

Effectconcentratie minerale olie in sediment

Chemische verschijningsvorm

J. Harmsen en A.J. Zweers

Rapport 011

ALTERRA, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2000

REFERAAT

J. Harmsen en A.J. Zweers, 2000. *Effectconcentratie minerale olie in sediment; Chemische verschijningsvorm*. Wageningen, ALTERRA, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Rapport 011; 68 blz. 14 fig.; 24 tab.; 22 ref.

In het kader van een door RIKZ geleid onderzoek naar de effectconcentratie van minerale olie in sediment is de chemische verschijningsvorm van minerale olie nader onderzocht. Gebruik is gemaakt van diverse meetmethoden voor de meting van zowel het totaalgehalte als specifieke oliefracties. Methoden zijn kritisch geëvalueerd en hebben geleid tot een model waarin fracties van minerale olie worden onderscheiden met een verschillende bindingskracht met het sediment.

Trefwoorden: analyse, beschikbaarheid, effectconcentratie, minerale olie, sediment,

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 40,00 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-Rapport 011. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

Foto's omslag: RIKZ en Alterra

© 2000 ALTERRA Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van ALTERRA.

ALTERRA aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

ALTERRA is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC). De fusie is ingegaan op 1 januari 2000.

Inhoud

Woord vooraf	5
Samenvatting	7
1 Inleiding	9
2 Methoden	11
3 Resultaten en discussie	13
3.1 Samenstelling van de gebruikte minerale oliën	13
3.2 Minerale olie volgens NEN 5733	14
3.2.1 Mogelijkheden voor additie	14
3.2.2 Minerale olie op tijdstip 0	14
3.2.3 Controle van de methodiek	15
3.3 Minerale olie volgens NEN 5733 tijdens de veroudering	17
3.4 Beschikbare minerale olie	18
3.5 Verdeling van de minerale olie over de verschillende zeeffracties	21
3.6 Veldmonsters	22
3.6.1 Samenstelling minerale olie in veldmonsters	22
3.6.2 Binding van minerale olie in veldmonsters	22
4 Nabeschouwingen	27
4.1 Binding van minerale olie aan de bodem	27
4.1.1 Het antropogene minerale oliegehalte	27
4.1.2 Het gemeten totaalgehalte aan minerale olie	27
4.1.3 Verschillende minerale oliefracties	28
4.1.4 Meting van het totaalgehalte aan olie	30
4.1.5 Meting van het beschikbare gehalte aan olie	31
4.2 Verschijningsvorm minerale olie en meetbare fracties	32
4.3 Effecten van vrij en gebonden minerale olie	33
4.4 Gebruik van NEN-normen	34
.4.1Hoe halen we de contaminant uit de bodem?	35
.4.2Wat meten we?	37
.4.3Betekenis voor de praktijk	39
4.5 Omgaan met resultaten van NEN 5733 binnen OLI*SPEC	41
5 Conclusies en aanbevelingen	43
5.1 Conclusies	43
5.2 Aanbevelingen	44
Literatuur	45

Aanhangsels

1	Methode-ontwikkeling	47
2	Minerale Oliegehalten (mg/kg d.s.) van de experimenten met verschillende additiemethoden	51
3	De gemeten concentratie minerale olie (mg/kg d.s.) in de 'range finding monsters	53
4	Resultaten NEN 5733 van de monsters op T=0; T=1 en T=2	55
5	Metingen beschikbaarheid	61
6	Metingen zeeffracties	65

Woord vooraf

Dit onderzoek maakt deel uit van een onderzoek met als doel het bepalen van de effectconcentratie van twee verse minerale oliën geaddieerd aan sediment met drie verschillende mariene sedimenttoxiciteitstoetsen. Het nevendoeel is het vervolgen van verouderingsprocessen van de geaddieerde minerale olie. Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van RIKZ. In het onderzoek is samengewerkt met RIKZ, TNO-MEP, WL, IVM en RITOX. De overige rapportages verschenen in dit onderzoek zijn:

