

NOBIS 95-2-02
VERBETERING VAN DE POSITIE VAN DE IN
SITU BIODEGRADATIEVARIANT DOOR TOE-
VOEGING VAN IMBITIE EN DRAINAGE AAN
BESTAANDE THEORIE

Fase 2: Oliekarakterisatie

ir. K.R. Weytingh (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)
ir. G.H.M.J. van der Sterren (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)
ir. P.O. de Vries (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)

juli 1998

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van CUR/NOBIS.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie - Fase 2: Oliekarakterisatie", juli 1998, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

CUR/NOBIS en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en CUR/NOBIS sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens CUR/NOBIS en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of CUR/NOBIS.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Improvement of the position of the in situ bioremediation alternative by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory - Phase 2: Oil characterization", July 1998, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

CUR/NOBIS and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and CUR/NOBIS hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of CUR/NOBIS and/or the contributors.

Titel rapport

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie
Fase 2: Oliekarakterisatie

CUR/NOBIS rapportnummer

95-2-02

Project rapportnummer

95-2-02 fase 2

Auteur(s)

ir. K.R. Weytingh
ir. G.H.M.J. van der Sterren
ir. P.O. de Vries

Aantal bladzijden

Rapport: 24
Bijlagen: 3

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. K.R. Weytingh, 0570-663907)
Universiteit Twente (dr.ir. H.J.H. Brouwers, 053-4894056)
Technische Universiteit Delft (ir. B. Putters, 015-2784845)
Provincie Gelderland (ing. J.F. Krom, 026-3599921)
Provincie Friesland (ing. D. Holwerda, 058-2925143)
Shell Research Ltd. (dr. G. Lethbridge, +44 151-3735032)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

De oliekaracterisatie is een ondersteunend instrument bij de keuze van een saneringstechniek. Uitgegaan wordt van de specifieke samenstelling en het mengselgedrag van de olie. Als product levert de oliekaracterisatie een grafische weergave, waarin de samenstelling, de oplosbaarheid in water en in lucht kunnen worden afgelezen. Hulplijnen in de figuur kunnen worden gebruikt om een grove indruk te verkrijgen van de moleculaire aard van de componenten. In een toelichting op de figuur wordt op basis van bovenstaande kenmerken een oordeel gegeven over de stripbaarheid, de uitspoelbaarheid, en de afbraakmogelijkheden bij een sanering.

De oliekaracterisatie is toepasbaar op alle olieverontreinigingen en levert informatie over de componenten tussen $C_6 - C_{40}$ (hieronder vallen de BTEX). Voor de karakterisatie is 400 gram grondmonster nodig met een minimaal verontreinigingsgehalte van circa 1.000 - 2.000 mg/kg d.s.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

afbreekbaarheid, in situ, mengsel, olie, oplosbaarheid

Vrije trefwoorden:

componentenanalyse, in situ spoelen, in situ strippen, karakterisatie

Titel project

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie

Projectleiding

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.
(ir. K.R. Weytingh, 0570-663907)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Improvement of the position of the in situ bioremediation alternative by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory
Phase 2: Oil characterization

CUR/NOBIS report number

95-2-02

Project report number

95-2-02 phase 2

Author(s)

ir. K.R. Weytingh
ir. G.H.M.J. van der Sterren
ir. P.O. de Vries

Number of pages

Report: 24

Appendices: 3

Executive organisation(s) (Consortium)

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. K.R. Weytingh, 0570-663907)
Universiteit Twente (dr.ir. H.J.H. Brouwers, 053-4894056)
Technische Universiteit Delft (ir. B. Putters, 015-2784845)
Provincie Gelderland (ing. J.F. Krom, 026-3599921)
Provincie Friesland (ing. D. Holwerda, 058-2925143)
Shell Research Ltd. (dr. G. Lethbridge, +44 151-3735032)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Oil characterization is a decision supporting tool for selection of remediation alternatives. Point of departure is the specific composition of the oil contaminant and its behaviour as a mixture. The contaminant's composition is displayed graphically. As a result of oil characterization, solubility of the components in water as well as in air can be read from the figure. To know the type of component, lines are added to the figure that help to find their molecular basis. Based upon these characteristics, an explanatory text is added to the figure, judging the possibilities of stripping, flushing, and biodegradation of the contaminant.

Oil characterization is applicable to all oil contaminants. It gives information on components from C₆ to C₄₀ (BTEX inclusive). The characterization needs 400 g of contaminated soil. Contaminant concentrations should exceed 1,000 to 2,000 mg/kg of dry matter.

Keywords**Controlled terms:**

degradability, in situ, mixture, oil, solubility

Uncontrolled terms:

characterization, component analysis, in situ flushing, in situ stripping

Project title

Improvement of the position of the in situ bioremediation alternative by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory

Projectmanagement

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.
(ir. K.R. Weytingh, 0570-669307)

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

VOORWOORD

In het kader van het project 'Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie' komen verschillende producten tot ontwikkeling. Eén van die producten is de oliekaracterisatie. De oliekaracterisatie is een instrument voor de ontwerper van (in situ) saneringsvarianten. De toepasbaarheid van in situ principes, zoals lucht- en waterextractie en afbraak vanuit het perspectief van de olieverontreiniging, worden hiermee inzichtelijk gemaakt.

Dit rapport kan als een opzichzelfstaand rapport worden gelezen, maar is één van de resultaten van fase 2 van het NOBIS-project 'Imbibitie en drainage'. In dit rapport wordt de methode van de oliekaracterisatie toegelicht. Voor de theoretische achtergrond wordt verwezen naar de rapportage van fase 1.

Voor de totstandkoming willen wij bijzondere dank zeggen aan de medewerkers van het chemisch laboratorium van de Universiteit Twente Adri Hovenstad en Wim Lengton en aan Jos Brouwers en Louis van de Ham van dezelfde Universiteit.

juli 1998

INHOUD

		SAMENVATTING	v
		SUMMARY	vi
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	METHODIEK	3
Hoofdstuk	3	OLIEKARAKTERISATIE	5
	3.1	Grafische weergave	5
	3.2	Toelichting grafische weergave	7
Hoofdstuk	4	VOORBEELDLOCATIES	9
	4.1	Locatie A	9
	4.2	Locatie B	10
	4.3	Locatie C	11
Hoofdstuk	5	MEERWAARDE VAN DE OLIEKARAKTERISATIE	15
Hoofdstuk	6	GEBRUIK VAN DE OLIEKARAKTERISATIE	17
Hoofdstuk	7	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	21
		LITERATUUR	23
Bijlage	A	FIGUUR 1: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE A	
Bijlage	B	FIGUUR 2: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE B	
Bijlage	C	FIGUUR 3: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE C	

SAMENVATTING

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie

Olie is een complex mengsel van aromaten, alkanen en andere koolwaterstoffen. De eigenschappen van deze stoffen gezamenlijk bepalen de eigenschappen van een olie. Het vaststellen van die eigenschappen was niet mogelijk en werd tot nu toe gekoppeld aan een type product (benzine, diesel) of aan een modelstof, zoals benzeen. Getracht is een methode te ontwikkelen die eigenschappen voor iedere olie kan bepalen.

Uitgangspunt daarbij is dat mengselgedrag van een olie kan worden beschreven met de wet van Raoult voor de gasfase en de partitiewet voor de waterfase. In fase 1 van het NOBIS-project 'Imbibitie en drainage' is aangetoond dat deze aanname acceptabel is. In de tweede fase is vervolgens een methodiek ontwikkeld om aan de hand van een grondmonster die eigenschappen van een olieverontreiniging te bepalen. De methodiek, die daarvoor is ontwikkeld, wordt 'de oliekaracterisatie' genoemd.

De oliekaracterisatie maakt gebruik van een grondmonster van circa 400 gram verontreinigd met enkele duizenden mg/kg d.s. aan olie. Het monster wordt in twee delen gesplitst. Het eerste deel wordt gebruikt om de samenstelling van de verontreiniging te bepalen. Het tweede deel wordt in een opstelling overgebracht. In deze opstelling wordt de verontreiniging in het monster in evenwicht gebracht met water. De waterfase wordt vervolgens geanalyseerd. De analyse-resultaten van de waterfase en van het grondmonster worden gebruikt om de eigenschappen van de verontreiniging te bepalen.

Het product van de karakterisatie is een grafische weergave waarin de oplosbaarheden van de componenten in water en lucht zijn weergegeven. Hulplijnen in de figuur kunnen worden gebruikt om een grove indicatie te verkrijgen van de aard - aroma, alkaan enzovoorts - van de componenten. De aard van de componenten zegt iets over de potentiële biologische afbreekbaarheid van de verontreiniging. Bij de grafische weergave wordt een toelichting gegeven waarin een oordeel wordt gegeven over de stripbaarheid, de uitspoelbaarheid en de afbraakmogelijkheden van de olie.

