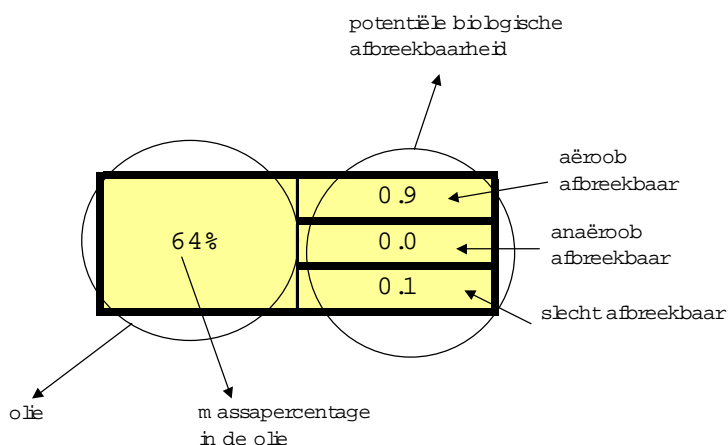
De resultaten van de oliekaracterisatie worden weergegeven in een fingerprint van de onderzochte olie. Hierin zijn de massapercentages aangegeven van negen categorieën van oliecomponenten. De indeling van de componenten in de categorieën is gebaseerd op verschillen in oplosbaarheid in lucht en water. Het vak 'linksboven' representeert de componenten die goed oplosbaar zijn in zowel lucht als water, het vak 'rechtsboven' de componenten die wel goed oplosbaar zijn in water maar slecht oplosbaar in lucht, en het vak 'rechtsonder' de componenten die slecht oplosbaar zijn in zowel lucht als water.

Naast het totale massapercentage is van iedere categorie ook de fractie weergegeven die potentieel afbreekbaar is onder respectievelijk aërobe en anaërobe omstandigheden. Aan de hand van de vermelde percentages en fracties wordt inzicht verkregen in de vrucht aan verontreiniging die met een bepaalde techniek kan worden aangepakt: de 'performance' van de techniek.

De kleur van de vakken geeft aan of in potentie risico's van de betreffende categorie te verwachten zijn. Rood is daarbij een indicatie voor risico's voor de mens door uitdamping; blauw is een indicatie voor uitloging vanuit de bron naar de pluim. Naarmate meer vakken rood of blauw gekleurd zijn en/of de percentages in de vakken hoog zijn, is het uitvoeren van een op de locatie gerichte risico-evaluatie wenselijker. Aan de hand van de kleuraanduiding wordt snel een indruk verkregen van de categorieën waarvan de componenten risico's veroorzaken en waarvan de verwijdering als doel van de sanering zou moeten worden gesteld.

In de afbeelding is ook de minerale olie factor (MO factor) opgenomen. Deze geeft de verhouding tussen de hoeveelheid olie (C_6-C_{40}) en de hoeveelheid minerale olie ($C_{10}-C_{40}$) aan. Met de MO factor kunnen de gehalten van de standaard minerale olie (MO) analyses gebruikt worden om de totale hoeveelheid olie (C_6-C_{40}) te schatten.

Een voorbeeld van een categorie van de fingerprint is uitgewerkt in afbeelding 1. Het massapercentage in de olie geeft het percentage van het totale gehalte (C_6-C_{40}) olie in de betreffende categorie. De potentiële biologische afbreekbaarheid geeft die *fractie* van de categorie die biologisch afbreekbaar is. In het hieronder gegeven voorbeeld betekent dat $0.9 \cdot 64\% = 57.6\%$ aëroob afbreekbaar is. Daar een component zowel aëroob als anaëroob afbreekbaar kan zijn, hoeft de totale fractie (aëroob, anaëroob en slecht afbreekbaar) niet 1 te zijn. De fingerprints van de onderzochte monsters zijn opgenomen in bijlage 1.



Afbeelding 1: voorbeeld categorie fingerprint

2.1 Karakterisatie verontreiniging

De karakterisatie van de verontreiniging wordt per locatie besproken.

EPON

Op de EPON locatie zijn in totaal 3 monsters onderzocht. In tabel 1 staan de resultaten. Het gehalte betreft de totale hoeveelheid olie C₆-C₄₀. De concentratie is de concentratie die gemeten wordt bij evenwicht tussen de olieverontreiniging en water.

Tabel 1: gehalte en concentratie EPON locatie

monster	Gehalte [mg/kg d.s.]	Concentratie [µg/l]
24	4.310	1.130
203	3.190	1.140
207	10.340	2.860

De samenstellingprofielen van de afzonderlijke monsters op de locatie Nijmegen zijn weergegeven in tabel 2. Tevens is de gemiddelde samenstelling aangegeven.

Tabel 2: fracties aan stofgroepen in de oliephase van de monsters van de locatie EPON

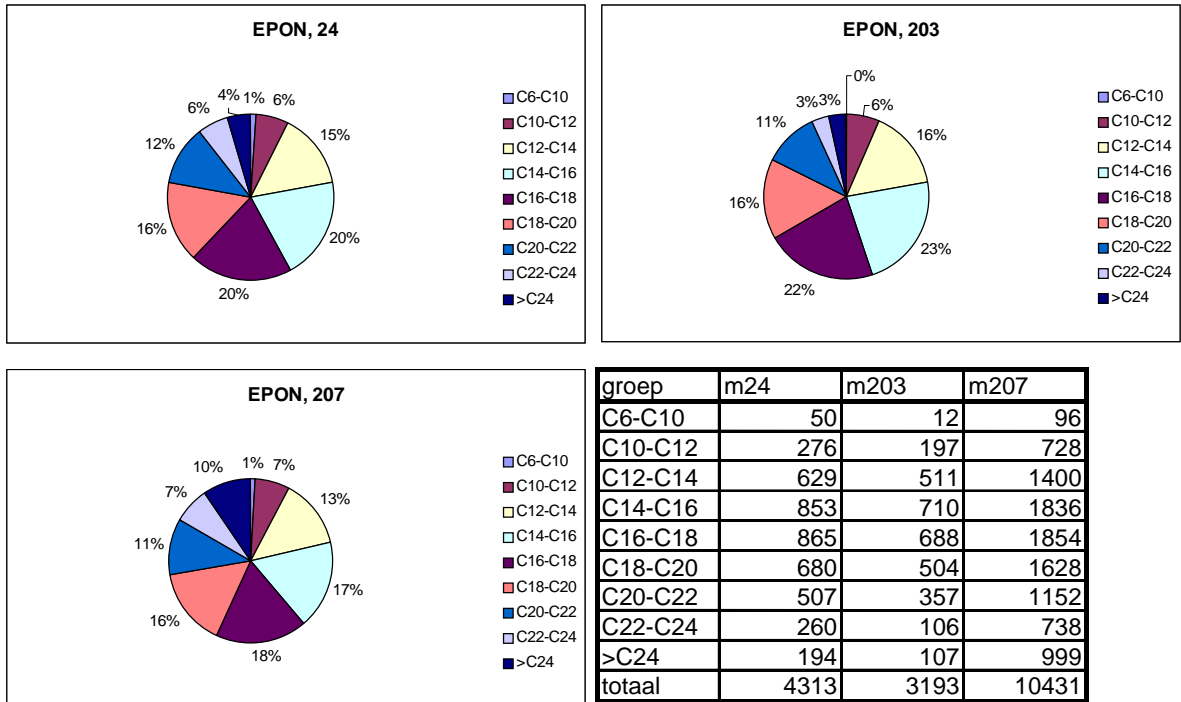
Oliefase Stofgroep	Monster			
	24	203	207	Gem.
Vluchtige aromaten	0,000	0,000	0,000	0,000
Fenylalkanen	0,568	0,461	0,380	0,470
Lichte polycyclische verbindingen	0,083	0,073	0,209	0,122
Zware polycyclische verbindingen	0,146	0,106	0,150	0,134
n-Alkanen	0,018	0,021	0,007	0,015
Vertakte alkanen	0,131	0,243	0,186	0,187
Overige a-polaire koolwaterstoffen	0,043	0,085	0,023	0,050
Polaire koolwaterstoffen	0,012	0,011	0,043	0,022
Totaal	1,000	1,000	1,000	1,000

De monsters van de locatie EPON lijken sterk op elkaar. Zij bestaan alle voor een zeer groot deel uit fenylalkanen met relatief grote fracties aan lichte en zware polycyclische verbindingen en vertakte alkanen. De kleine aanwezige verschillen uit zich in:

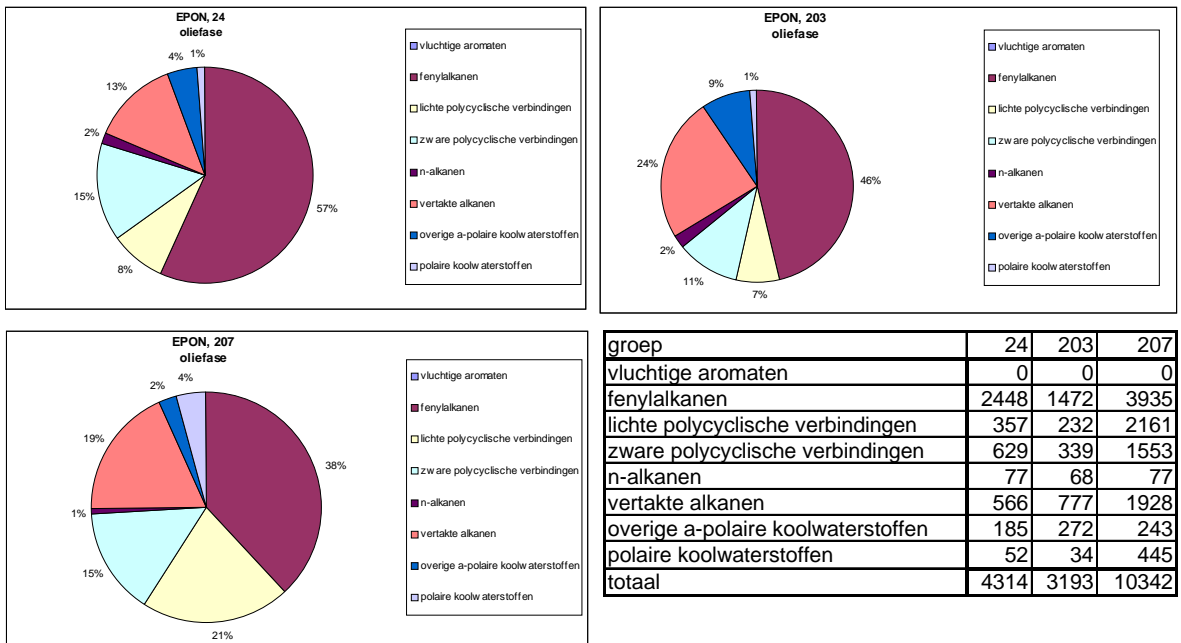
- De grotere fractie aan lichte polycyclische verbindingen in monster 207 dat ten koste lijkt te zijn gegaan van de fractie aan fenylalkanen. Deze laatste fractie is echter ook in monster 207 nog verreweg de grootste fractie
- de relatief grote fractie aan polaire koolwaterstoffen in monster 207

Over het geheel genomen lijkt monster 207 enigszins afwijkend van samenstelling ten opzichte van de beide andere monsters. De verschillen zijn echter klein.