- Brils, J.M., S.L. Huwer en M.C.Th. Scholten, 2000. Oil effect concentrations in freshly spiked marine sediment for luminescent bacteria, mud shrimps and sea urchins, TNO-report
- Delvigene, G.A.L., 1999. Fysische verschijningsvorm van olie in sediment. Rapport WL, Delft
- Van Hattum, B., J. Hermens en E. Verbruggen, 2000. Toepassing van de Hydrocarbon Block Methode bij de interpretatie van toxiciteitsexperimenten met minerale olie. IVM rapport
- Kater, B., J.Harmsen, P. Schout, A.J. Zweers en A. Hannewijk, 2000. Pilot experimenten ter bepaling van de voor water beschikbare en de biobeschikbare fractie in olie monsters. Werkdocument RIKZ/OS/2000.803x
- Kater, B en P.G. Schout, 2000. Effecten van het verouderen van olie op de respons van Corophium. Werkdocument RIKZ/OS/99864x

Belangrijk in het onderzoek waren de besprekingen in het projectteam, onder leiding van Janneke Lourens, maar ook in kleiner verband. Dit niet alleen voor uitwisseling van de gegevens, maar ook voor het komen tot verbeterde en nieuwe inzichten. Hierbij waren betrokken:

Janneke Lourens	RIKZ
Wiegerts Dulfer	RIKZ
Belinda Kater	RIKZ, veldstation
Paul Frintrop	RIZA
Marijke Ferdinandy	RIZA
Leon de Poorter	RIZA
Annemarie van Wezel	RIVM
Martin Scholten	TNO-MEP
Jos Brils	TNO-MEP
Gerard Delvigne	WL
Bert van Hattum	UvA, IVM
Joop Hermens	RUU, RITOX
Joop Harmsen	Alterra
Hans Zweers	Alterra

Samenvatting

De huidige norm voor minerale olie in sediment is gebaseerd op het totale gehalte aan oliecomponenten tussen C10 en C40 (kookpunttraject). Er zijn aanwijzingen dat niet alle componenten in dit traject even risicovol zijn en dat veroudering zorgt voor een afname van de toxiciteit. Om dit te onderzoeken is een project opgestart door RIKZ, waaraan verder is meegewerkt door TNO, WL, IVM en Alterra. Alterra heeft de chemische verschijningsvorm onderzocht, welke resultaten in dit rapport zijn beschreven.

Bij het onderzoek is gebruik gemaakt van verschillende meetmethoden, gericht op het meten van het totaalgehalte (NEN 5733 en Soxhletextractie) en op meting van een deel van de minerale olie (extractie met water/azijnzuurmengsels, verschillende zeeffracties). Metingen hebben plaatsgevonden direct na additie van dieselolie (DMA) en smeerolie (HV46) aan schoon oesterputsediment. Voor het volgen van de veroudering zijn de monsters na 4 en 11 maanden bewaren opnieuw doorgemeten. Ter vergelijking zijn ook vervuilde monsters uit de praktijk doorgemeten.

Uit de metingen bleek dat de organische stof een belangrijke rol speelt bij de binding van de minerale olie. Een deel van de olie is zeer zwak aan de bodem gebonden en kan al door een sediment te schudden met water worden geïsoleerd. Bij het sediment waaraan olie was toegevoegd kon deze hoeveelheid oplopen tot meer dan de helft van de meetbare fractie. In praktijksedimenten is geen tot weinig zeer zwak gebonden minerale olie aanwezig.

Bij meting van het totaalgehalte werd waargenomen dat niet alle toegevoegde minerale olie kon worden teruggevonden. Dit heeft deels een methodische oorzaak, bij het opwerken van het monster om storingen te verwijderen worden ook oliecomponenten verwijderd, en kan worden verklaard uit de mate van binding aan de bodem. Naast de totaalanalyse van minerale olie is de gemeten olie ook opgesplitst in verschillende kookpuntsfracties. Deze resultaten zijn gebruikt in het onderzoek van de verschillende partners.

Combineren van de verschillende meetmethoden heeft geleid tot een bindingsmodel van minerale olie waarin onderscheid wordt gemaakt in zwak en sterk gebonden oliedruppels, aan organische stof geadsorbeerde en geabsorbeerde minerale olie en olie tussen minerale delen.