De voordelen van de oliekaracterisatie zijn de objectiviteit van het instrument en de directe relatie met de in de bodem aanwezige olie. De karakterisatie kan in een vroeg stadium van het onderzoek worden ingezet als ontwerpinstrument om mede de richting van verder onderzoek te bepalen. Hierdoor kan verder onderzoek doelgericht worden uitgevoerd, wat kostenbesparend werkt.

Als NOBIS-product is de oliekaracterisatie voor iedereen beschikbaar. De oliekaracterisatie is een zich ontwikkelend product. Het is het eerste product in het cluster olie behorende bij het NOBIS-project 'Imbibitie en drainage'. Volgende producten zullen zich richten op dimensionering en monitoring.

SUMMARY

Improvement of the position of the in situ bioremediation alternative by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory

Oil is a mixture of components like aromatic hydrocarbons, alkenes, etc. Oil characteristics are determined by the characteristics of its components. Determination of oil characteristics used to be related to the type of oil product (petrol, diesel) or to one single component (e.g. benzene). A method has now been developed to determine the characteristics of any specific oil, based upon all of its components.

Point of departure is that Raoult's law describes oil behaviour as a mixture in gaseous phase, and that law of partition describes behaviour in aqueous phase. In the former phase of this project, the acceptability of this assumption has been demonstrated. The method that has been developed in the second phase can be used to determine oil characteristics from an oil contaminated soil sample. The method is called 'oil characterization'.

Oil characterization requires 400 grams of soil with oil concentrations exceeding 1000 – 2000 mg/kg of dry matter. Part of the soil sample is used for determination of the contaminant's composition. Another part is exposed to water in a laboratory test facility until equilibrium conditions are reached. The aqueous phase is then analyzed. Both analyses of water and soil are used for determination of the oil characteristics.

Further elaboration results in a graph depicting air and water solubilities of all components in the mixture under consideration. The type of the component is indicated by lines added to the graph. The type of the component can be related to biodegradability potentials. At last, some explanatory text is added to the graph. In this text, the oil is judged on potentials for stripping, flushing, and biodegradation.

Advantages of oil characterization are the objectivity of the tool, and the direct relationship with the specific oil contaminant under consideration. Characterization can be applied in an early phase of soil investigation. It functions like a decision tool for determining the direction of the next investigation phase. This makes investigation more goal specific, which is cost-saving in the end.

Oil characterization is a product of NOBIS (Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation). It is therefore available for everyone. Further development of oil characterization will lead to design and monitoring instruments.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Het onderzoekscluster olie maakt deel uit van het NOBIS-project 'Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie'. In fase 1 van dit project is een methodiek ontwikkeld waarmee de samenstelling, oplosbaarheid in lucht en de oplosbaarheid in water van de componenten in de verontreiniging kunnen worden bepaald. Deze methode, die aanvankelijk 'aardbepaling' werd genoemd, is in fase 2 als 'oliekarakterisatie' nader uitgewerkt.

Het ontwerpen van een in situ sanering voor een olieverontreiniging wordt bemoeilijkt door gebrek aan informatie over het gedrag van de olie. Het gedrag van een olieverontreiniging wordt daarom vaak gerelateerd aan de eigenschappen van één (benzeen) of enkele componenten (BTEX). Olie is echter complexer van samenstelling en bestaat uit meer dan alleen aromaten. Identificatie van alle componenten in de meest voorkomende olieproducten lijkt dan een voor de hand liggende oplossing. Ook 'pure producten' vertonen echter al een grote diversiteit, mede doordat zij over de jaren heen vaak van samenstelling zijn veranderd. Bovendien brengt een dergelijke karakterisatie niet de diversiteit in rekening die het gevolg is van verschillen in de aard en de duur van 'verouderingsprocessen' in de bodem.

'Oliekarakterisatie' is een methode waarmee op een relatief eenvoudige en snelle manier die eigenschappen van een olie te achterhalen zijn die van belang zijn voor het ontwerp van een in situ sanering. De oliekaracterisatie beschrijft de olieverontreiniging deels kwalitatief en deels kwantitatief. Zij maakt daarbij gebruik van een aantal kenmerken van de olie, zoals die via gaschromatografische analyse worden gemeten. Deze kenmerken zijn gebaseerd op werkelijke fysische eigenschappen van alle aanwezige componenten in de olie, zoals die mede bepaald worden door interacties tussen de componenten (mengselgedrag). In tegenstelling tot methoden waarbij het gedrag van een olie wordt gerelateerd aan één of enkele componenten, leidt de oliekaracterisatie daardoor tot een objectieve beoordeling van het gedrag van een olieverontreiniging.

Dit deelrapport is als volgt opgebouwd: in hoofdstuk 2 worden de achtergrond en werkwijze van de 'oliekarakterisatie' besproken. In hoofdstuk 3 wordt ingegaan op de interpretatie van de informatie, zoals die met de 'oliekarakterisatie' wordt verkregen. In hoofdstuk 4 volgen dan drie voorbeelden. In hoofdstuk 5 komt de meerwaarde van de methode ten opzichte van de huidige interpretatiemethode(n) aan de orde, terwijl in hoofdstuk 6 de 'oliekarakterisatie' in het kader wordt geplaatst van de ontwikkeling van saneringshandvatten. Ten slotte worden in hoofdstuk 7 de conclusies en de aanbevelingen gegeven.

HOOFDSTUK 2

METHODIEK

Zowel de methode van oliekaracterisatie zelf als de beoordeling van het gedrag aan de hand van de methode gaan uit van de geldigheid van de wet van Raoult voor de gasfase en van de partitiewet voor de vloeistoffase. Beide wetten maken gebruik van de massafracties van de componenten in de olie en de oplosbaarheid van deze componenten in lucht of water.

De massafracties van de componenten in de olie, zoals die zich daadwerkelijk in de bodem bevindt, volgt uit de verhouding tussen de piekoppervlakken zoals die in een chromatogram van een grondmonster worden gemeten.

Omdat gebruik wordt gemaakt van een gaschromatograaf, waarbij de scheiding van de componenten plaatsvindt op basis van de verschillen in kookpunt, wordt via de retentietijd in het chromatogram een indruk verkregen van de oplosbaarheid in lucht van alle afzonderlijke componenten. Om deze te kwantificeren wordt voor de gebruikte gaschromatografische kolom een ijkcurve gemaakt aan de hand van componenten (n-alkanen, vluchtige en polycyclische aromaten) waarvan zowel de retentietijd als de oplosbaarheid in lucht bekend is.

De oplosbaarheid in water kan niet rechtstreeks, via de retentietijd, uit het gaschromatogram worden afgeleid. Het verontreinigde grondmonster wordt daartoe in een proefopstelling in evenwicht gebracht met water. De waterfase wordt vervolgens eveneens gaschromatografisch geanalyseerd, waarna de concentraties in de waterfase via de retentietijden worden gerelateerd aan de massafracties in de olie, zoals die in het grondmonster zijn bepaald¹. Uit deze gegevens wordt de oplosbaarheid in water berekend.

¹: De retentietijden van eenzelfde component in de chromatogrammen van de grond en van de waterfase kunnen in geringe mate afwijken. De grootte van de afwijking wordt gecontroleerd aan de hand van enkele componenten waarvan de retentietijden bekend zijn (BTEX). Zo nodig kan ook voor deze afwijking worden gecorrigeerd.

Voor een uitgebreide beschrijving van de methodiek wordt verwezen naar het eindrapport fase 1 [CUR/NOBIS, 1997].

HOOFDSTUK 3

OLIEKARAKTERISATIE

De oliekaracterisatie wordt gepresenteerd in een figuur. Een voorbeeld hiervan is figuur 1 (zie bijlage A). Hierin zijn weergegeven:

- een chromatogram;
- de oplosbaarheden in lucht en water;
- hulplijnen voor de oplosbaarheid van n-alkanen en aromaten in water;
- een vakindeling met daarin de percentages aan stripbare en uitspoelbare componenten.

De figuur geeft informatie over de stripbaarheid en de uitspoelbaarheid van een olieverontreiniging en een grove indruk van de (moleculaire) aard van de componenten in de olie. Dit laatste vormt op zijn beurt een grove indicatie voor de afbreekbaarheid van de olie en de risico's in zowel de bestaande situatie als de situatie zoals die tijdens of na afloop van een sanering wordt verwacht.