De samenstelling van de verschillende monsters naar koolstofketen staan in afbeelding 2 en naar stofgroep in afbeelding 3. Toelichting van de stofgroepen is opgenomen in bijlage 2. De samenstelling van de olie in de waterfase is opgenomen in bijlage 3.



Afbeelding 2: samenstelling naar koolstofgroep voor locatie EPON



Afbeelding 3: samenstelling naar stofgroep voor locatie EPON

Petroleumhaven

Op de Petroleumhaven locatie zijn in totaal 4 monsters onderzocht. In tabel 3 staan de resultaten. Het gehalte betreft de totale hoeveelheid olie C₆-C₄₀. De concentratie is de concentratie die gemeten wordt bij evenwicht tussen de olieverontreiniging en water.

Tabel 3: gehalte en concentratie Petroleumhaven locatie

monster	Gehalte [mg/kg d.s.]	Concentratie [μ g/l]
T7	1.030	3.250
T8	1.780	1.780
T9	637	1.050
T10	3.690	1.690

De samenstellingsprofielen van de afzonderlijke monsters op de locatie Schoonebeek zijn weergegeven in tabel 4. Tevens is de gemiddelde samenstelling aangegeven.

Tabel 4: fracties aan stofgroepen in de oliefase van de monsters van de locatie Petroleumhaven

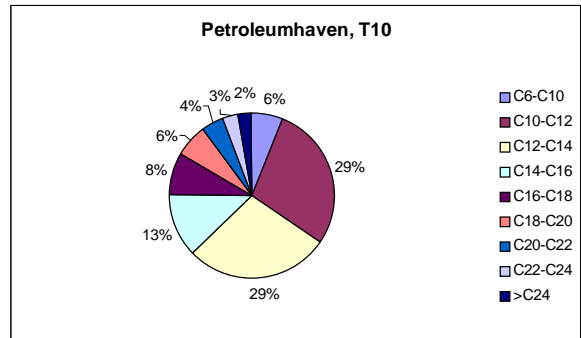
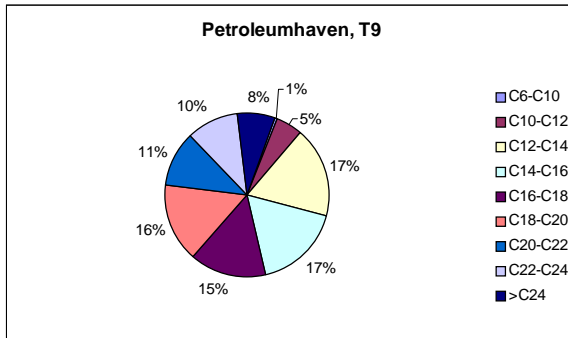
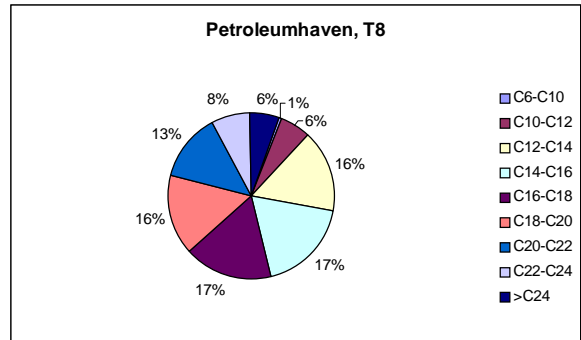
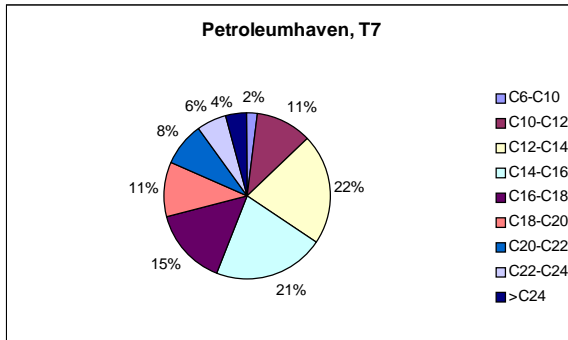
Oliefase	Monster				
	T7	T8	T9	T10	Gem.
Vluchtige aromaten	0,003	0,016	0,000	0,000	0,005
Fenylalkanen	0,072	0,132	0,054	0,281	0,135
Lichte polycyclische verbindingen	0,035	0,001	0,029	0,023	0,022
Zware polycyclische verbindingen	0,028	0,000	0,000	0,004	0,008
n-Alkanen	0,049	0,239	0,142	0,035	0,116
Vertakte alkanen	0,782	0,401	0,773	0,594	0,638
Overige a-polaire koolwaterstoffen	0,000	0,195	0,002	0,060	0,064
Polaire koolwaterstoffen	0,032	0,016	0,005	0,003	0,014
Totaal	1,002	1,000	1,005	1,000	1,002

De monsters van de locatie Petroleumhaven bestaan voor het overgrote deel uit vertakte alkanen. Daarnaast zijn de fracties aan de overige stofgroepen wisselend van grootte en aard. De belangrijkste verschillen uiten zich in:

- de aanwezigheid van een duidelijk aantoonbare fractie aan vluchtige aromaten in monster T8 en de volledige afwezigheid daarvan in de monsters T9 en T10
- de relatief grotere aanwezigheid van fenylalkanen in monster T10
- de vrijwel volledige afwezigheid van lichte polycyclische verbindingen in monster T8
- de beduidend grotere aanwezigheid van zware polycyclische verbindingen in monster T7
- de relatief kleinere aanwezigheid van vertakte alkanen in monster T8
- de grote aanwezigheid van 'overige a-polaire koolwaterstoffen' in monster T8 en de (vrijwel) afwezigheid daarvan in de monsters T7 en T9
- de grotere aanwezigheid van polaire koolwaterstoffen in de monsters T7 en T8 in vergelijking tot de monsters T9 en T10

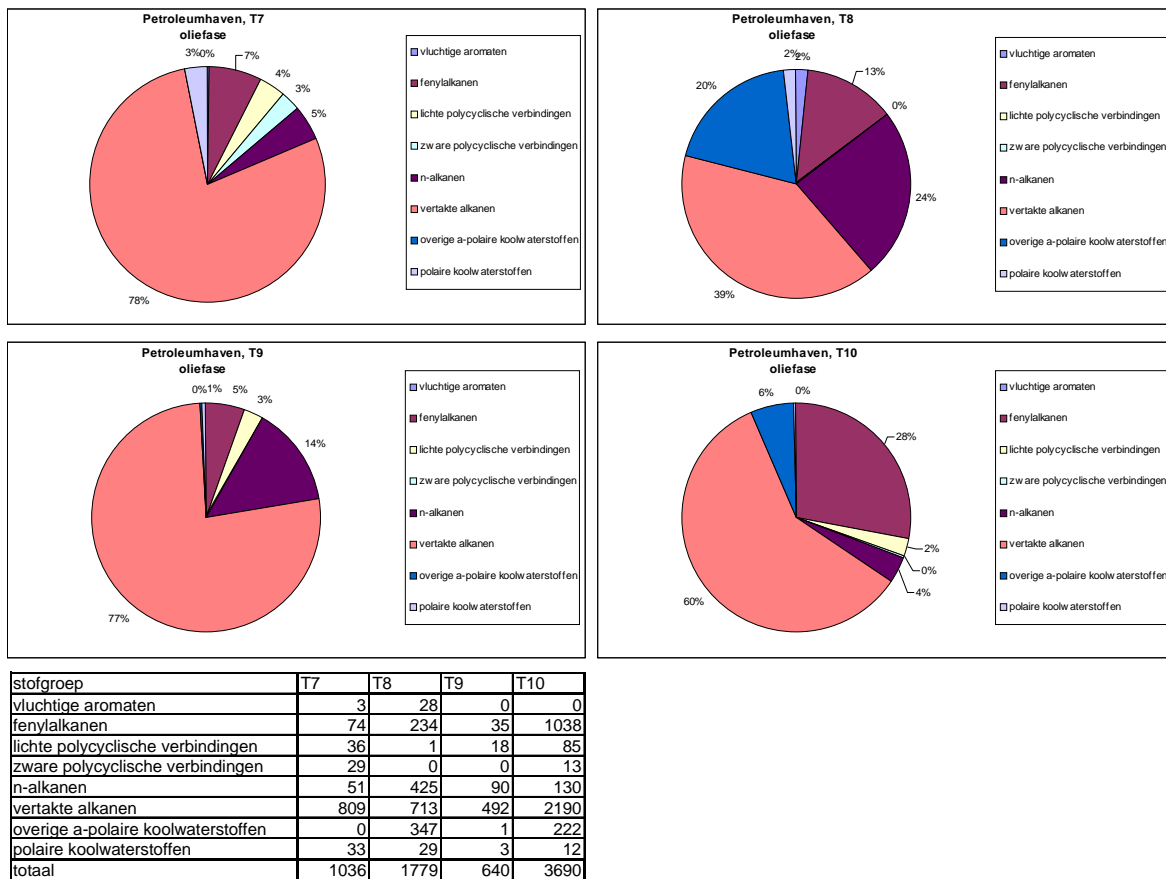
In het algemeen kan de olie van de locatie Petroleumhaven worden omschreven als een olie met veel vertakte alkanen en relatief weinig polycyclische verbindingen.

De samenstelling van de verschillende monsters naar koolstofketen is af te lezen in afbeelding 4 en naar stofgroep in afbeelding 5. Toelichting van de stofgroepen is opgenomen in bijlage 2. De samenstelling van de olie in de waterfase is opgenomen in bijlage 3.



groep	T7	T8	T9	T10
C6-C10	19	10	4	239
C10-C12	116	103	33	1029
C12-C14	222	288	115	1036
C14-C16	220	317	111	467
C16-C18	155	306	97	308
C18-C20	113	277	100	239
C20-C22	86	237	70	163
C22-C24	62	135	65	120
>C24	43	104	49	88
totaal	1037	1777	643	3690

Abbeelding 4: samenstelling naar koolstofgroep voor locatie Petroleumhaven



Afbeelding 5: samenstelling naar stofgroep voor locatie Petroleumhaven

NAM Schoonebeek

Op de NAM locatie Schoonebeek zijn in totaal 5 monsters onderzocht. In tabel 5 staan de resultaten. Het gehalte betreft de totale hoeveelheid olie C₆-C₄₀. De concentratie is de concentratie die gemeten wordt bij evenwicht tussen de olieverontreiniging en water.

Tabel 5: gehalte en concentratie NAM locatie Schoonebeek

monster	Gehalte [mg/kg d.s.]	Concentratie [µg/l]
B1	7.920	80
B3	9.960	320
13	88.840	930
16	17.300	1.110
20	20.120	780

De samenstellingsprofielen van de afzonderlijke monsters op de locatie Schoonebeek zijn weergegeven in tabel 6. Tevens is de gemiddelde samenstelling aangegeven.