Omdat met de gebruikte NEN-methode niet alle toegevoegde minerale olie werd teruggevonden is nagegaan wat de gebruiksmogelijkheden en beperkingen zijn van deze methode. Belangrijke conclusie hierbij was dat onderscheid moet worden gemaakt in metingen t.b.v. toetsing en ontwikkeling van toetsingscriteria en metingen om het gedrag van minerale olie in sediment beter te leren begrijpen. Dit laatste is ook weer nodig om voor risicoschattingen in de toekomst de juiste parameter te gaan meten.

1 Inleiding

Op basis van de resultaten van een pilotstudie voor het verkrijgen van gegevens over de effectconcentratie van olie in sediment voor sedimentbewonende (mariene) organismen (Scholten et al., 1997) is door Rijkswaterstaat gekozen voor een vervolgstudie met de projectnaam OLI*SPEC. Doel van dit onderzoek is het bepalen van de effectconcentratie van twee verse minerale oliën geaddeerd aan sediment met drie verschillende mariene sedimenttoxiciteitstoetsen. Het neven doel is het vervolgen van verouderingsprocessen van de geaddeerde minerale olie.

In het project wordt naast het meten van de toxiciteit (uitvoering TNO-MEP en veldstation RIKZ) aandacht besteed aan de fysische verschijningsvorm van minerale olie (uitvoering WL) en de chemische verschijningsvorm van minerale olie.

Het onderzoek naar de chemische verschijningsvorm is uitgevoerd door Alterra. Uitgangspunt hierbij was de meting voor de totaalconcentratie zoals beschreven in NEN 5733 en de voor organismen beschikbare fractie met tijdens het onderzoek verder te ontwikkelen methoden. Belangrijk was het volgen van de samenstelling en verschijningsvorm van de minerale olie in het sediment gedurende de veroudering (oktober '98-september '99)

Noodzakelijk en bovendien stimulerend in het project was het overleg van de verschillende onderzoekers, waardoor verbanden tussen de verschillende deelonderzoeken konden worden gelegd en het mogelijk was te komen tot noodzakelijke bijstellingen van het oorspronkelijke onderzoeksplan.

Leeswijzer

In dit rapport worden de gebruikte methoden kort beschreven in hoofdstuk 2. Een uitgebreide toelichting, waarin ook de methode ontwikkeling is beschreven staat in aanhangsel 1.

De resultaten van alle metingen en discussie van de resultaten is weergegeven in hoofdstuk 3. Hierin staan niet alleen metingen van de met de modeloliën geaddeerde oesterputsedimenten, maar ook resultaten van veldmonsters. De in dit hoofdstuk en het hierbij behorende aanhangsels gegeven data dienen als input voor de toxiciteitsexperimenten.

Hoofdstuk 4 'Nabeschouwingen' is opgebouwd uit drie onderdelen. In het eerste onderdeel wordt op basis van de onderzoeksresultaten gekomen tot een model over de verschijningsvorm van minerale olie in sediment. In het tweede deel wordt ingegaan op de gevolgen van het model op consequenties op de concentratie van toxische componenten in de waterfase bij de verschillende verschijningsvormen. Het laatste onderdeel beschrijft de bruikbaarheid en toepassingsmogelijkheden van NEN-normen en die van de norm voor minerale olie in het bijzonder. In het project is dit

een 'hot item' geweest in verband met het niet volledig terug kunnen vinden van de geaddeerde minerale olie.

In het laatste hoofdstuk zijn de conclusies en aanbevelingen weergegeven.

2 Methoden

In dit hoofdstuk worden de gebruikte methoden kort beschreven. Toetsing van de gebruikte methoden en de noodzakelijke methode ontwikkeling staan beschreven in aanhangsel 1.

Olieanalyse volgens NEN 5733

De standaardanalyse van minerale olie is uitgevoerd volgens NEN 5733, bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie. Volgens deze methode wordt een monster, sediment of grond, eerst geschud met aceton en vervolgens met petroleumether. Na filtratie van de slurrie en wassen van de extractievloeistof met water, wordt de petroleumetherfase gedroogd met watervrij natriumsulfaat. Hierna vindt een zuivering van het extract met florisil plaats, waarna het extract geconcentreerd wordt volgens Kuderna Danish. Analyse vindt plaats met behulp van een gaschromatograaf (Chrompack CP-9000), uitgerust met een on-column injector (Chrompack 912), een vlamionisatiedetector (FID), en een SimDist capilare kolom (Chrompack CP-SimDist 10 m * 0.32 mm, art.nr. 7521). De gebruikte externe standaard is het minerale olie mengsel van RIVM . De olie-chromatogrammen zijn gecorrigeerd op de blanco. Het blancochromatogram is van het monsterchromatogram afgetrokken.