Vanzelfsprekend is dit informatie 'vanuit de verontreiniging' en is voor de inschatting van de uitvoerbaarheid van een saneringstechniek informatie over bodemparameters van belang. Beide informatiebronnen zijn input voor de ontwerpfase. Oliekaracterisatie is daarmee een ontwerp-instrument.

3.1 Grafische weergave

Chromatogram

In de figuur is in de eerste plaats het chromatogram weergegeven van de olie in het grondmonster. Daarvoor is de retentietijd op de horizontale as en de massafractie op de (rechter) verticale as uitgezet. Uit het chromatogram kan worden afgelezen wat de massafractie is van een component of van een groep van componenten in de olie. Dit is van belang omdat hierin een mogelijkheid ligt om voor een olie aan te geven welk gedeelte ervan een bepaalde, relevante eigenschap bezit, zoals de stripbaarheid, de uitspoelbaarheid, de afbreekbaarheid of de toxiciteit.

Oplosbaarheid in lucht en water

Daarnaast zijn de oplosbaarheden van de componenten in lucht en water aangegeven. Deze oplosbaarheden kunnen op de (linker) verticale as worden afgelezen.

De oplosbaarheid in lucht staat in een eenduidige relatie tot de retentietijd en is weergegeven met de licht gebogen, zwarte lijn. Voor de oplosbaarheid in water bestaat geen dergelijke eenduidige relatie: de oplosbaarheden in water zijn aangegeven met open en dichte, rode punten.

Lucht

Uit het verloop van de zwarte lijn blijkt dat de oplosbaarheid in lucht afneemt van circa 10^6 µg/l voor de componenten die als eerste, tot minder dan 10 µg/l voor de componenten die als laatste uit de GC-kolom komen.

De grens tussen goed en matig stripbare componenten is gelegd bij een oplosbaarheid in lucht van circa 10^3 µg/l; dat wil zeggen dat componenten als n-nonaan (C₉) en ethylbenzeen nog net als goed stripbaar gelden. De gestelde grens is arbitrair maar kan, indien bijvoorbeeld in de toekomst meer gegevens beschikbaar komen, eenvoudig worden aangepast: de methode van oliekaracterisatie verandert daardoor niet, wèl de interpretatie.

De grens tussen matig en slecht stripbare componenten is een factor 10 lager gelegd, bij circa 10^2 µg/l; dat wil zeggen dat componenten als n-hexadecaan (C₁₆) en acenaftyleen (een 2-ring-

PAK) nog nèt als matig stripbaar gelden. Componenten met lagere oplosbaarheden in lucht dan $10^2 \mu\text{g/l}$ worden als slecht stripbaar beschouwd.

In beginsel is de oplosbaarheid in lucht in de figuur dus vastgelegd op de verticale as. Doordat de oplosbaarheid in lucht echter als een continu dalende functie samenhangt met de retentietijd, kan de indeling van de oliecomponenten naar stripbaarheid óók op de horizontale as met retentietijden worden aangegeven: de componenten in vak 1 zijn goed stripbaar, de componenten in vak 2 zijn matig stripbaar en de componenten in vak 3 zijn slecht stripbaar.

Water

De oplosbaarheid in water kan alleen worden berekend voor de componenten waarvan de concentratie in de waterfase boven de detectiegrens ligt. Van deze componenten is de oplosbaarheid in water in de figuur aangegeven met een dichte, rode punt. Voor de overige componenten wordt aangenomen dat de oplosbaarheid in water minimaal is en in de buurt ligt van de (lage) oplosbaarheid van het n-alkaan met een overeenkomstige retentietijd¹. Van de laatste groep componenten is de oplosbaarheid in water aangegeven met een open, rode punt.

¹: De oplosbaarheid in water wordt berekend als het quotiënt van de concentratie in de waterfase en de massafractie in de oorspronkelijke olie. Als de concentratie in de waterfase klein is, kán de oplosbaarheid van de component toch groot zijn als de massafractie in de olie ook klein is. De component is dan echter nauwelijks relevant in de beoordeling. Immers, zowel de concentratie in de waterfase als de massafractie in de olie is klein. De fout in de interpretatie die wordt gemaakt door de oplosbaarheid in water van alle componenten, waarvan deze niet kon worden bepaald, als minimaal en gelijk aan die van een n-alkaan met overeenkomstige retentietijd te veronderstellen, is dus klein.

De grens tussen goed en matig uitspoelbare componenten is gesteld bij een oplosbaarheid in water van circa $10^3 \mu\text{g/l}$; dat wil zeggen dat componenten als heptaan (C_7) en fenanthreen (3-ring-PAK) nog (nèt) als goed uitspoelbaar gelden.

De grens tussen matig en slecht uitspoelbare componenten is een factor 10 lager gesteld, bij circa $10^2 \mu\text{g/l}$; dat wil zeggen dat een component als n-nonaan (C_9) nèt niet meer en dat een component als pyreen (4-ring-PAK) nèt nog wel als matig uitspoelbaar geldt. Componenten met lagere oplosbaarheden in water dan $10^2 \mu\text{g/l}$ worden als slecht uitspoelbaar beschouwd.

De indeling van de oliecomponenten in goed, matig en slecht uitspoelbare componenten is aangegeven met een vakindeling langs de verticale as: de componenten in vak a zijn goed uitspoelbaar, de componenten in vak b zijn matig uitspoelbaar en de componenten in vak c zijn slecht uitspoelbaar.

Hulplijnen

In de grafiek zijn verder twee hulplijnen aangegeven die respectievelijk het verband aangeven tussen de retentietijd en de oplosbaarheid in water voor de n-alkanen (groene lijn) en tussen de retentietijd en de oplosbaarheid in water voor de aromaten (blauwe lijn). De ligging in de figuur van de punten die de oplosbaarheid in water weergeven ten opzichte van deze lijnen, geeft een grove indicatie van de (moleculaire) aard van de verbinding:

n-Alkanen en vertakte alkanen

Punten dichtbij de onderste lijn representeren hoofdzakelijk al dan niet vertakte alkanen. Onderscheid tussen n-alkanen en vertakte alkanen kan worden gemaakt doordat de retentietijden van de n-alkanen bekend zijn.

Aromaten en polycyclische aromaten (PAK)

Punten dichtbij de bovenste lijn representeren hoofdzakelijk meer of minder (alkyl)gesubstitueerde aromaten. Van kortere naar langere retentietijd betreffen dit achtereenvolgens benzeen,

tolueen, ethylbenzeen en de xylenen, C₃-, C₄- en C₅-benzeenisomeren, naftaleen, fenanthreen en ten slotte de overige, steeds zwaardere PAK.

Cycloalkanen, alkenen en fenylalkanen

Punten die niet dicht bij één van beide hulplijnen liggen, representeren hoofdzakelijk cycloalkanen, alkenen en fenylalkanen.

De fenylalkanen onderscheiden zich slechts gradueel van de alkylbenzenen, die als alkylge-substitueerde aromaten tot de groep van de aromaten zijn gerekend: van een fenylalkaan geldt het alkylgedeelte van de stof als overheersend voor het gedrag, terwijl van een alkylbenzeen dit de fenylgroep (de benzeenring) is. De alkylgroep is overheersend als deze groot is ten opzichte van de fenylgroep. De fenylalkanen hebben daardoor een relatief grote retentietijd en liggen, vanwege de combinatie met een tamelijk hoge oplosbaarheid in water, 'rechtsboven' in het gebied van de figuur dat wordt begrensd door de beide hulplijnen.

De overige componenten tussen beide hulplijnen representeren hoofdzakelijk cycloalkanen en alkenen. Deze componenten hebben een grotere oplosbaarheid in water dan de alkanen, maar zijn beduidend minder goed oplosbaar dan de aromaten en de fenylalkanen.

Vakindeling

In de figuur zijn de grenzen aangegeven op basis waarvan de componenten zijn ingedeeld naar mate van stripbaarheid en uitspoelbaarheid. De massafracties van de componenten binnen de vakken kunnen worden afgelezen uit het onderliggende chromatogram, maar zijn tevens als percentage in de vakken vermeld.

3.2 Toelichting grafische weergave

Afbreekbaarheid

Naast de oplosbaarheid in lucht en in water kan de afbreekbaarheid van de componenten een belangrijke parameter zijn in het ontwerp van de sanering. De oliekaracterisering levert een grove indruk van de moleculaire aard van de componenten in de olie. Dit levert op zijn beurt weer een grove indruk van de mate van afbreekbaarheid van de oliecomponenten.