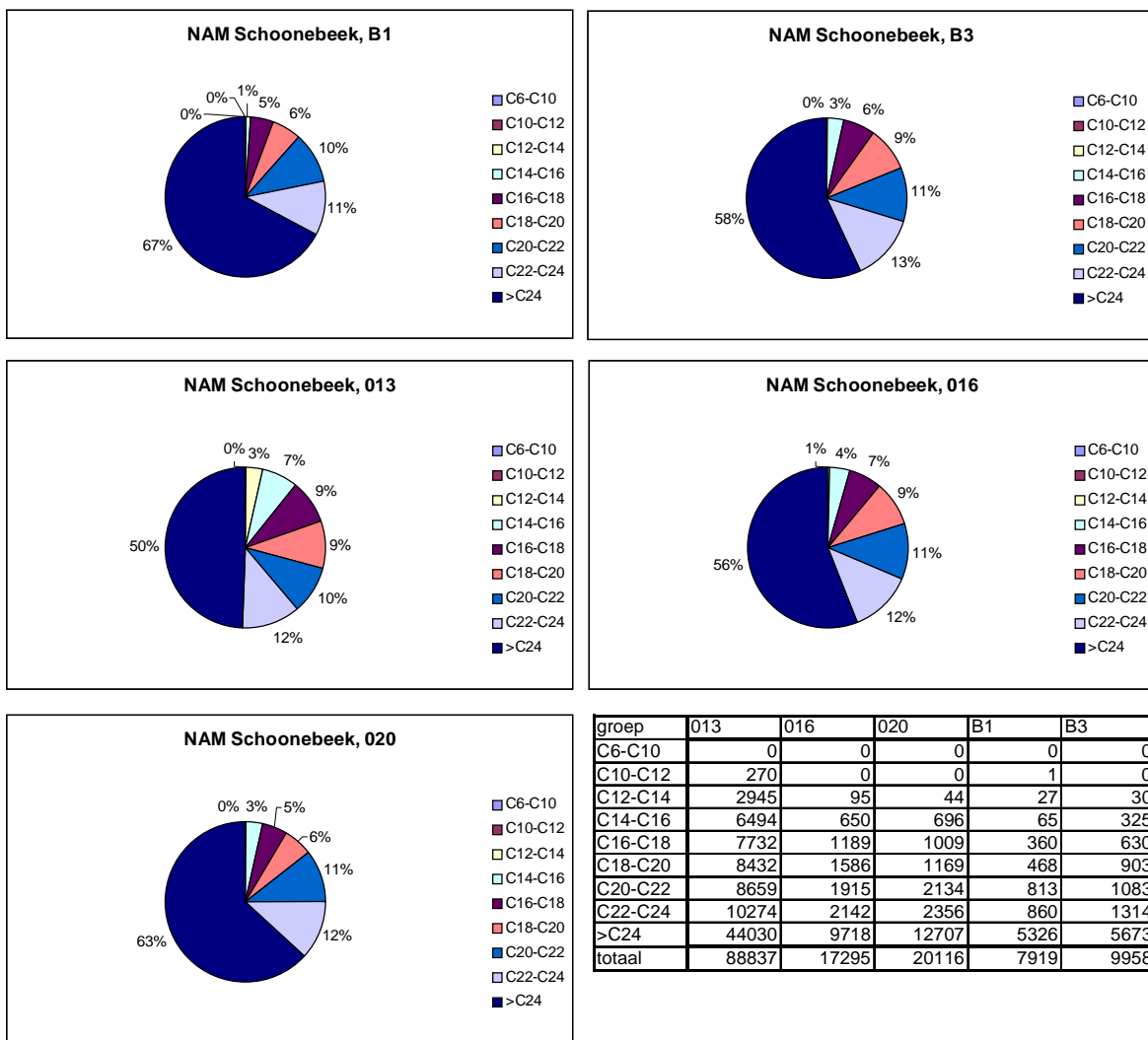
Tabel 6: fracties aan stofgroepen in de oliefase van de monsters van de locatie

Oliefase Stofgroep	Monster					
	B1	B3	O13	O16	O20	Gem.
Vluchtige aromaten	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fenylalkanen	0,000	0,000	0,014	0,000	0,014	0,006
Lichte polycyclische verbindingen	0,000	0,013	0,026	0,020	0,035	0,019
Zware polycyclische verbindingen	0,036	0,000	0,013	0,005	0,030	0,017
n-Alkanen	0,058	0,044	0,043	0,053	0,049	0,049
Vertakte alkanen	0,900	0,931	0,866	0,888	0,815	0,880
Overige a-polaire koolwaterstoffen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Polaire koolwaterstoffen	0,006	0,012	0,039	0,034	0,058	0,030
Totaal	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,001

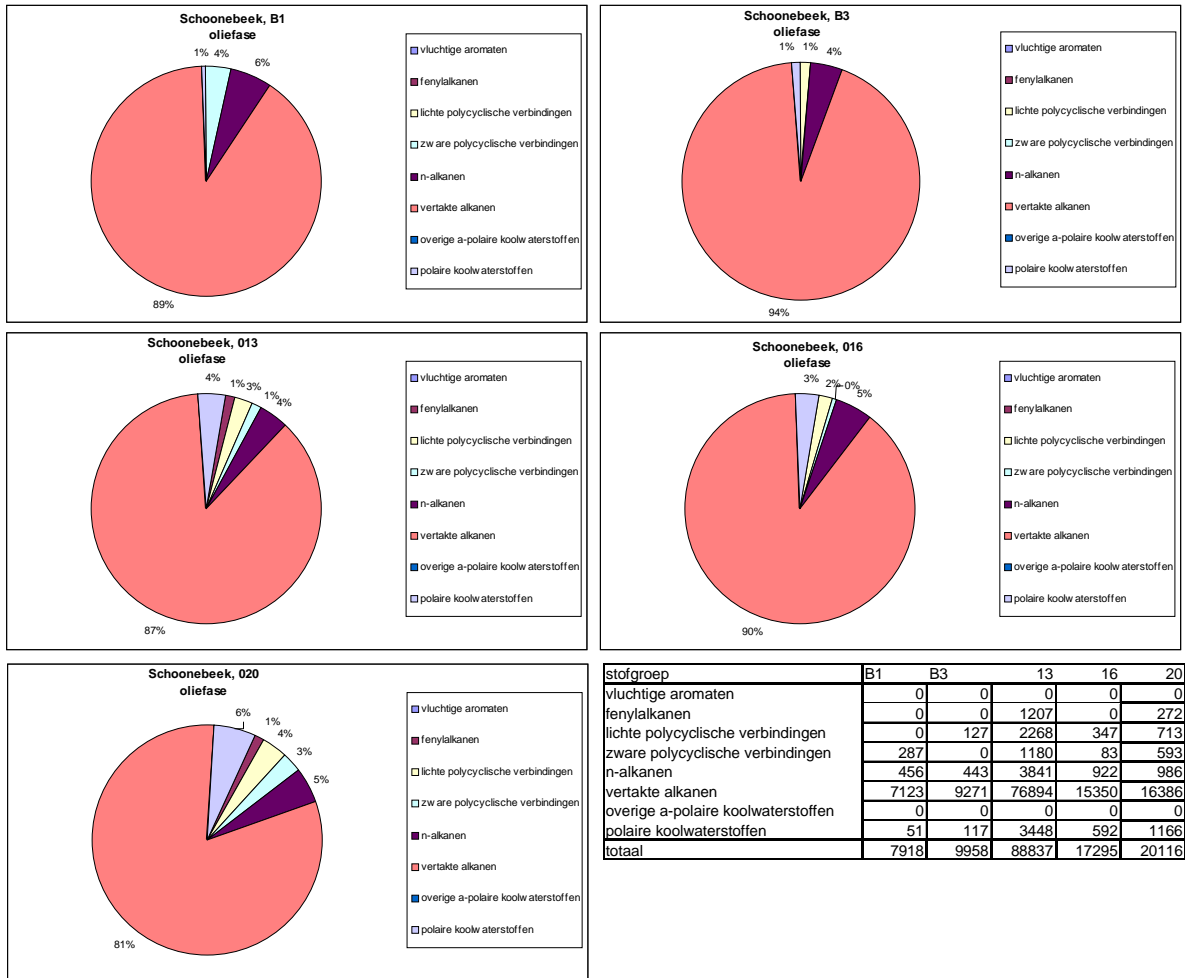
De monsters van de locatie Schoonebeek lijken sterk op elkaar. Zij bestaan alle voor het overgrote deel uit vertakte alkanen met slechts kleine fracties aan fenylalkanen, lichte en zware polycyclische verbindingen, n-alkanen en polaire koolwaterstoffen. De kleine aanwezige verschillen uiten zich in:

- Het iets grotere fracties van alle 'overige' stofgroepen buiten die van de vertakte alkanen in monster O20
- de aanwezigheid van fenylalkanen in de monsters O13 en O20 en de afwezigheid daarvan in de overige monsters
- de afwezigheid van lichte polycyclische verbindingen in monster B1
- de afwezigheid van zware polycyclische verbindingen in monster B3, de kleinere aanwezigheid daarvan in de monsters O13 en O16 en de grotere aanwezigheid in de monsters B1 en O20
- de aanwezigheid van kleinere fracties aan polaire koolwaterstoffen in de monsters B1 en B3 in vergelijking tot de monsters O13, O16 en O20

De samenstelling van de verschillende monsters naar koolstofketen is opgenomen in afbeelding 6 en naar stofgroep in afbeelding 7. Toelichting van de stofgroepen is opgenomen in bijlage 2. De samenstelling van de olie in de waterfase is opgenomen in bijlage 3.



Afbeelding 6: samenstelling naar koolstofgroep voor locatie NAM Schoonebeek



Afbeelding 7: samenstelling naar stofgroep voor locatie NAM Schoonebeek

2.2 Vergelijking van de samenstellingprofielen met 'gangbare' olieprofielen

In tabel 7 is het bereik aan gemeten fracties aan stofgroepen in de monsters van de drie locaties vergeleken met het bereik zoals dat op basis van eerdere oliekaracterisaties in 'gangbare', niet-benzine-achtige monsters wordt aangetroffen. Benzineachtige monsters onderscheiden zich van het hier gepresenteerde 'gangbare' samenstellingprofiel door (veel) grotere fracties aan vluchtige aromaten en n-alkanen en kleinere fracties aan fenylalkanen en lichte polycyclische verbindingen. Het benzineachtige referentieprofiel lijkt voor de onderzochte monsters niet van belang.