Uitputtende extractie

In een aantal gevallen is het residu, na filtratie van de slurrie bestaande uit monster, aceton en petroleumether, opnieuw geëxtraheerd. Het residu werd beschouwd als een nieuw monster en onderging dezelfde behandeling als het oorspronkelijke monster.

Soxhlet extractie

Voor de soxhletextractie is een monster van 50 g sediment gedroogd met watervrij natriumsulfaat (volgens NVN 5730) en vervolgens gemalen. 12 g van het vermalen monster is vervolgens in soxhletapparatuur gedurende 3,5 uur geëxtraheerd met petroleumether. De opwerking en analyse was verder gelijk aan de procedure beschreven in NEN 5733.

Droge- en organische stofbepaling

De bepaling van het drogestofgehalte en het organische stofgehalte zijn conform NEN 5747 en NEN 5754 . Een gewogen monster werd na drogen bij 105 °C en na gloeien bij 550 °C opnieuw gewogen. Op basis van het verlies aan vocht is het drogestofgehalte bepaald. Op basis van het verlies na gloeien is het organische stof bepaald (gloeiverliesmethode). In deze rapportage is het gloeiverlies weergegeven. Voor een waterbodem kan hieruit het organische stofgehalte worden verkregen door vermenigvuldiging met 0,9.

Partiële extractie

Bij de partiële extractie werd 5 gram monster ingewogen in een glazen centrifugebuis. Na schudden met een oplossing bestaande uit water en aceton of azijnzuur met verschillende mengverhoudingen (0 tot 90% oplosmiddel) is de slurry gecentrifugeerd (30 minuten 3000 rpm). De bovenstaande oplossing is geëxtraheerd met petroleumether en verder behandeld conform NEN 5733. Het residu is eerst geschud met aceton en vervolgens met petroleumether en ook verder behandeld conform NEN 5733. Na analyse is de geëxtraheerde fractie berekend als fractie van het totaal (som geëxtraheerd + achtergebleven in het sediment)

Scheiding in deeltjesgrootte

Voor de bepaling van de deeltjesgrootte is monster gezeefd over de zeven met een poriediameter van 125 en 63 µm. Er is nat gezeefd en er is gebruik gemaakt van 1,5 liter water.

3 Resultaten en discussie

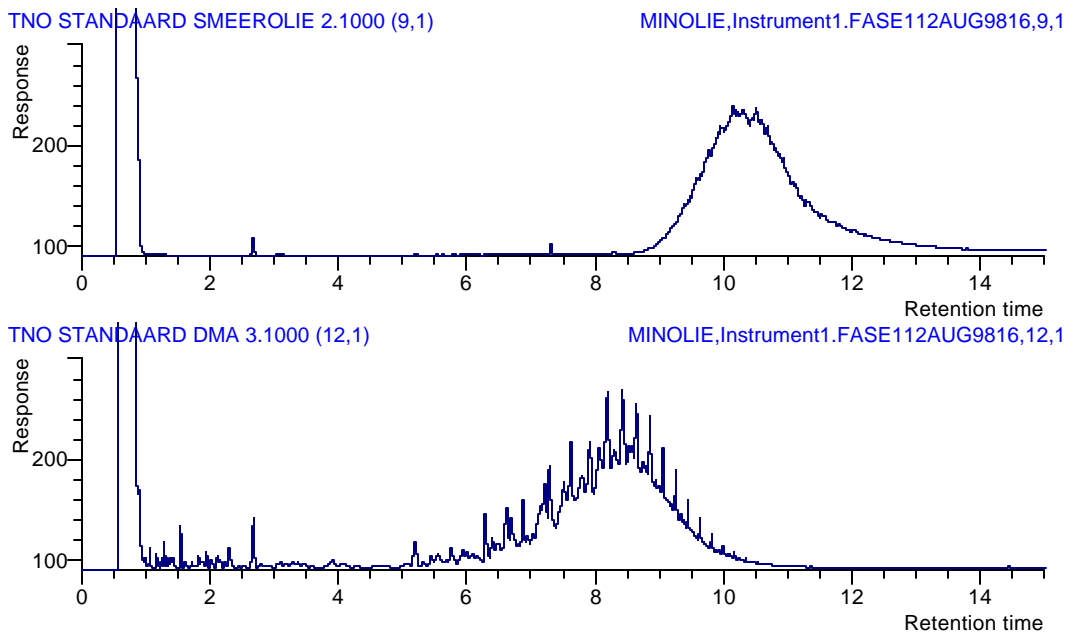
3.1 Samenstelling van de gebruikte minerale oliën