De n-alkanen gelden als de best afbreekbare oliecomponenten [Keuning en Janssen, 1991; Hinchee et al., 1995b]. Aërobe afbraak is aangetoond voor componenten tot 44 koolstofatomen [Haines en Alexander, 1974]. Anaërobe afbraak verloopt niet of slecht [Parekh, 1977] en is vanuit saneringsperspectief derhalve weinig interessant. Naarmate alkanen meer vertakt zijn, meer onverzadigde bindingen of meer ringvormige structuren bevatten, zijn deze in het algemeen slechter afbreekbaar¹ [Perry, 1984; Keuning en Janssen, 1991].

¹: De afbraak van alkanen gebeurt door oxidatie van de eindstandige methylgroepen waarna steeds acetylgroepen (C₂-groepen) worden afgesplitst. Uiteindelijk blijven daarbij een acetyl-coënzym-A- of een propyl-coënzym-A-groep over die volledig door micro-organismen kunnen worden opgenomen. Afhankelijk van de plaats van de vertakkingen van de koolstofketen (β -vertakking) kunnen deze de eindstandige oxidatie blokkeren. De component is dan slechts deels afbreekbaar. Hoewel er dus ook volledig afbreekbare vertakte alkanen zijn, worden zij in de grove beoordeling van de afbreekbaarheid, zoals de oliekaracterisering die levert, als slecht afbreekbaar beschouwd.

Aromaten met een enkele ringstructuur zijn aëroob eveneens goed afbreekbaar [Gibson en Subramanian, 1984; Hinchee et al., 1995a; Yang et al., 1995]. Anaëroob verloopt de afbraak veel langzamer en mogelijk niet volledig [Wilson, Smith en Rees, 1986; CUR/NOBIS, 1996]. Met toenemend aantal ringen, het aantal zijgroepen en de mate van vertakt zijn daarvan, neemt de afbreekbaarheid af. Polycyclische aromaten met twee of drie ringen zijn matig afbreekbaar, met vier ringen of meer zijn deze slecht (niet) afbreekbaar [Herbes en Schwall, 1978; Hinchee et al., 1995c].

In het kader van NOBIS worden diverse onderzoeken uitgevoerd om afbraak van oliecomponenten vast te stellen. Door de presentatiesystematiek van de 'oliekarakterisatie' zal al deze nieuwe informatie direct toepasbaar zijn.

Toxiciteit

Het merendeel van de oliecomponenten bestaat uit lipofiele (in vet oplosbare) stoffen met een vrij geringe reactiviteit. Dergelijke stoffen hebben een aspecifieke, reversibele, depressieve werking op het centrale zenuwstelsel [Van den Bercken et al., 1986]. De effecten van de afzonderlijke componenten zijn daarbij additief: het narcotische effect van een oliemengsel is gelijk aan de som van de effecten van de afzonderlijke componenten in de olie.

Narcotisch effect

Het verdovende effect van lipofiele stoffen is ongeveer recht evenredig met de mate van lipofiliteit. Deze mate is op zijn beurt omgekeerd evenredig met de oplosbaarheid in water. De meest risicodragende componenten staan dus 'onder' in de figuur. Bij blootstelling via de ademlucht geldt daarbij dat de potentie van stoffen om in hoge concentratie voor te komen voor de stoffen 'links' in de figuur groter is dan voor de stoffen 'rechts' in de figuur. De potentieel meest risicodragende stoffen bij blootstelling via inhalatie staan dus 'linksonder'. Deze stoffen combineren een hoge oplosbaarheid in lucht met een hoge toxiciteit. Bij blootstelling via de waterfase doen zich twee tegengesteld werkende tendensen voor. Naarmate de oplosbaarheid van een stof bij een gegeven massafractie groter is, is de blootstellingsconcentratie groter maar is de toxiciteit navenant kleiner.

Stofspecifieke effecten

Daarnaast kunnen in een olie ook meer reactieve componenten aanwezig zijn. Deze stoffen hebben meestal een specifieke werking. Bekende voorbeelden hiervan zijn n-hexaan en benzeen maar ook bij PAK-verbindingen en koolwaterstoffen met onverzadigde bindingen (alkenen) of reactieve groepen (O-, N- of S-bevattende verbindingen) is een dergelijk werkingsmechanisme niet uit te sluiten. Als uitsluitel over stofspecifieke componenten gewenst is, kan op basis van de 'oliekarakterisatie' eenvoudig een gerichte GC/MS worden uitgevoerd.

HOOFDSTUK 4

VOORBEELDLOCATIES

4.1 Locatie A

Figuur 1 in bijlage A is een voorbeeld van een toepassing van de oliekaracterisatie. Het grondmonster is afkomstig van een locatie die verontreinigd is met dieselolie.

Stripbaarheid

Uit figuur 1 blijkt dat circa 14 % (8 % + 0 % + 6 %) van de oliecomponenten voorkomt in vak 1 (1a, 1b en 1c). Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in lucht. Daarnaast komt nog 41 % (19 % + 5 % + 17 %) van de oliecomponenten voor in vak 2 (2a, 2b en 2c). Deze componenten hebben een matige oplosbaarheid in lucht. De overige componenten komen voor in vak 3 (3a, 3b en 3c) en zijn slecht oplosbaar in lucht. Deze componenten vormen circa 45 % (7 % + 8 % + 30 %) van de massafractie. De olie is dus ten dele stripbaar. Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op.

Uitspoelbaarheid

Als alternatief voor strippen kan worden overwogen om de verontreiniging uit te spoelen. Figuur 1 geeft aan dat 34 % (8 % + 19 % + 7 %) van de oliecomponenten voorkomt in vak a (1a, 2a en 3a). Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in water. Daarnaast komt nog 13 % (0 % + 5 % + 8 %) van de oliecomponenten voor in vak b (1b, 2b en 3b). Deze componenten hebben een matige oplosbaarheid in water. De totale uitspoelbare massafractie van de olie bedraagt derhalve 47 % en is dus iets kleiner dan de totale stripbare fractie van 55 %. In potentie blijft bij spoelen dus een grotere hoeveelheid olie in de bodem achter.

Afbreekbaarheid

Figuur 1 geeft een *grove* indruk van de moleculaire aard van de componenten. Op basis van deze grove indruk is de globale samenstelling van de olie in de huidige situatie en na strippen of spoelen weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Overzicht van de massafracties (in %) aan groepen van oliecomponenten op basis van een grondmonster van locatie A.

groep	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
aromaten	2,0	0,0	0,0
2- en 3-ring-PAK	12	0,0	0,0
zwaardere PAK	8,0	22	0,0
n-alkanen	13	24	29
vertakte alkanen	32	29	71
cycloalkanen en alkenen	33	25	0,0
fenylalkanen	0,0	0,0	0,0

Uit tabel 1 blijkt dat de olie aanvankelijk voor circa 2 % uit aromaten en voor circa 13 % uit n-alkanen bestaat. Dit deel (15 %) is goed afbreekbaar. Daarnaast komt nog circa 12 % voor in de vorm van PAK-verbindingen die uit twee of drie aromatische ringen bestaan. Deze stoffen zijn matig afbreekbaar. De olie als geheel is slechts beperkt afbreekbaar: meer dan 70 % bestaat uit niet tot slecht afbreekbare componenten.

Na strippen blijft een restverontreiniging achter die uit circa even grote fracties aan zwaardere PAK, n-alkanen, vertakte alkanen en cycloalkanen en alkenen bestaat¹. Hiervan zijn alleen de n-alkanen (dus circa 24 %) goed afbreekbaar.

¹: De stripbaarheid en uitspoelbaarheid worden beoordeeld voorzover deze samenhangen met de samenstelling van de olie. Of de verontreiniging daadwerkelijk kan worden verwijderd, hangt daarnaast samen met de aard en de opbouw van de bodem. Zo zal een olie die qua aard en samenstelling goed stripbaar is, niet worden verwijderd als de aard of de opbouw van de bodem contact met lucht verhindert.

De restverontreiniging, zoals die na strippen achterblijft, zal dus op termijn door afbraak nog met circa een kwart van de hoeveelheid kunnen afnemen. Uiteindelijk resteert dan een verontreiniging met zwaardere PAK, vertakte alkanen, cycloalkanen en alkenen.

Na spoelen blijft een alkanenmengsel over waarvan de n-alkanen bijna 30 % uitmaken. Dit deel is goed afbreekbaar, zodat de restverontreiniging na spoelen nog met circa eenderde afneemt en uiteindelijk vrijwel volledig uit vertakte alkanen bestaat.