Tabel 7: fracties aan stofgroepen in de oliefase van de onderzochte monsters in vergelijking tot 'gangbare' samenstellingen

Oliefase	Locatie			
	Schoonebeek	Petroleumhaven	Nijmegen	Gangbaar
Vluchtige aromaten	0,000	0,000-0,016	0,000	0,000-0,010
Fenylalkanen	0,000-0,014	0,054-0,281	0,380-0,568	0,203-0,433
Lichte polycyclische verbindingen	0,000-0,035	0,001-0,035	0,073-0,209	0,217-0,588
Zware polycyclische verbindingen	0,000-0,036	0,000-0,028	0,106-0,150	0,000-0,224
n-Alkanen	0,043-0,058	0,035-0,239	0,007-0,021	0,001-0,010
Vertakte alkanen	0,815-0,931	0,401-0,782	0,131-0,243	0,045-0,340
Overige a-polaire koolwaterstoffen	0,000	0,000-0,195	0,023-0,085	0,000-0,059
Polaire koolwaterstoffen	0,006-0,058	0,003-0,032	0,011-0,043	0,003-0,112

Uit tabel 7 blijkt dat de olie van de locatie Schoonebeek opvalt door de relatief geringe fracties aan fenylalkanen en lichte polycyclische verbindingen en de relatief grote fracties aan n-alkanen en vertakte alkanen. Het profiel vertoont met name vanwege de grote fractie aan vertakte alkanen sterke overeenkomsten met dat van een olie zoals die bijvoorbeeld in een matig verontreinigde waterbodem is aangetroffen. In beide gevallen zou het profiel kunnen duiden op een relatief sterk 'verouderde' olie, waaruit alle vluchtige, uitspoelbare en afbreekbare verbindingen grotendeels zijn verdwenen.

Ook het samenstellingprofiel van de olie van de locatie Petroleumhaven valt op door de relatief geringe fractie aan lichte polycyclische verbindingen en de relatief grote fracties aan n-alkanen en vertakte alkanen. De fractie aan vertakte alkanen is iets minder extreem, de fractie aan n-alkanen iets extremer dan van de locatie Schoonebeek.

De olie van de locatie Nijmegen valt grotendeels binnen het bereik van 'gangbare' profielen. De fractie aan fenylalkanen is enigszins aan de hoge kant, dat van de lichte polycyclische verbindingen enigszins aan de lage kant.

2.3 Verschillen in samenstellingprofielen tussen de locaties

De vergelijking met gangbare samenstellingprofielen geeft aan dat er verschillen in samenstelling van de olie aanwezig lijken te zijn tussen de verschillende locaties. Dit is met name relevant indien ook toxiciteitverschillen tussen de locaties zichtbaar zijn. Met het oog dáárop zijn de verschillen in samenstelling tussen de locaties nader statistisch beoordeeld. Dit is gedaan door middel van de F-toets waarvan de resultaten in tabel 8 zijn gepresenteerd aan de hand van de F-waarden en de significantieniveaus daarvan. De F-waarde geeft de verhouding weer tussen de verschillen tussen de locaties en de verschillen binnen de locaties. Indien deze verhouding groot is, kunnen de verschillen tussen de locaties niet meer worden afgedaan als toevallige fluctuaties die ook binnen locaties voorkomen. De verschillen zijn dan significant. De mate van significantie wordt aangegeven als een overschrijdingskans. De overschrijdingskans geeft aan hoe groot de kans is dat de betreffende F-waarde wordt gevonden terwijl er in werkelijkheid géén verschillen tussen de locaties bestaan. Een kleine overschrijdingskans geeft dus aan dat de gevonden F-waarde 'onwaarschijnlijk' is indien de locaties níet verschillen. Daaruit wordt in dat geval geconcludeerd dat de locaties dus wel verschillen.

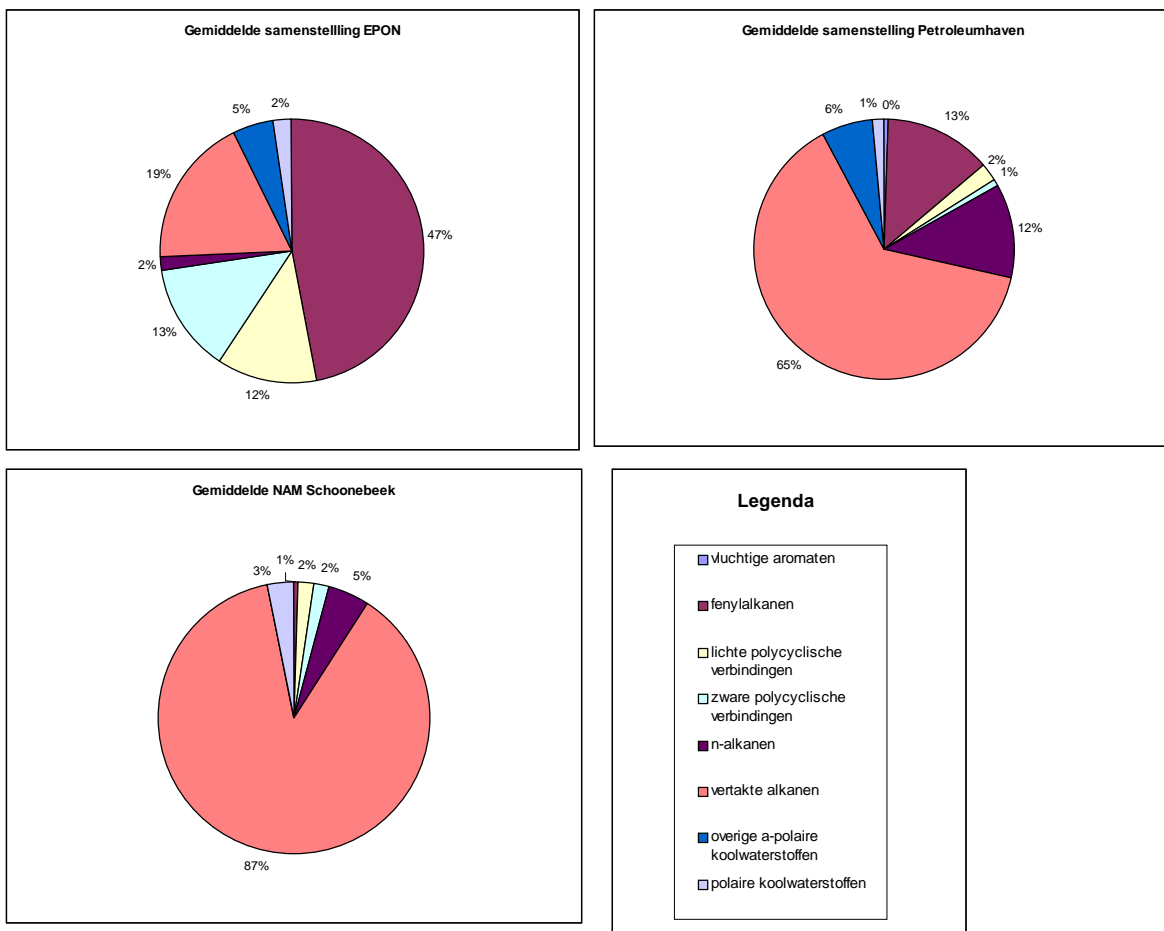
Tabel 8: F-waarden en significantieniveaus voor verschillen tussen de locaties

Stofgroep	oliefase		Waterfase	
	F-waarde	Significantie	F-waarde	Significantie
Vluchtige aromaten	0,38	>25%	0,59	>25%
Fenylalkanen	8,84	0,5-1%	2,81	10-25%
Lichte polycyclische verbindingen	1,65	10-25%	0,54	>25%
Zware polycyclische verbindingen	14,65	<0,5%	0,15	>25%
n-Alkanen	0,87	>25%	0,33	>25%
Vertakte alkanen	9,91	0,5-1%	1,22	>25%
Overige a-polaire koolwaterstoffen	0,37	>25%	0,48	>25%
Polaire koolwaterstoffen	0,19	>25%	1,99	10-25%

Uit tabel 8 en afbeelding 8 volgt dat de oliesoorten op de drie locaties zich vooral onderscheiden naar hun fracties aan fenylalkanen, zware polycyclische verbindingen en vertakte alkanen. Deze verschillen zijn significant met een betrouwbaarheid van meer dan 99%. Indien de olie in contact wordt gebracht met water lost de olie gedeeltelijk op in de waterfase. Na verloop van tijd ontstaat er een evenwicht tussen de olie in de grond en de olie in de waterfase. Uit tabel 8 volgt dat indien de deze waterfasen voor de verschillende oliesoorten met elkaar vergeleken worden dat de verschillen niet met voldoende betrouwbaarheid significant te noemen zijn. Hooguit kan worden geconcludeerd dat de verschillen in samenstelling in de waterfase voor fenylalkanen en polaire koolwaterstoffen wat groter zijn dan voor de overige stofgroepen.

Zoals eerder gesteld is de (statistische) beschouwing van de verschillen in samenstelling van de olie tussen de locaties met name relevant indien ook in toxiciteit verschillen tussen de locaties worden geconstateerd. Er is dan een aanwijzing dat dit veroorzaakt kan worden door de meer of mindere aanwezigheid van bepaalde stofgroepen in de olie. Indien bijvoorbeeld de oliesoorten op de locatie Schoonebeek en Petroleumhaven sterker toxisch blijken, zou dit bijvoorbeeld kunnen liggen aan de relatief grote fractie aan vertakte alkanen.

Er zijn op basis van de stofgroepsamenstelling en de stofgroepeigenschappen zoals die met de oliekaracterisatie zijn vastgesteld, nog vele andere indelingen van de oliemonsters in groepen mogelijk. De meest efficiënte werkwijze hierin is de monsters eerst op basis van de toxiciteitbeoordeling in te delen in categorieën en vervolgens een soortgelijke statistische analyse uit te voeren als in deze rapportage op basis van locaties heeft plaatsgevonden. Resultaat van een dergelijke exercitie is een uitspraak of een verschil in samenstelling wellicht de verklaring is voor een verschil in toxiciteit. Bij samenstelling behoeft daarbij niet uitsluitend te worden gedacht aan bepaalde stofgroepen zoals in deze rapportage maar kunnen ook aan andere karakteristieken worden gebruikt zoals de fractie aan stoffen in een bepaalde oplosbaarheid, verzadigde dampspanning of $(\log)K_{ow}$. Om een idee te geven van de mogelijkheden is een indeling naar $\log(Kow)$ gegeven in bijlage 4.



Afbeelding 8: gemiddelde samenstelling oliefase per locatie

2.4 Biologische afbraak

Van alle monsters is de potentiële biologische afbreekbaarheid bepaald. In tabel 9, 10 en 11 zijn de resultaten voor de verschillende locaties opgenomen. Uit de onderstaande tabellen blijkt dat de monsters per locatie elkaar niet veel ontlopen. De verschillen tussen de locaties onderling zijn groter. Hierbij valt het op dat van de locatie NAM Schoonebeek bijna niets meer afbreekbaar is van de olie. Toelichting betreffende de biologische afbreekbaarheid is opgenomen in bijlage 2.