De oorspronkelijke oliën, DMA (een dieselolie) en HV46 (een smeeroilie), zijn opgelost in petroleumether. De respons op de gaschromatograaf is vergeleken met de respons van de RIVM standaard uit NEN 5733. Hieruit kan worden geconcludeerd dat we te maken hebben met een zuivere minerale olie waaraan geen additieven zijn toegevoegd die invloed hebben op de respons.

De samenstelling van de gebruikte minerale oliën is weergegeven in tabel 1 en in de chromatogrammen in figuur 1. De aanwezigheid van componenten $<C_{10}$ kan worden afgeleid uit het chromatogram. Bij DMA is een kleine hoeveelheid aanwezig (ca 1% van het totaal). NEN 5733 is echter niet ontworpen om dit deel kwantitatief te kunnen meten. Door de indampstap bij de analyse vinden er verliezen plaats. HV46 bevat geen componenten kleiner dan C_{10} . Deze olie bevat wel zware olie componenten groter dan C_{40} .

Tabel 1 Samenstelling van de gebruikte minerale olie in percentages naar kookpuntsfracties

Oliefractie	DMA (dieselolie)	HV 46 (smeeroilie)
	%	%
C10-C14	15.8	0.3
C14-C16	18.9	0.3
C16-C19	29.3	0.3
C19-C22	22.3	1.9
C22-C26	9.4	13.5
C22-C28	2.6	21.6
C28-C40	1.8	62.2



Figuur 1 Chromatogrammen van de gebruikte minerale olie (boven DMA, onder HV46)

3.2 Minerale olie volgens NEN 5733

3.2.1 Mogelijkheden voor additie

Voorafgaande aan het tijdstip 0 is nagegaan wat de beste additiemethode was. Deze additie is uitgevoerd bij TNO-MEP in Den Helder. De gebruikte methoden waren:

- Slurpmethode
- Gereduceerde motorsnelheid (reduced mixing speed)
- Gereduceerde waterhoeveelheid (reduced moisture content)
- Batchwise toevoegen van minerale olie (batch wise oil addition)

De resultaten hiervan staan in aanhangsel 2. Chemisch gezien was er weinig verschil inde verschillende additiemethoden. Gebaseerd op de hoeveelheid minerale olie in druppelvorm (Delvigne, 1999) is gekozen voor de methode met gereduceerde motorsnelheid (Brils et al., 2000).

Om in te kunnen schatten bij welke concentraties er een effect kan worden gemeten is eerst een klein experiment gedaan (range finding). De resultaten van deze metingen (additie van 40 en 4000 mg/kg d.s. minerale olie) zijn weergegeven in aanhangsel 3. Voor deze rapportage is van belang dat op het niveau van 40 mg/kg d.s. de verdeling over de verschillende kookpuntsfracties niet betrouwbaar kan worden vastgesteld.

3.2.2 Minerale olie op tijdstip 0

Het tijdstip 0, of te wel het tijdstip dat de olie is toegevoegd dient in het gehele onderzoek als referentiepunt. Tijdstip 0 is de start van het onderzoek in oktober 1998 wordt hier verder T=0 genoemd. Ter controle is op volgende tijdstippen ook opnieuw olie toegevoegd aan sediment. Dit zijn in feite duplo's van T=0. Deze duplo's hebben een index gekregen T=0_{feb99} en T=0_{sep99}.