Oordeel locatie A

Iets meer dan de helft van de (diesel)olie op locatie A is door strippen verwijderbaar. De restverontreiniging is vervolgens voor circa een kwart afbreekbaar. Met spoelen is iets minder dan de helft van de olie verwijderbaar, maar is de restverontreiniging voor een iets groter deel afbreekbaar. Beide methoden reduceren de totale hoeveelheid olie dus in ongeveer gelijke mate. Behalve uit vertakte alkanen bestaat de restverontreiniging na strippen deels ook uit zwaardere PAK, cycloalkanen en alkenen. In een dergelijk mengsel is de kans groter dat zich daarin stoffen bevinden met een specifiek, niet-reversibel werkingsmechanisme dan in het oliemengsel van uitsluitend vertakte alkanen, zoals dat na spoelen achterblijft. De risico's na strippen zijn daardoor groter dan de risico's na spoelen.

4.2 Locatie B

Figuur 2 in bijlage B is een voorbeeld van een toepassing van de oliekaracterisatie op een grondmonster dat afkomstig is van een locatie waar een verontreiniging aanwezig is met benzine.

Stripbaarheid

Uit figuur 2 blijkt dat circa 98 % (88 % + 2 % + 8 %) van de oliecomponenten voorkomt in vak 1. Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in lucht. De rest (1 %) komt voor in vak 2. Deze componenten hebben een matige oplosbaarheid in lucht. Vanwege de verwaarloosbare hoeveelheid slecht in lucht oplosbare componenten is de olie zeer goed stripbaar. Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op.

Uitspoelbaarheid

Als alternatief voor strippen kan worden overwogen om de verontreiniging uit te spoelen. Figuur 2 geeft aan dat 88 % van de oliecomponenten voorkomt in vak a. Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in water. Daarnaast komt nog 2 % van de oliecomponenten voor in vak b. Deze componenten hebben een matige oplosbaarheid in water. De totale uitspoelbare massafractie van de olie bedraagt derhalve circa 90 % en is dus kleiner dan de totale stripbare fractie van vrijwel 100 %. Bij spoelen blijft derhalve een grotere hoeveelheid olie in de bodem achter. Het restproduct na spoelen is bovendien lichter van samenstelling dan het restproduct na strippen.

Afbreekbaarheid

Figuur 2 geeft een *grove* indruk van de moleculaire aard van de componenten. Op basis van deze grove indruk is de globale samenstelling van de olie in de huidige situatie en na strippen of spoelen weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Overzicht van de massafracties (in %) aan groepen van oliecomponenten op basis van een grondmonster van locatie B.

groep	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
aromaten	79	0,0	0,0
2- en 3-ring-PAK	0,0	0,0	0,0
zwaardere PAK	0,0	0,0	0,0
n-alkanen	0,4	0,0	4,5
vertakte alkanen	13	100	95
cycloalkanen en alkenen	7,2	0,0	0,0
fenylalkanen	0,0	0,0	0,0

Uit tabel 2 blijkt dat de olie aanvankelijk voor bijna 80 % uit aromaten bestaat. Daarnaast is er nog een zeer kleine fractie aan n-alkanen. Dit deel van de verontreiniging is goed afbreekbaar. De rest van de benzine bestaat uit vertakte alkanen, cycloalkanen en alkenen die slecht afbreekbaar zijn. De benzine als geheel is goed afbreekbaar¹.

¹: De benzine van locatie C heeft dus een heel ander afbreekbaarheidsprofiel dan de benzine van locatie B. Zonder de gegevens van de 'oliekarakterisatie' zou de afbreekbaarheid van beide benzines vermoedelijk gelijk zijn ingeschat. Er zou in ieder geval geen objectieve reden zijn om een verschil in afbreekbaarheid te veronderstellen.

Na strippen blijft een restverontreiniging achter die vrijwel volledig uit vertakte alkanen bestaat. Deze stoffen zijn slecht afbreekbaar. De restverontreiniging, zoals die na strippen achterblijft, zal dus nauwelijks nog door afbraak afnemen.

Ook na spoelen blijven alleen alkanen over. Naast vertakte alkanen bestaat de restverontreiniging echter voor een beperkt deel ook uit n-alkanen die goed afbreekbaar zijn. De hoeveelheid van de restverontreiniging na spoelen neemt door afbraak dus nog een klein beetje af.

Oordeel locatie B

Strippen kan in potentie vrijwel alle benzine (98 %) verwijderen. De restverontreiniging is slecht afbreekbaar. Het rendement van spoelen is, met 90 %, lager maar de restverontreiniging is wel nog voor een klein deel afbreekbaar (circa 5 %). Het totale rendement van spoelen benadert daarmee echter nog niet de vrijwel volledige verwijdering door strippen. Zowel na strippen als na spoelen bestaat de restverontreiniging vrijwel volledig uit vertakte alkanen, zodat de restrisico's na strippen, vanwege de grotere reductie in hoeveelheid, kleiner zijn dan de restrisico's na spoelen.

4.3 Locatie C

Figuur 3 in bijlage C is een voorbeeld van een toepassing van de oliekaracterisatie op een grondmonster dat afkomstig is van een locatie waar een verontreiniging aanwezig is met benzine.

Stripbaarheid

Uit figuur 3 blijkt dat circa 96 % (74 % + 7 % + 15 %) van de oliecomponenten voorkomt in vak 1 (1a, 1b en 1c). Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in lucht. Daarnaast komt nog 2 % van de oliecomponenten voor in vak 2 (2a, 2b en 2c). Deze componenten hebben een

matige oplosbaarheid in lucht. Slechts 1 % geldt als slecht oplosbaar in lucht. Vanwege de zeer grote massafractie componenten met een goede en matig oplosbaarheid in lucht is de olie goed stripbaar. Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op.

Uitspoelbaarheid

Als alternatief voor strippen kan worden overwogen om de verontreiniging uit te spoelen. Figuur 3 geeft aan dat 74 % (74 % + 0 % + 0 %) van de oliecomponenten voorkomt in vak a (1a, 2a en 3a). Deze componenten hebben een hoge oplosbaarheid in water. Daarnaast komt nog 7 % (7 % + 0 % + 0 %) van de oliecomponenten voor in vak b (1b, 2b en 3b). Deze componenten hebben een matige oplosbaarheid in water. De totale uitspoelbare massafractie van de olie bedraagt derhalve 81 % en is dus kleiner dan de totale stripbare fractie van 98 %. Bij spoelen blijft derhalve een grotere hoeveelheid olie in de bodem achter. Het restproduct na spoelen is bovendien lichter van samenstelling dan het restproduct na strippen.

Afbreekbaarheid

Figuur 3 geeft een *grove* indruk van de moleculaire aard van de componenten. Op basis van deze grove indruk is de globale samenstelling van de olie in de huidige situatie en na strippen of spoelen weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Overzicht van de massafracties (in %) aan groepen van oliecomponenten op basis van een grondmonster van locatie C.

groep	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
aromaten	28	0,0	0,0
2- en 3-ring-PAK	0,6	0,0	0,0
zwaardere PAK	0,0	0,0	0,0
n-alkanen	4,5	33	11
vertakte alkanen	48	67	89
cycloalkanen en alkenen	18	0,0	0,0
fenylalkanen	0,0	0,0	0,0

Uit tabel 3 blijkt dat de olie aanvankelijk voor circa 28 % uit aromaten en voor circa 4,5 % uit n-alkanen bestaat. Dit deel van ruim 30 % is goed afbreekbaar. Daarnaast komt nog een zeer kleine fractie voor in de vorm van 2- en 3-ring-PAK. Deze stoffen zijn matig afbreekbaar. De benzine als geheel is slechts beperkt afbreekbaar: iets minder dan 70 % bestaat uit niet tot slecht afbreekbare componenten.

Na strippen blijft een restverontreiniging achter die voor circa eenderde uit n-alkanen en voor circa tweederde uit vertakte alkanen bestaat. Hiervan zijn de n-alkanen goed afbreekbaar. De restverontreiniging, zoals die na strippen achterblijft, zal dus op termijn door afbraak nog met circa eenderde van de hoeveelheid afnemen. Uiteindelijk resteert dan een verontreiniging die vrijwel uitsluitend uit vertakte alkanen bestaat.

Ook na spoelen blijft een alkanenmengsel over waarvan de n-alkanen nu echter circa eentiende uitmaken. In vergelijking tot de restverontreiniging na strippen is de restverontreiniging na spoelen dus minder goed afbreekbaar. De hoeveelheid reduceert nog met circa 10 %, waarna de restverontreiniging vrijwel uitsluitend uit vertakte alkanen bestaat.