Tabel 9: potentiële biologische afbreekbaarheid locatie EPON

EPON Monster	Oliefase			Waterfase		
	Aëroob	Anaëroob	Slecht	Aëroob	Anaëroob	Slecht
24	68	1	32	77	12	22
203	57	1	43	75	11	14
206	84	4	36	84	17	15

Tabel 10: potentiële biologische afbreekbaarheid locatie Petroleumhaven

Petroleumhaven Monster	Oliefase			Waterfase		
	Aëroob	Anaëroob	Slecht	Aëroob	Anaëroob	Slecht
T7	19	3	81	87	65	5
T8	30	4	70	89	54	11
T9	23	1	77	95	67	5
T10	34	0	66	79	10	14

Tabel 11: potentiële biologische afbreekbaarheid locatie NAM Schoonebeek

NAM Schoonebeek Monster	Oliefase			Waterfase		
	Aëroob	Anaëroob	Slecht	Aëroob	Anaëroob	Slecht
B1	6	1	94	42	42	58
B3	7	1	93	100	77	0
13	12	4	88	71	51	4
16	11	3	89	97	75	3
20	16	6	84	88	61	3

3 Conclusies en aanbevelingen

Geconcludeerd wordt dat:

1. De samenstellingsprofielen van de monsters van eenzelfde locatie vertonen sterke overeenkomsten
2. De samenstellingsprofielen van de verschillende locaties onderscheiden zich door verschillen in de fracties aan fenylalkanen, zware polycyclische verbindingen en vertakte alkanenen.
3. De samenstellingsprofielen van de locaties Schoonebeek en Petroleumhaven wijken af van de profielen zoals die tot nu toe in niet-benzineachtige olieverontreinigingen zijn aangetroffen.

Het is ook mogelijk om de toxiciteit per monster te bekijken om zo de relevante parameter(s) voor de toxiciteit te bepalen. Daarnaast zijn er natuurlijk nog vele andere mogelijkheden. Er zijn op basis van de stofgroepsamenstelling en de stofgroepeigenschappen zoals die met de oliekaracterisatie is vastgesteld, nog vele andere indelingen van de oliemonsters in groepen mogelijk. De meest efficiënte werkwijze hierin is de monsters eerst op basis van de toxiciteitbeoordeling in te delen in categorieën en vervolgens een soortgelijke statistische analyse uit te voeren als in deze rapportage op basis van locaties heeft plaatsgevonden. Resultaat van een dergelijke exercitie is een uitspraak of een verschil in samenstelling wellicht de verklaring is voor een verschil in toxiciteit. Bij samenstelling behoeft daarbij niet uitsluitend te worden gedacht aan bepaalde stofgroepen zoals in deze rapportage maar kunnen ook aan andere karakteristieken worden gebruikt zoals de fractie aan stoffen met een bepaalde oplosbaarheid, verzadigde dampspanning of $(\log)K_{ow}$.



Bijlage 1: fingerprints

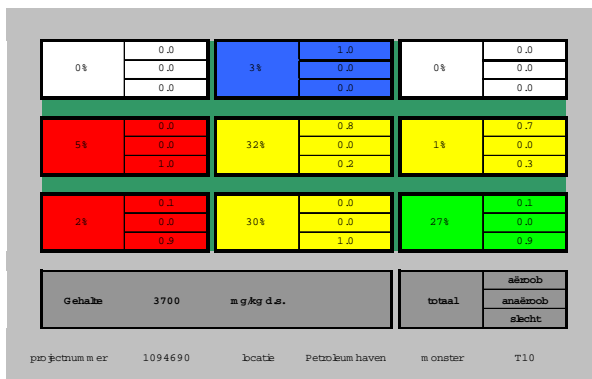
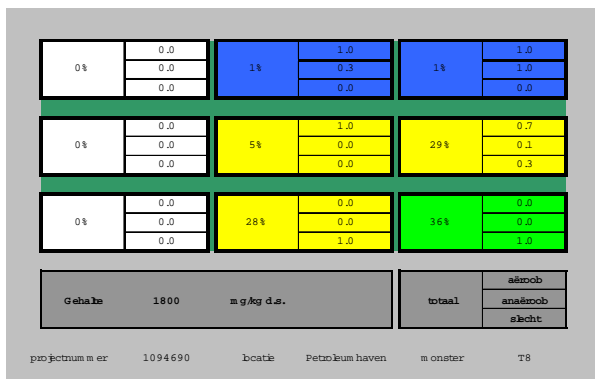
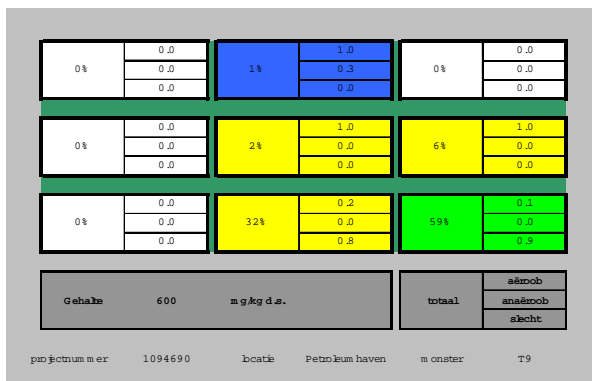
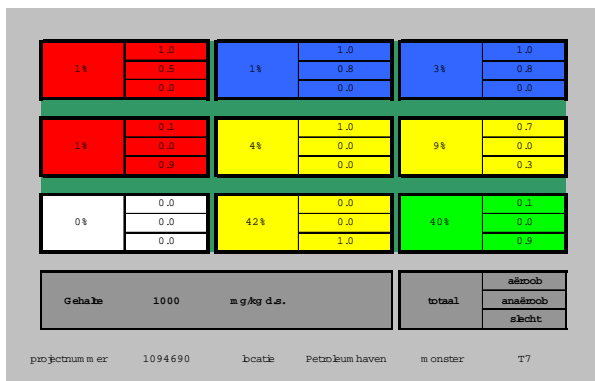


0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0
	0.0		0.0		0.0
	0.0		0.0		0.0
1%	0.0	28%	0.9	56%	0.7
	0.0		0.0		0.0
	1.0		0.1		0.3
0%	0.0	7%	0.0	7%	0.2
	0.0		0.0		0.0
	0.0		1.0		0.8
Gehalte 4300 mg/kg d.s.				totaal	aëroob
					anaëroob
					slecht
projectnummer	1094690	locatie	BEM Nijmegen	monster	24

0%	0.0	1%	1.0	1%	1.0
	0.0		0.0		0.8
	0.0		0.0		0.0
0%	0.0	21%	0.8	48%	0.8
	0.0		0.0		0.0
	0.0		0.2		0.2
0%	0.0	17%	0.1	12%	0.0
	0.0		0.0		0.0
	0.0		0.9		1.0
Gehalte 3200 mg/kg d.s.				totaal	aëroob
					anaëroob
					slecht
projectnummer	1094690	locatie	BEM Nijmegen	monster	203

0%	0.0	1%	1.0	3%	1.0
	0.0		0.1		0.5
	0.0		0.0		0.0
1%	0.0	26%	0.9	51%	0.7
	0.0		0.0		0.1
	1.0		0.1		0.3
0%	0.0	5%	0.1	14%	0.0
	0.0		0.0		0.0
	0.0		0.9		1.0
Gehalte 10300 mg/kg d.s.				totaal	aëroob
					anaëroob
					slecht
projectnummer	1094690	locatie	BEM Nijmegen	monster	207

Afbeelding 1: fingerprint locatie EPON



Afbeelding 2: fingerprints locatie Petroleumhaven



Afbeelding 3: fingerprints locatie NAM Schoonebeek



Bijlage 2: samenstelling en afbreekbaarheid

Samenstelling en afbreekbaarheid

De samenstelling van de olie wordt beschreven aan de hand van een indeling in stofgroepen. Op basis van de oplosbaarheden in water en lucht kan een grove indeling worden gemaakt van het soort stoffen waaruit de olie bestaat. Er is gekozen om de olie in negen groepen in te delen. Dit zijn acht groepen van stoffen die vaak in een olie voorkomen, waarvan BTEX de bekendste is, en een groep overige a-polaire koolwaterstoffen. Van deze negen groepen is bekend of ze al dan niet biologisch afbreekbaar zijn (zie tabel 1).

Bij de indeling is verschil gemaakt tussen C₃- en C₄- benzeenisomeren en fenylalkanen. Chemisch gezien lijken ze op elkaar zoals in de onderstaande afbeeldingen te zien is. Het onderscheid is gemaakt omdat de benzeenisomeren met korte vertakkingen nog wel anaëroob afbreekbaar zijn. Worden de vertakkingen groter dan is de stof niet meer anaëroob afbreekbaar. Om een zelfde reden is ook onderscheid gemaakt tussen de lichte polycyclische verbindingen en de 4+ringstructuren. De lichte polycyclische verbindingen zijn nog wel aëroob afbreekbaar maar de grotere zware polycyclische verbindingen zijn slecht aëroob afbreekbaar. Biologische afbraak van vertakte alkanen blijkt ook slecht te verlopen terwijl de n-alkanen relatief goed aëroob afbreekbaar zijn. In de groep overige a-polaire koolwaterstoffen zitten alle stoffen die we niet tot een van de bovenstaande groepen kunnen rekenen. Tenslotte de groep polaire koolwaterstoffen. Dit zijn componenten die een extreem hoge oplosbaarheid in water hebben. Dit kunnen stoffen als fenol of cresol zijn. Vaak betreft het afbraakproducten van oliecomponenten.

Tabel 1: samenstelling naar stofgroep

Stofgroep	Aëroob	Anaëroob
BTEX	Ja	Ja
C ₃ - en C ₄ - benzeenisomeren	Ja	Ja
Fenylalkanen	Ja	Slecht
Lichte polycyclische verbindingen	Ja	Slecht
Zware polycyclische verbindingen	Slecht	Slecht
n-alkaan	Ja	Slecht
Vertakte alkaan	Slecht	Slecht
Overige a-polaire koolwaterstoffen	Slecht	Slecht
Polaire koolwaterstoffen	Ja	Ja



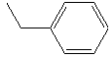
BTEX



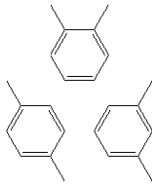
Benzeen



tolueen

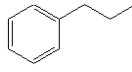


ethylbenzeen

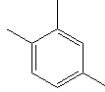


xylenen

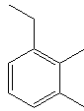
**voorbeelden
C₃-C₄ benzeen-
isomeren**



Propylbenzeen

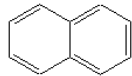


1,2,3-trimethylbenzeen

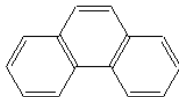


1-ethyl-2,3-dimethylbenzeen

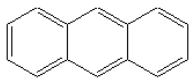
**Voorbeelden
lichte polycyclische
verbindingen**



Naftaleen

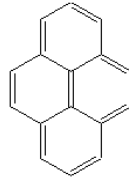


fenantreen

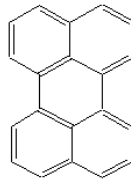


anthraceen

**Voorbeelden
zware polycyclische
verbindingen**



Pyreen



peryleen



Voorbeelden
n-alkanen



Hexaan

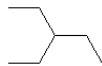


heptaan

Voorbeelden
vertakte alkanen



2,3 dimethylpentaan



3- ethylpentaan

Voorbeelden
overig a-polaire koolwaterstoffen

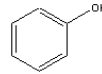


1-octeen

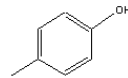


1,2 dimethylcyclo
hexaan

Voorbeelden
polaire koolwaterstoffen



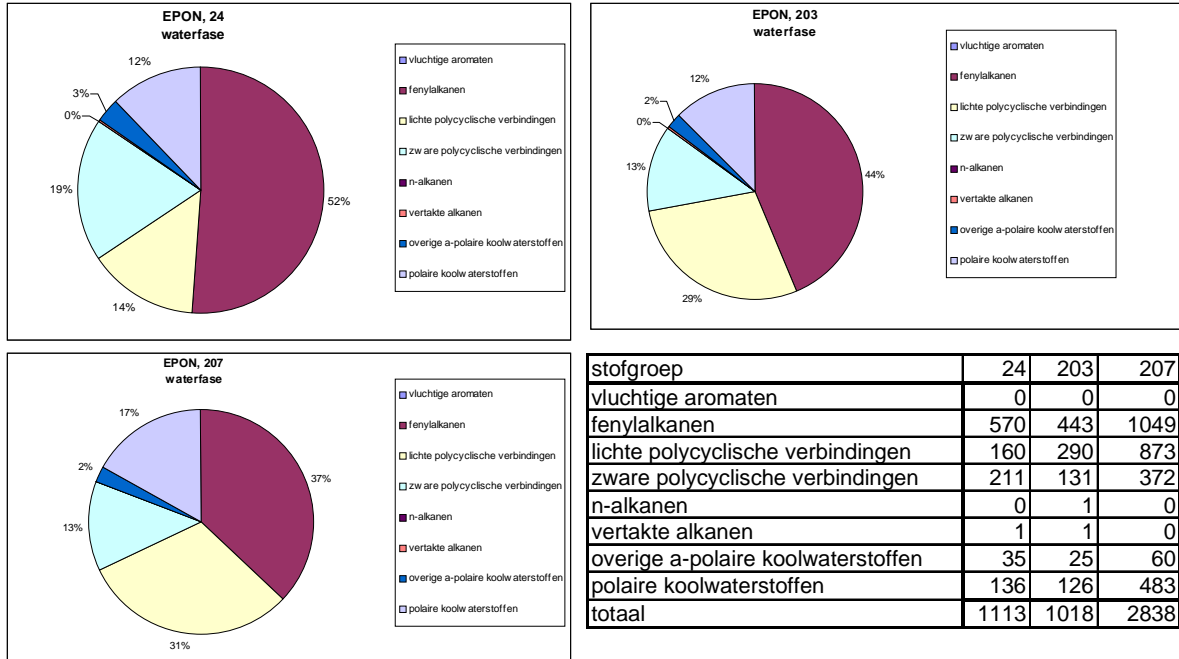
Fenol



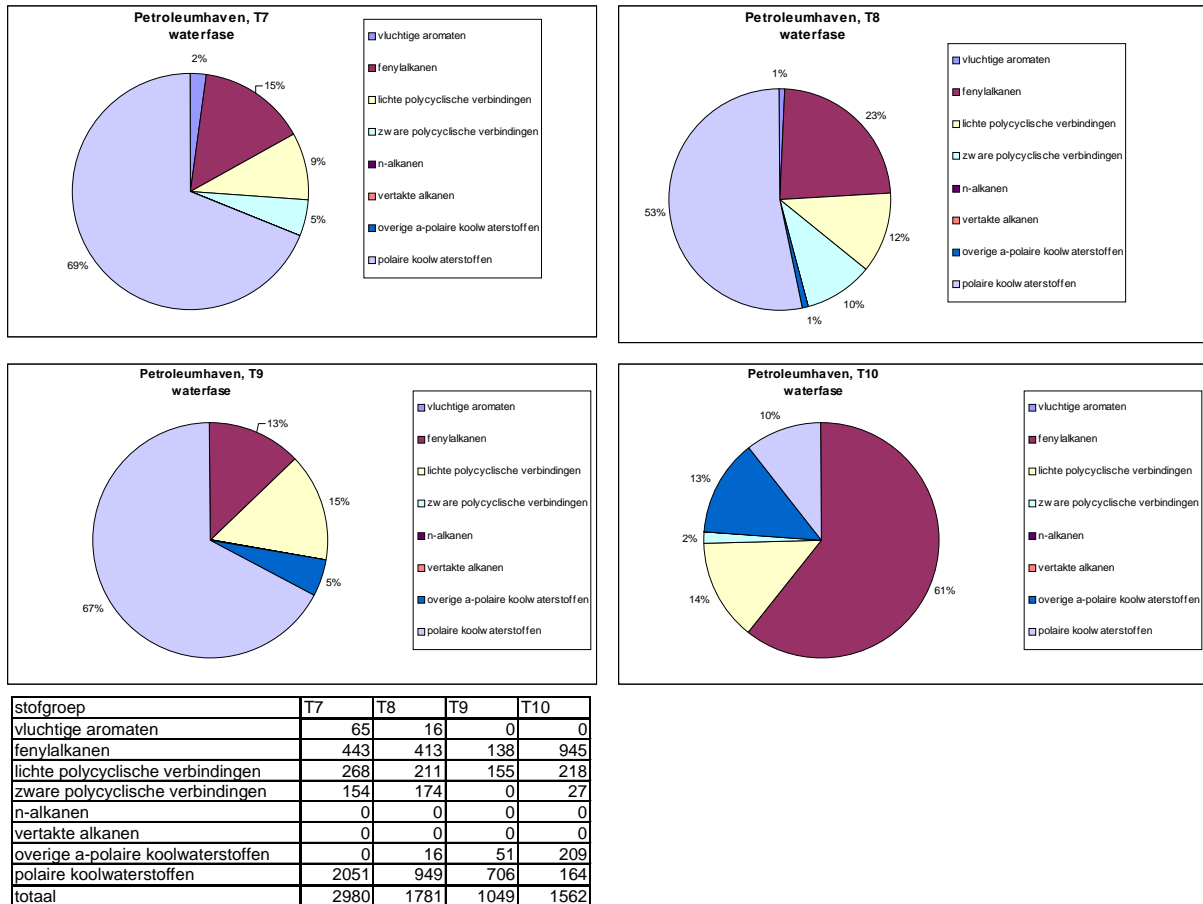
para cresol



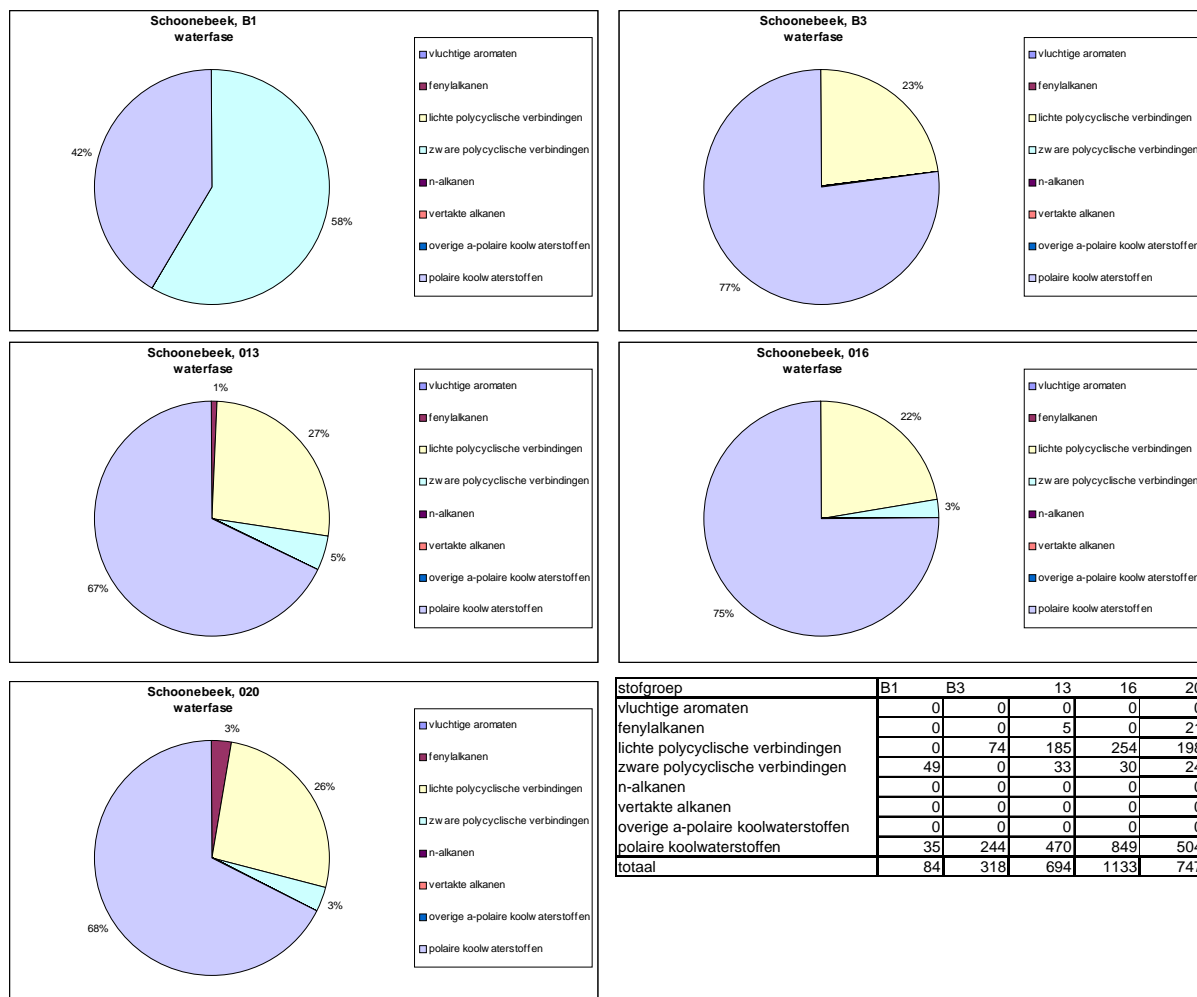
Bijlage 3: samenstelling waterfase



Afbeelding 1: samenstelling waterfase locatie EPON



Afbeelding 2: samenstelling waterfase locatie Petroleumhaven



Afbeelding 3: samenstelling waterfase locatie NAM Schoonebeek



Bijlage 4: indeling olie naar log Kow



4 Indeling olie naar logKow

De toxiciteit van een oliecomponent wordt onder andere bepaald door de opname van de oliecomponent in plant of dier. Bij de testen die door Aquasence zijn uitgevoerd, is het aannemelijk dat voor de EC20 en Bait Lamina testen een groot deel van het contact tussen olie en organisme via de waterfase verloopt. De oliecomponent dient hiervoor eerst in het water op te lossen om vervolgens opgenomen te worden door het organisme. Hieruit kan opgemaakt worden dat de oplosbaarheid in water van de oliecomponent van belang is. Daarnaast dient het organisme de oliecomponent op te nemen. Een maat voor de opname in organisme zou de lipofiliteit (vetoplosbaarheid) van een oliecomponent kunnen zijn.