Oordeel locatie C

Strippen kan in potentie circa 96 % van de benzine verwijderen. De restverontreiniging is vervolgens voor circa eenderde afbreekbaar. Het rendement van spoelen is met ruim 80 % lager,

terwijl bovendien een restverontreiniging achterblijft die voor een kleiner deel afbreekbaar is. De restverontreiniging bestaat bij beide saneringsmethoden vrijwel volledig uit vertakte alkanen. Strippen brengt in potentie de grootste reductie teweeg in zowel de hoeveelheid verontreiniging als in risico's.

MEERWAARDE VAN DE OLIEKARAKTERISATIE

De interpretatie van de 'aard' van de olie is niet nieuw. Ook nu al vormt een deskundige zich aan de hand van het chromatogram een beeld van het gedrag van een olieverontreiniging om daarmee iets te kunnen zeggen over de mate waarin saneringsmethoden als strippen of uitspoelen tot een aanvaardbaar saneringsresultaat zullen leiden of over de mate waarin risico's in een bestaande situatie of na sanering ten gevolge van een restverontreiniging aanwezig zijn.

De differentiatie die de deskundige daarbij nú kan aanbrengen, is echter beperkt tot een indeling naar retentietijd en manifesteert zich bijvoorbeeld in de gangbare presentatie van een gehalte aan olie in vier fracties: $C_8 - C_{12}$, $C_{12} - C_{22}$, $C_{22} - C_{30}$ en $C_{30} - C_{40}$. In grote lijnen geldt de eerste fractie daarbij als goed stripbaar en uitspoelbaar, de tweede fractie als matig stripbaar en uitspoelbaar en de beide laatste fracties als niet stripbaar en uitspoelbaar. Risico's worden op gelijke wijze beoordeeld: de eerste fractie vertegenwoordigt enig risico, de tweede minder en de beide laatste vrijwel geen. Risicobeschouwingen van 'minerale olie' worden overigens nauwelijks uitgevoerd. Veelal wordt volstaan met een beschouwing van maatgevende componenten, zoals benzeen of één van de andere vluchtige aromaten.

De beperkingen van de huidige beoordeling liggen in de eerste plaats in het feit dat de huidige minerale-oliebepaling gebaseerd is op stoffen in het retentietijdentraceert tussen de retentietijd van n-decaan (C_{10}) en n-tetracontaan (C_{40}). Met name lichtere oliesoorten hebben echter een aanzienlijke fractie aan stoffen met kortere retentietijden. Het feit dat deze stoffen beleidsmatig worden verwaarloosd, betekent niet dat deze er in de praktijk *dus* niet toe doen: deze stoffen kunnen hinder veroorzaken via stank, actief-koolfilters eerder verzadigd doen zijn dan berekend en dergelijke.

De 'oliekarakterisatie' neemt in beginsel alle oliecomponenten in haar beoordeling mee en wordt alleen beperkt door het noodzakelijke gebruik van een extractiemiddel waardoor alleen componenten met kleinere retentietijden dan die van n-hexaan (C_6), niet meetbaar zijn.

Bij de 'oliekarakterisatie' wordt alleen ten aanzien van de oplosbaarheid in lucht net als bij de huidige, gangbare beoordeling gebruik gemaakt van een indeling van de oliecomponenten naar retentietijd. De indeling op basis van de 'oliekarakterisatie' kan echter worden gemotiveerd en zo nodig flexibel worden aangepast. Motivatie heeft geleid tot een vooralsnog afwijkende indeling ten opzichte van de gangbare indeling in $C_8 - C_{12}$, $C_{12} - C_{22}$, $C_{22} - C_{30}$ en $C_{30} - C_{40}$: goed stripbaar is de fractie $C_6 - C_9$, matig stripbaar is de fractie $C_9 - C_{16}$ en slecht stripbaar is de fractie $> C_{16}$.

Voor het verkrijgen van een indruk van de overige relevante eigenschappen van een olieverontreiniging, de oplosbaarheid in water, de afbreekbaarheid en de toxiciteit levert de 'oliekarakterisatie' aanvullende informatie die bij de huidige, gangbare methode niet wordt verkregen. Deze informatie komt voort uit de koppeling van de gehalten in de olie (of van de olie in de grond) en de evenwichtsconcentraties in de waterfase.

De nauwkeurigheid van de aanvullende eigenschappen is, zeker voor ieder van de componenten afzonderlijk, mogelijk niet groot maar de methode heeft wel het voordeel dat de schatting van de eigenschappen volledig is gebaseerd op 'objectieve' meetresultaten. Los van de waarde van de absolute beoordeling kan het gedrag van verschillende olieverontreinigingen daardoor ten minste in relatieve zin goed worden vergeleken.

Ten slotte houdt de 'oliekarakterisatie' rekening met het mengselgedrag van de olie. Dit betekent dat het gedrag van olie niet wordt gerelateerd aan één of enkele componenten, maar aan alle aanwezige componenten in de olie, zoals die mede bepaald worden door interacties tussen de componenten.

GEBRUIK VAN DE OLIEKARAKTERISATIE

Op dit moment is de oliekaracterisatie geschikt als ontwerpinstrument, er zal echter een verdere ontwikkeling plaatsvinden voor gebruik als dimensioneringsinstrument en monitoringsinstrument.

Ontwerpinstrument

De 'oliekaracterisatie' pretendeert niet een volledige beschrijving te geven van een olie op moleculair niveau. De methode probeert wél een differentiatie mogelijk te maken in verschillende typen olie, zoals die zich bij bodemverontreiniging met olie kunnen voordoen. Het gaat er dan om meer over de olie te kunnen zeggen dan dat het aanvankelijk 'een benzine' of 'een diesel' was die zich nu manifesteert als een verontreiniging met een zeker totaal gehalte aan minerale olie of aromaten. De 'oliekaracterisatie' is daarmee in eerste instantie geschikt als ontwerpinstrument: het kan al in een vroeg stadium van onderzoek aangeven of een olie door middel van strippen, uitspoelen of afbraak kan worden gesaneerd en welke risico's er zowel in de bestaande situatie als na afloop van de sanering kunnen worden verwacht.

Op weg naar een dimensioneringsinstrument en monitoringsinstrument

Met behulp van oplosgedrag en stromingsgedrag kan een voorspelling worden gedaan over het fysische gedrag van olie in de bodem. Het oplosgedrag wordt beschreven op componentniveau, het stromingsgedrag op porieniveau en op pakketniveau. Voor stromingsgedrag zijn verschillende modellen beschikbaar. Voor het oplosgedrag van olie in water gebaseerd op mengsel-eigenschappen zijn slechts enkele modellen beschikbaar. Over het algemeen gaan deze modellen uit van een subjectieve schematisering van een mengsel door gebruik te maken van representatieve componenten.

Voor een betrouwbare voorspelling van het fysische gedrag van olie in de bodem is het noodzakelijk oplosgedrag en stromingsgedrag onafhankelijk van elkaar te kunnen beschrijven, omdat sprake is van verschillende schaalniveaus. Daarnaast is het oplosgedrag van olie nog onvoldoende ontwikkeld voor een betrouwbaar gekoppeld gedragsmodel. De combinatie aantal malen doorspoelen uit het oplosmodel en mogelijk aantal doorspoelingen uit een stromingsmodel, kunnen in het hoofd van een adviseur worden gekoppeld.

Dimensioneringsinstrument

De 'oliekaracterisatie' levert schattingen op van de oplosbaarheden in lucht en water van alle componenten die in de olie aanwezig zijn. De schattingen voor ieder van de afzonderlijke componenten zijn mogelijk niet erg nauwkeurig, maar zijn wél volledig gebaseerd op meetresultaten. Modelberekeningen op basis van de 'oliekaracterisatie' onderscheiden zich daardoor van andere modelberekeningen doordat de gegevensinvoer objectief is. Modelberekeningen op basis van de 'oliekaracterisatie' zijn daardoor bij uitstek geschikt om een verschil in gedrag tussen olieverontreinigingen aan te geven. In hoeverre de absolute concentratieniveaus van de modelberekeningen overeenkomen met de werkelijke concentratieniveaus zal in de praktijk moeten blijken. Met deze beperking is de 'oliekaracterisatie' in tweede instantie geschikt als dimensioneringsinstrument.

Monitoringsinstrument

Ten slotte kan de 'oliekaracterisatie' worden ingezet om beter dan voorheen het verloop van een sanering te kunnen monitoren. Het verloop wordt dan niet meer alleen gevolgd aan de hand van

het concentratieverloop van het totaal aan minerale olie of enkele maatgevende componenten, maar mede op basis van de veranderingen in de samenstelling van de olie.

Op basis van deze informatie kan vervolgens de bedrijfsvoering aangepast dan wel geoptimaliseerd worden.