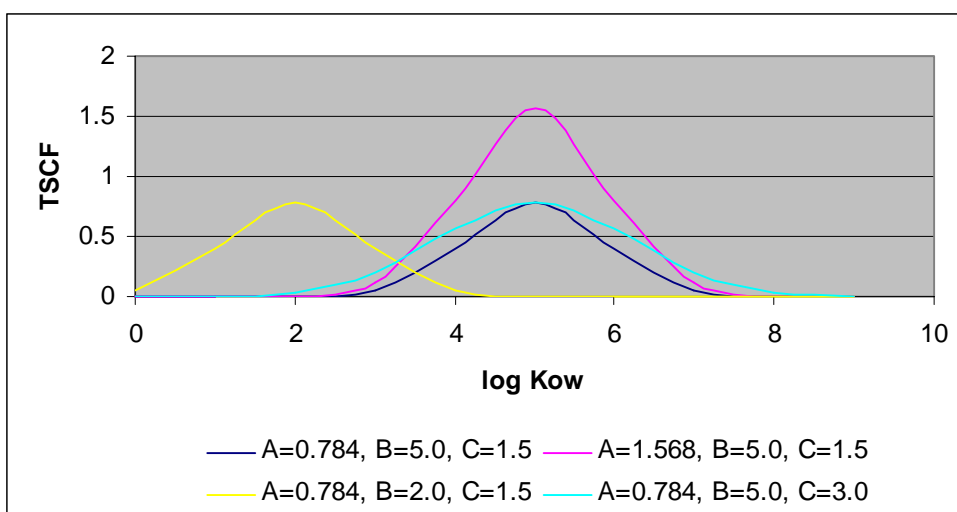
In de literatuur [1] wordt vaak gebruik gemaakt van de octanol-water verdelingscoëfficiënt (K_{ow} -waarde) van een stof om de opname in organisme te beschrijven. Uit metingen blijkt [1] dat in eerste instantie met toenemende K_{ow} -waarde de opname in organisme toeneemt. Hieraan blijkt een maximum te zitten, neemt de K_{ow} -waarde verder toe, dan blijkt de opname weer te dalen. Dat er een maximum is, valt fysisch te verklaren. Bij toenemende K_{ow} -waarde stijgt de oplosbaarheid in vetten, maar daalt de oplosbaarheid in water. Bij lage K_{ow} -waarde zal in eerste instantie de oplosbaarheid in vetten zo laag zijn dat de opname in organisme gering is. Bij hogere K_{ow} -waarde is de oplosbaarheid in vetten groot, maar is de oplosbaarheid in water laag. Daardoor is het contact tussen de oliecomponent en het organisme gering.

Een vergelijking die vaak gebruikt wordt om bovenstaande proces te beschrijven is de Transpiration Stream Concentration Factors (TSCF) van Stone en Wood [2].

TSCF = concentration in transpiration stream/concentration in external solution. In het onderzoek van Briggs *et al.* wordt de volgende vergelijking gegeven voor de TSCF:

$$TSCF = A * e^{-(\log K_{ow} - B)^2 / C}$$

Met $A = 0.783$
 $B = 1.78$
 $C = 2.44$



Afbeelding 1: TSCF bij verschillende constanten

Andere parameterwaarden zouden ook kunnen worden toegepast. Het belangrijkste van deze vergelijking is de gaussische vorm. In afbeelding 1 is deze vergelijking voor een aantal waarden van A, B en C weergegeven.

De TSCF -vergelijking is gebruikt om de meetgegevens van Aquasence en de oliekaracterisatie met elkaar te vergelijken. Er zijn enkele manieren om de TSCF van een olie te berekenen. Bijvoorbeeld door de gemiddelde Kow waarden van de olie in te vullen in vergelijking 1. Gekozen is om voor iedere component de Kow waarde te bepalen en vervolgens voor iedere component de TSCF te berekenen.

De TSCF van een olie is vervolgens op twee manieren berekend.

$$TSCF = \sum TSCF_i * \text{gehalte}_i$$

$$TSCF = \sum TSCF_i * \text{concentratie}_i$$

Van het Triade project zijn de metingen van de monsters 24, 203 en 207 van de EPON locatie en de monsters T7, T8 en T10 van de locatie Petroleumhaven uitgezet tegen de TSCF. De resultaten van de locatie NAM Schoonebeek zijn niet gebruikt omdat de gemeten effecten waarschijnlijk veroorzaakt worden door de lage pH van de grondmonsters. In de afbeeldingen 2 tot en met 4 staan achtereenvolgens de EC20, Bait lamina 14 dagen, Regenworm overleving en Regenworm reproductie uitgezet tegen de TSCF. Voor de eerste twee zijn de gemeten concentraties in de waterfase gebruikt om de TSCF te berekenen. De Regenworm blijkt beter te correleren met de TSCF berekend met de gehalten in de grond. De waarden voor de constanten B en C in de vergelijking voor TSCF worden gefit aan het gemeten effect. Het criterium voor een 'goede fit' is dat er een dalend effect (toenemende toxiciteit) is gemeten bij toenemende TSCF. Voor de reproductie geldt dat een stijgend effect een toename in de toxiciteit betekent. Daarom wordt hier een stijgende trend met toenemende TSCF verwacht.

Voor de test met de slaplanten konden geen trend worden gevonden. Voor de EC20 lijkt een relatie met de concentratie met (poly)cyclische koolwaterstoffen ook mogelijk.

Algemeen

Er zijn op beide locaties 3 monsters beschikbaar waarop zowel de oliekaracterisatie als de proeven van Aquasence zijn uitgevoerd. Indien de locaties apart worden bekeken zijn er drie meetpunten. Het is niet mogelijk om op basis van deze beperkte informatie een relatie tussen toxiciteit en oliesoort te vinden. Er is wel getracht om een trend te vinden. Voor een aantal monsters is dit ook gelukt. Daarnaast is het effect uitgezet tegen het gehalte in de grond. Hieronder staan de bevindingen kort per test beschreven.

EC20

Er wordt voor beide locaties een dalende trend gevonden (toxiciteit neemt toe) met zowel toenemende TSCF waarden, concentratie (poly)cyclische koolwaterstoffen als gehalten. Deze trend werd verwacht. Indien de meetgegevens van beide locaties gecombineerd worden, is er ook een dalende trend te zien. De TSCF lijkt deze trend iets beter weer te geven dan het gehalte en de concentratie (poly)cyclische koolwaterstoffen. De EC20 versus de concentratie (poly)cyclische koolwaterstoffen is als een mogelijk alternatief gegeven. Naast deze stofgroepen zijn er nog andere mogelijkheden, maar gezien het geringe aantal meetpunten lijkt het niet zinvol om alle alternatieven na te gaan.

Bait Lamina 14 dagen

Er is een duidelijk dalende trend gevonden (toxiciteit neemt toe) met toenemende TSCF waarden en gehalten voor de Petroleumhaven locatie. De EPON locatie laat geen trend zien. Indien de meetgegevens van beide locatie gecombineerd worden, is er een dalende trend waar te nemen bij de TSCF. Hierbij wordt een meetpunt van de locatie EPON buiten beschouwing gelaten. De TSCF lijkt bij combinatie van de twee locaties de trend beter te kunnen beschrijven.

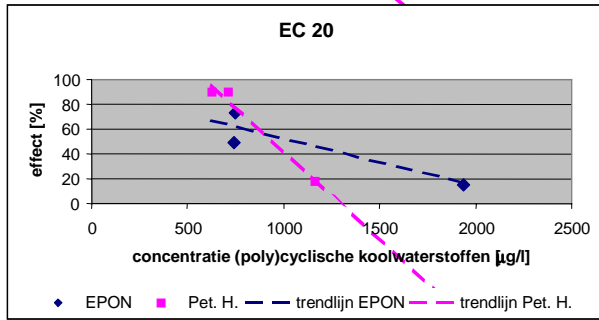
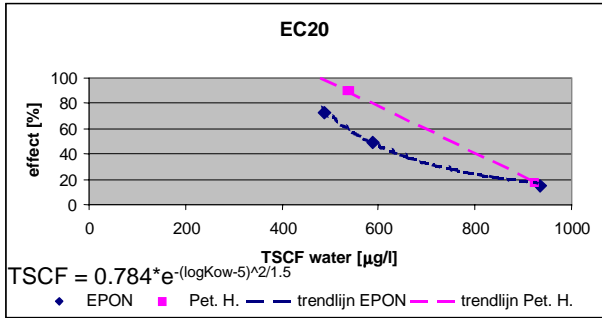
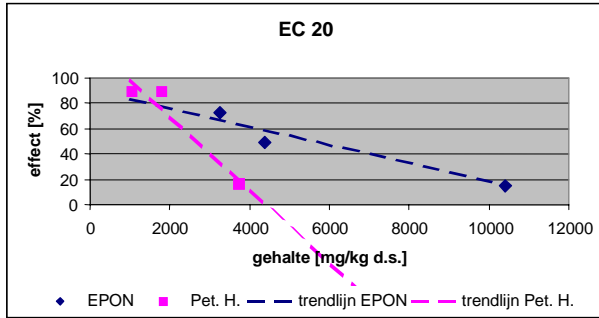
Regenworm reproductie

De EPON locatie laat een stijgende trend zien (toxiciteit neemt toe) bij toenemende TSCF-waarden en gehalten. De Petroleumhaven laat geen trend zien, maar hier is ook nauwelijks of geen effect gemeten. Indien beide locaties gecombineerd worden, zou er mogelijk een trend waarneembaar zijn. Deze trend wordt beter weergegeven door de TSCF dan door de gehalten. De TSCF-waarden zijn hier berekend op basis van het gehalte van de oliecomponenten in plaats van de concentratie. Daar de regenworm de olie mogelijk consumeert is het een relatie met het gehalte in de bodem te verwachten.

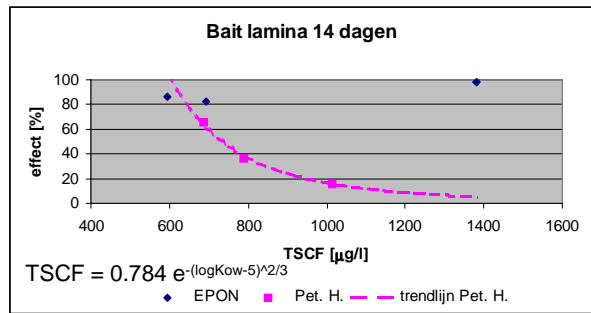
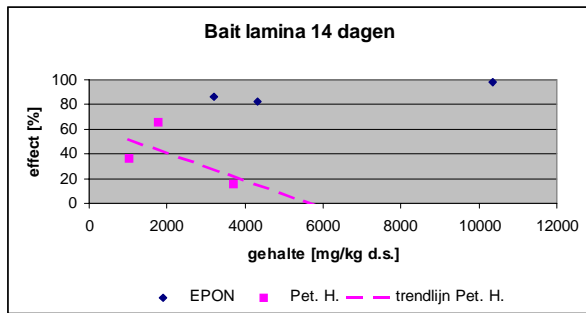
Discussie

Uit de afbeeldingen blijkt dat er zowel een trend waarneembaar is tussen de gemeten effecten versus de gehalten als tussen de gemeten effecten versus de TSCF. Indien de meetgegevens van beide locaties gecombineerd worden lijkt de TSCF de trend beter weer te geven dan het gehalte. Indien er geen andere locatiespecifieke effecten te verwachten zijn dan alleen het verschil in oliesoort dan is de TSCF mogelijk een betere parameter om voorspellingen omtrent de toxiciteit van een olie te doen dan het gehalte. De TSCF is een parameter waarin de verschillen in samenstelling van de olie verdisconteerd worden. Gezien het geringe aantal meetpunten is het (nog) niet mogelijk om relaties af te leiden waarmee het gemeten effect voorspeldt kan worden op basis van de samenstelling van de olie.