De 'oliekarakterisatie' is daarmee in derde instantie een monitoringsinstrument. Het is duidelijk dat de stap van een dimensioneringsinstrument naar een monitoringsinstrument klein is.

Aanzet tot een dimensioneringsinstrument

De potentiële kracht van de 'oliekarakterisatie' als dimensioneringsinstrument wordt hieronder getoond aan de hand van de voorbeeldlocaties A t/m C. Opgemerkt dient te worden dat in de voorbeelden nog niet de onmisbare koppeling is gemaakt met de locatiespecifieke bodemparameters.

Locatie A

Uit het product van de massafractie in de olie en de oplosbaarheden in lucht en water volgt een evenwichtsconcentratie van circa 820 µg/l aan oliecomponenten in de (bodem)lucht en van circa 1.300 µg/l in het grondwater. Voor de concentratie in de bodemlucht bestaat geen directe normwaarde. De concentratie in het grondwater overschrijdt de interventiewaarde voor minerale olie (van 600 µg/l) met circa een factor 2.

Een overzicht van de evenwichtsconcentraties in lucht en water in de uitgangssituatie en na strippen of spoelen is gegeven in tabel 4.

Tabel 4. Overzicht van evenwichtsconcentraties (in µg/l) op basis van een grondmonster van locatie A.

	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
olie:			
- in lucht	820	50	780
- in water	1.300	660	1,0

Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op waarvan de evenwichtsconcentraties respectievelijk nog circa 50 µg/l in de bodemlucht en circa 660 µg/l in het grondwater bedragen. De concentratie in het grondwater ligt daarmee nog net boven de interventiewaarde.

De evenwichtsconcentraties na uitspoelen bedragen respectievelijk nog circa 780 µg/l in de bodemlucht en circa 1 µg/l in het grondwater (kleiner dan detectiegrens). De concentratie in het grondwater ligt daarmee ruim onder de streefwaarde (van 50 µg/l).

Locatie B

Uit het product van de massafractie in de olie en de oplosbaarheden in lucht en water volgt een evenwichtsconcentratie van circa 64.000 µg/l aan oliecomponenten in de (bodem)lucht en van circa 100.000 µg/l aan oliecomponenten in het grondwater. De evenwichtsconcentraties aan benzeen bedragen respectievelijk circa 900 µg/l in de bodemlucht en circa 1.700 µg/l in het grondwater.

Voor de concentraties in de bodemlucht bestaan geen directe normwaarden. De concentratie aan oliecomponenten in het grondwater overschrijdt de interventiewaarde voor minerale olie (van 600 µg/l) met ruim een factor 160. De concentratie aan benzeen in het grondwater overschrijdt de interventiewaarde (van 30 µg/l) met circa een factor 30.

Een overzicht van de evenwichtsconcentraties in lucht en water in de uitgangssituatie en na strippen of spoelen is gegeven in tabel 5.

Tabel 5. Overzicht van de evenwichtsconcentraties (in µg/l) op basis van een grondmonster van locatie B.

concentratie	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
olie:			
- in lucht	64.000	100	13.000
- in water	100.000	0,5	50
benzeen:			
- in lucht	900	< d	< d
- in water	1.700	< d	< d

Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op waarvan de evenwichtsconcentraties respectievelijk nog circa 100 µg/l in de bodemlucht en circa 0,5 µg/l in het grondwater (kleiner dan de detektiegrens) bedragen. Benzeen is volledig verwijderd.

De evenwichtsconcentraties na uitspoelen bedragen respectievelijk nog circa 13.000 µg/l in de bodemlucht en circa 50 µg/l in het grondwater. De verwachte evenwichtsconcentratie in het grondwater na spoelen evenaart daarmee de streefwaarde (van 50 µg/l).

Locatie C

Uit het product van de massafractie in de olie en de oplosbaarheden in lucht en water volgt een evenwichtsconcentratie van circa 164.000 µg/l aan oliecomponenten in de (bodem)lucht en van circa 33.000 µg/l aan oliecomponenten in het grondwater. De evenwichtsconcentraties aan benzeen bedragen respectievelijk circa 500 µg/l in de bodemlucht en circa 40 µg/l in het grondwater. Voor de concentraties in de bodemlucht bestaan geen directe normwaarden. De concentratie aan oliecomponenten in het grondwater overschrijdt de interventiewaarde voor minerale olie (van 600 µg/l) met ruim een factor 50. De concentratie aan benzeen in het grondwater overschrijdt de interventiewaarde (van 30 µg/l).

Een overzicht van de evenwichtsconcentraties in lucht en water in de uitgangssituatie en na strippen of spoelen is gegeven in tabel 6.

Tabel 6. Overzicht van de evenwichtsconcentraties (in µg/l) op basis van een grondmonster van locatie C.

concentratie	uitgangssituatie	na strippen	na spoelen
olie:			
- in lucht	164.000	90	8.800
- in water	33.000	0,5	35
benzeen:			
- in lucht	500	< d	< d
- in water	40	< d	< d

Strippen van alle goed en matig stripbare componenten levert een restproduct aan zwaardere oliecomponenten op waarvan de evenwichtsconcentraties respectievelijk nog circa 90 µg/l in de bodemlucht en circa 0,5 µg/l in het grondwater (kleiner dan de detektiegrens) bedragen. Benzeen is volledig verwijderd.

De evenwichtsconcentraties na uitspoelen bedragen respectievelijk nog circa 8.800 µg/l in de bodemlucht en circa 35 µg/l in het grondwater. De verwachte evenwichtsconcentratie aan oliecomponenten in het grondwater ligt daarmee beneden de streefwaarde (van 50 µg/l).

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

De 'oliekarakterisatie' is een methode om een olieverontreiniging te beschrijven die ten opzichte van de huidige, gangbare methode een aantal voordelen biedt. In de eerste plaats is zij in staat meer onderscheid te maken tussen verschillende 'soorten' van olieverontreiniging. Daarnaast maakt zij uitsluitend gebruik van meetgegevens: zij is daardoor objectief.

De 'oliekarakterisatie' kan worden gebruikt voor ontwerp, dimensionering en monitoring van een (in situ) sanering van een verontreiniging met olie.

Het verdient aanbeveling de nauwkeurigheid nader te bepalen van een aantal kenmerken van de olie, zoals die met de 'oliekarakterisatie' worden vastgesteld. Het gaat daarbij om de nauwkeurigheid van de berekende oplosbaarheden in lucht en water en de identificatie van stoffen met een bepaalde moleculaire structuur. Onderzoek naar deze aspecten kan worden uitgevoerd door voor olieverontreinigingen van diverse aard aanvullend op de 'oliekarakterisatie' een GC/MS-analyse (gaschromatografische scheiding gekoppeld met een massaspectrometrische detectie) uit te voeren. De nauwkeurigheid van de oplosbaarheden kan dan worden vastgesteld uit het verschil tussen de berekende oplosbaarheden en bekende oplosbaarheden van geïdentificeerde verbindingen uit de literatuur. De nauwkeurigheid van de identificatie kan worden vastgesteld door de massaverdeling in hoofdgroepen (n-alkanen, aromaten e.d.) volgens de 'oliekarakterisatie' te vergelijken met de massaverhouding volgens de GC/MS-analyse.

Verdere verfijning van de systematiek zal volgen door intensieve 'live' inzet van de oliekarakterisatie.

LITERATUUR

CUR/NOBIS, 1996.

Implementatieproject anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.

CUR/NOBIS-rapport 95-1-43 , Gouda, oktober 1996.

CUR/NOBIS, 1997.

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie - Fase 1: Eindrapportage.

CUR/NOBIS-rapport 95-2-02, Gouda, september 1997.

Gibson, D.T. en V. Subramanian, 1984.

Microbial degradation of aromatic hydrocarbons.

In: Gibson, D.T. (ed.). Microbial degradation of organic compounds, pp. 181-252. Dekker Inc. New York, 1984.

Haines, J.R. en M. Alexander, 1974.

Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes.

Appl. Microbiol., 28, 1084-1085, 1974.

Herbes, S.E. en L.R. Schwall, 1978.

Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine- and petroleum contaminated sediments.

Appl. and Environ. Microbiol., 35, 306-316, 1978.

Hinchee, R.E., J.T. Wilson en D.C. Downey, 1995a.

Intrinsic bioremediation.

Battelle Press, USA, 1995.

Hinchee, R.E., G.S. Douglas en S.K. Ong, 1995b.

Monitoring and verification of bioremediation.

Battelle Press, USA, 1995.

Hinchee, R.E., E.H. Hoeppel en D.B. Anderson, 1995c.

Bioremediation of recalcitrant organics.

Battelle Press, USA, 1995.

Keuning, S. en D.B. Janssen, 1991.

Microbiologische afbraak van zwarte en prioritaire stoffen voor het milieubeleid, 3^e druk.

Biochemisch Laboratorium Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, 1991.

Parekh, V.R., 1977.

n-Alkane oxidation enzymes of a Pseudomonas.

Appl. Environ. Microbiol. 33, 881, 1977.

Perry, J.J., 1984.

Microbial metabolism of cyclic alkanes.

In: Atlas, R.M. (ed.). Petroleum Microbiology, pp. 61-97. MacMillan Publishing Company, New York, 1984.

Van den Bercken, J.J.M., H. van Genderen en M. de Vlieger, 1986.
Neurotoxische stoffen.
Toxicologische Reeks 4, Pudoc Wageningen, 1986.

Wilson, B.H., G.B. Smith en J.F. Rees, 1986.
Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in
methanogenic aquifer material: a microcosm study.
Environ. Sci. Technol., 20, 997-1002, 1986.

Yang, X et al., 1995.
A study of the dissolution rate-limited bioremediation of soils contaminated by residual hydrocarbons.
J. of Hazardous Materials 41, 299-313, 1995.

Geraadpleegde literatuur:

Blaauboer, B.J, en R.A. Woutersen, 1988.
Toxicologie van bloed en bloedvormende organen.
Toxicologische Reeks 5, Pudoc Wageningen, 1988.

BIJLAGE A

FIGUUR 1: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE A

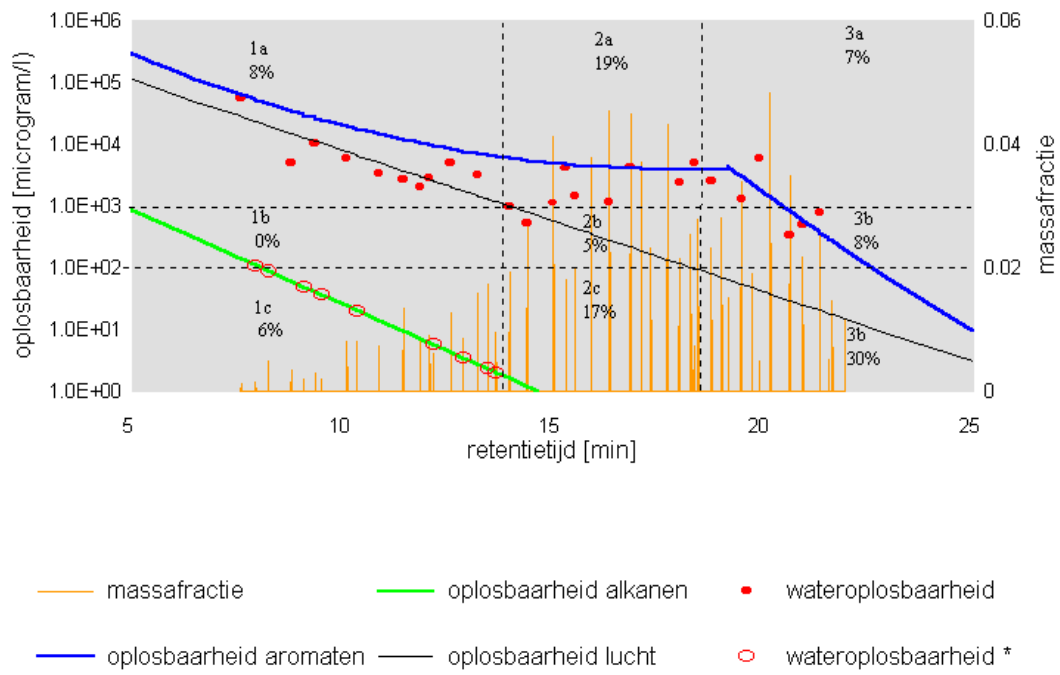


Fig. 1. Oliekarakterisatie locatie A.

BIJLAGE B

FIGUUR 2: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE B

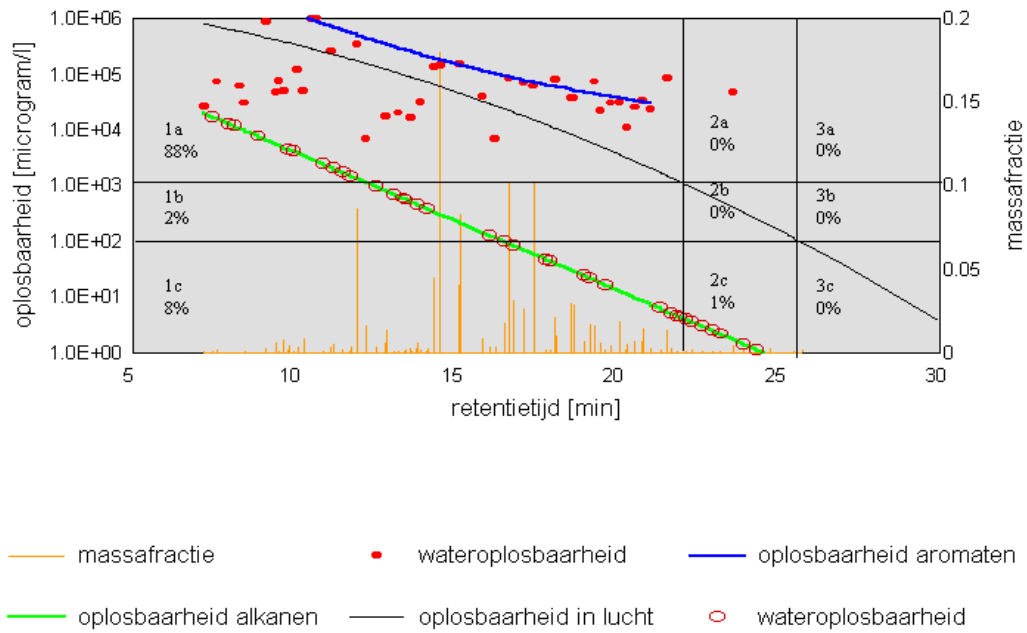


Fig. 2. Oliekarakterisatie locatie B.

BIJLAGE C

FIGUUR 3: OLIEKARAKTERISATIE LOCATIE C

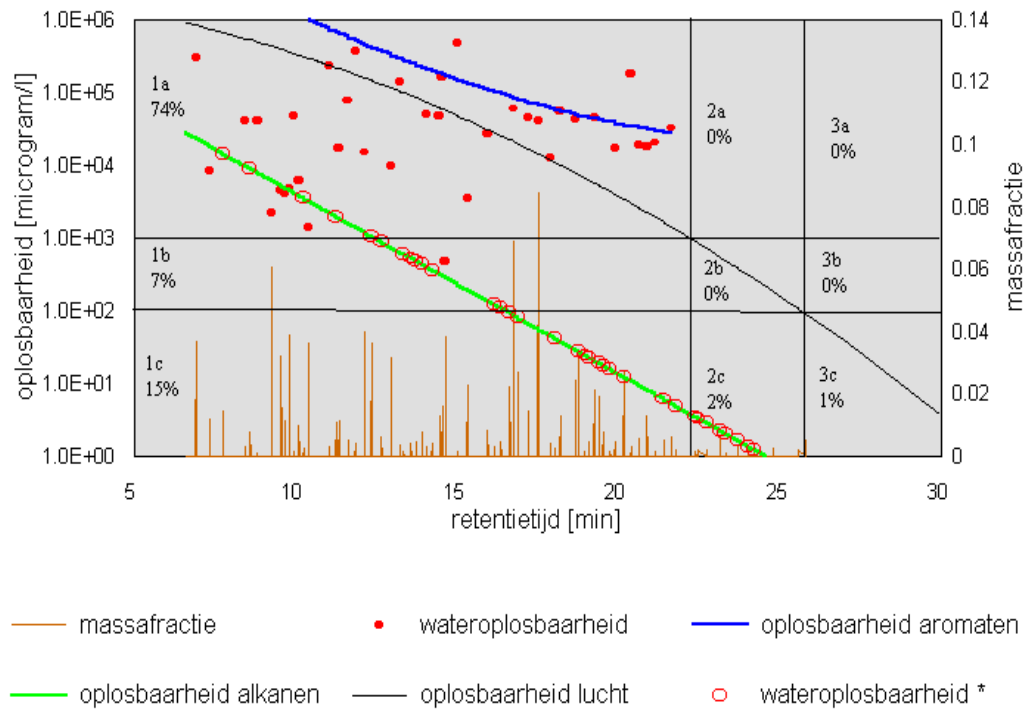


Fig. 3. Oliekarakterisatie locatie C.