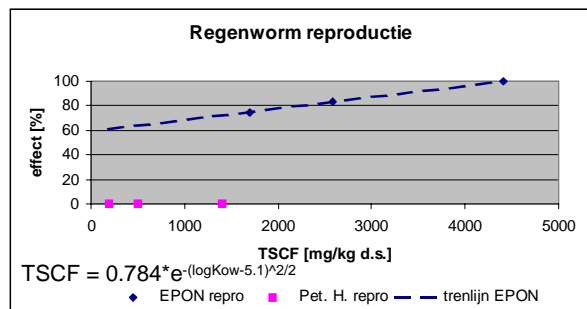
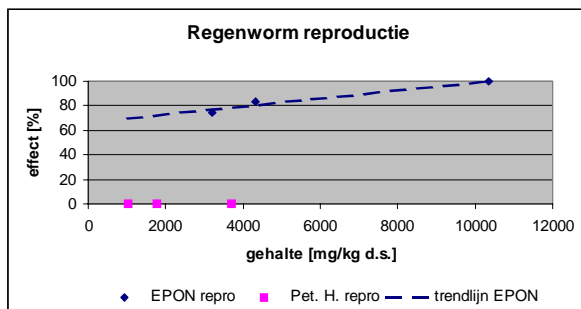
Voor de drie gemeten effecten is een vergelijking van TSCF afgeleid met constante $B=5$ en een constante C die varieert tussen de 1.5 en 3. Hieruit wordt geconcludeerd dat met name stoffen met een $\log K_{ow}$ -waarde van rond de 5 (4 tot 6) een relatief grote bijdrage leveren aan de toxiciteit van een olie. De stofgroepen fenylalkanen en zware polycyclische verbindingen hebben vooral $\log K_{ow}$ -waarden tussen de 4 en 6 daarnaast kunnen er in de groep overig nog stoffen voorkomen met een K_{ow} -waarde tussen de 4 en 6.



Afbeelding 2: gehalte en TSCF versus EC20



Afbeelding 3: gehalte en TSCF versus bait lamina 14 dagen

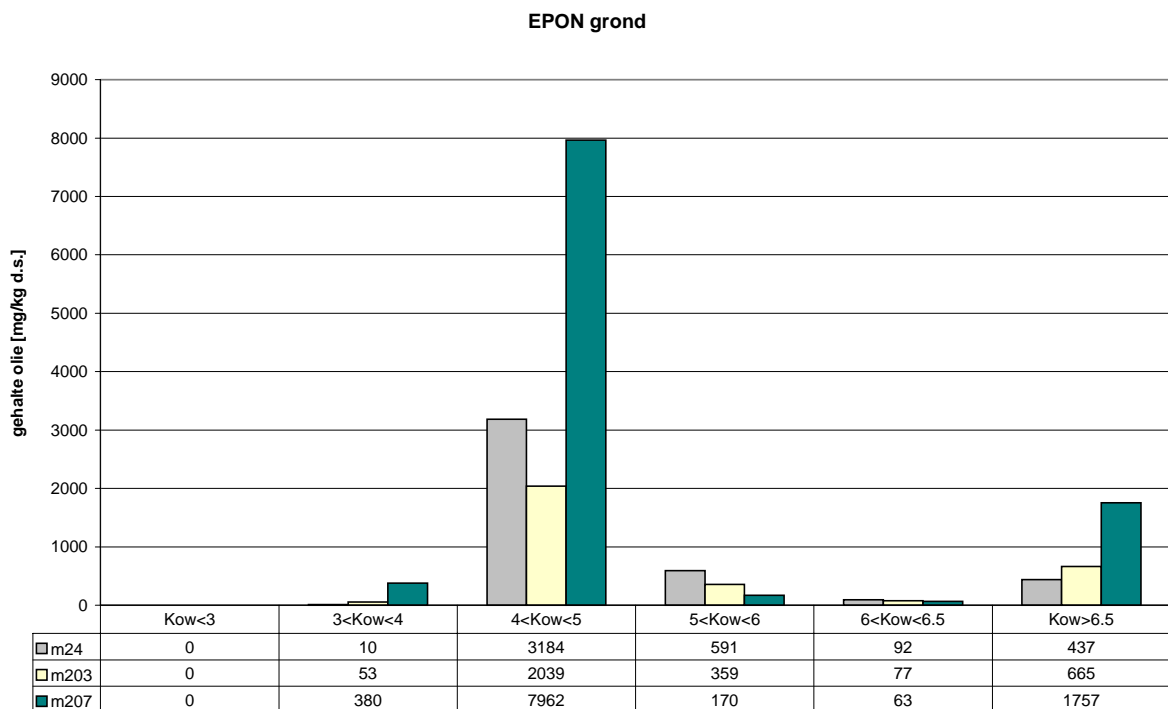


Afbeelding 4: gehalte en TSCF versus Regenworm reproductie



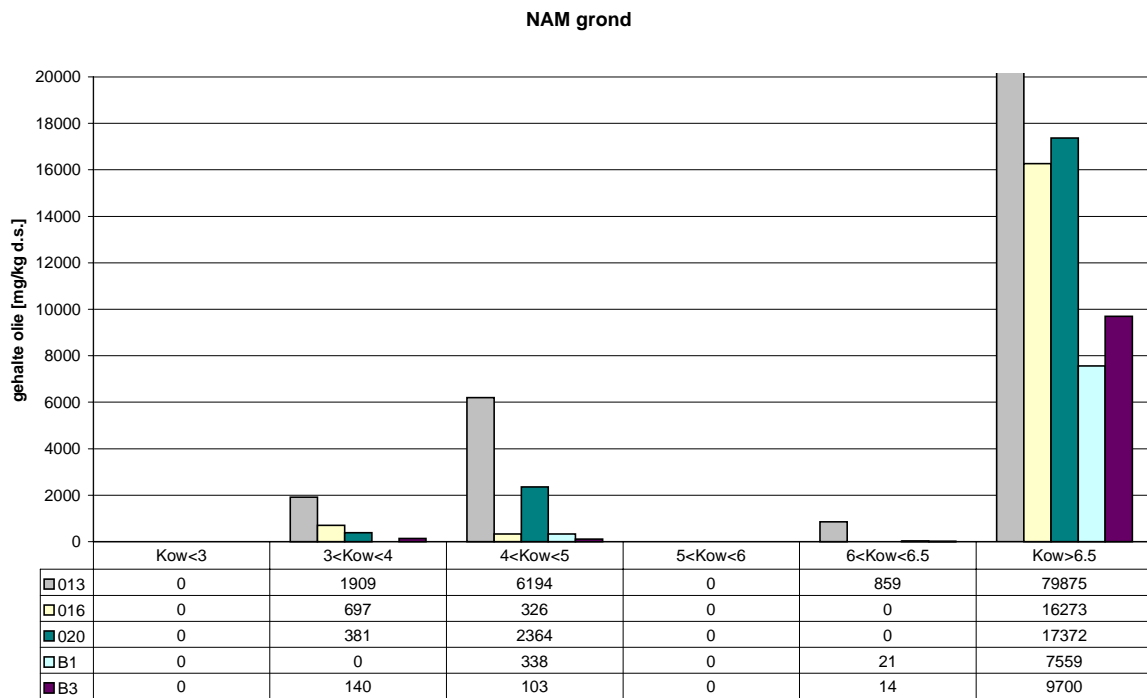
De uitgangspunten voor de indeling naar log K_{ow} zijn:

1. Log K_{ow} kan berekend worden volgens: $\log K_{ow} = 4.68 - 0.72 \log (\text{Oplosbaarheid in water})^1$
2. Er zijn 6 min of meer arbitraire categorieën van log K_{ow} gedefinieerd.
3. Log $K_{ow} < 3$ is als ondergrens gekozen omdat er in olie meestal niet of nauwelijks componenten voorkomen met een kleinere K_{ow} dan 3
4. Log $K_{ow} > 6.5$ is als bovengrens gekozen omdat de betrouwbaarheid van grotere K_{ow} -waarden twijfelachtig is.
5. Een categorie is de sommatie van het gehalte van alle componenten met een K_{ow} tussen de genoemde waarden.

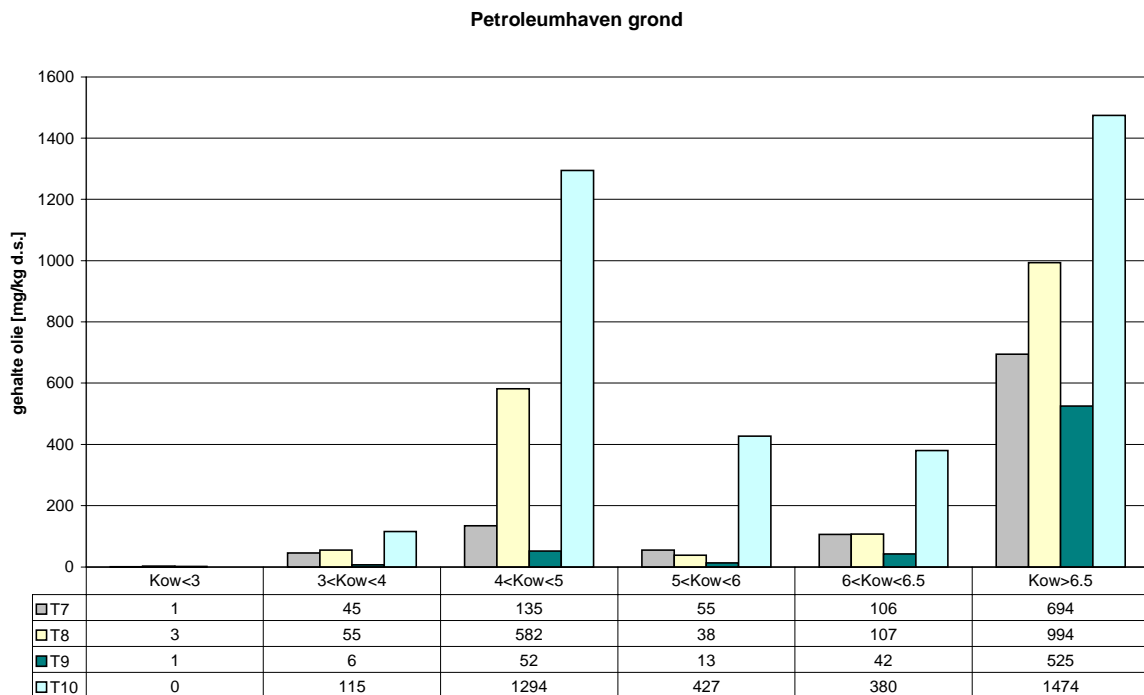


Afbeelding 5: samenstelling naar log K_{ow} locatie EPON

¹ Karickhoff, S.W. 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrofobic pollutants on natural sediments and soil. Chemosphere 10, 833-846



Afbeelding 6: samenstelling naar log K_{ow} locatie NAM Schoonebeek



Afbeelding 7: samenstelling naar log K_{ow} locatie Petroleumhaven