Op T=0 is een heterogeniteitsonderzoek uitgevoerd om een indruk te hebben van de variatie waarmee rekening gehouden moet worden. Twee monster zijn in 5-voud geanalyseerd en de resultaten staan weergegeven in tabel 2. Er moet rekening worden gehouden met een variatiecoëfficiënt van 20 tot 30%.

Tabel 2 Heterogeniteitstets in twee geaddeerde monsters(minerale olie in mg/kg d.s.

	DMA1265	HV12650
1	549	7509
2	191	5886
3	385	4904
4	448	5063
5	490	7837
Gemiddeld	412	6240
Standaardafwijking	138	1365

In tabel 3 is een overzicht gegeven van alle vers geaddeerde monsters, waaruit blijkt dat de analyse resultaten op deze tijdstippen vergelijkbaar waren. Uit de chromato-

grammen bleek dat de samenstelling van de geëxtraheerde olie dezelfde was als van de geaddeerde olie. Met name bij DMA is een klein deel van de olie kleiner dan C_{10} . Dit is niet gekwantificeerd maar kan aanleiding geven tot een overschatting als de toxiciteit wordt gekoppeld aan de fractie C_{10} - C_{19} . In hoeverre deze constatering relevant is, is moeilijk vast te stellen. Als er in praktijkmonsters hoge C_{10} - C_{19} fracties voorkomen, zullen de betreffende monsters hoogst waarschijnlijk ook componenten $<C_{10}$ bevatten.

Tabel 3 Minerale olie in vers gespikte monsters

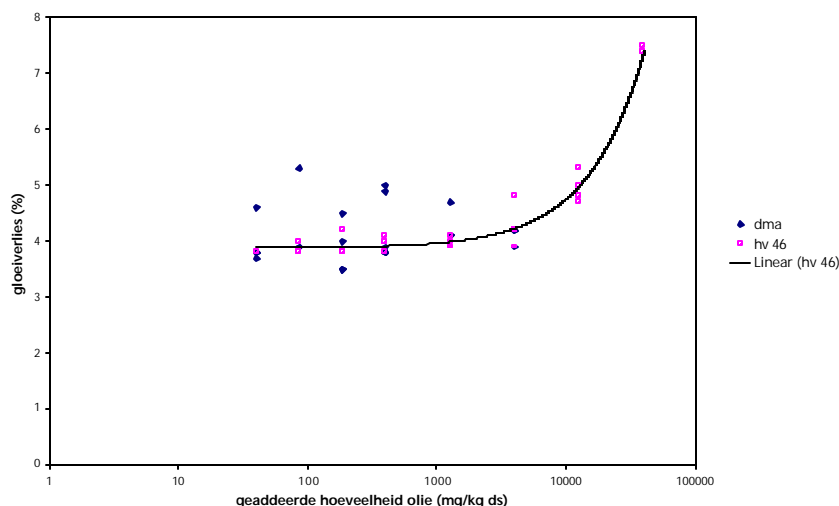
Geaddeerde hoeveelheid minerale olie	$T=0$	$T=0_{feb99}$	$T=0_{sep99}$
DMA			
186	104	109	
400	178	221	195
4000	1707	1608	
HV 46			
400	372	250	
4000	2708	2339	2670
12650	7448	4232	7474

Opvallend in de resultaten (zowel tabel 2 als tabel 3) is dat niet wordt teruggevonden wat er is geaddeerd aan het sediment. Slechts de helft wordt teruggevonden. Dit is nader onderzocht (zie ook aanhangsel 1) en heeft een belangrijke rol gespeeld bij de interpretatie van het gedrag van minerale olie in waterbodem (zie verder in dit rapport).

3.2.3 Controle van de methodiek

Organisch stofgehalte

De minerale olie is niet op een onverklaarbare wijze verdwenen. In het onderzoek is van de meeste monsters als maat voor het organisch stof gehalte van de monsters het gloeiverlies gemeten. In figuur 2 zijn deze gehalten uitgezet tegen de hoeveelheid geaddeerde minerale olie. Bij een additie van 40.000 mg/kg d.s. moet het organisch stofgehalte toenemen met een percentage van 4%. De toename was 3,5 %. Dit is een recovery van 80%. Het verschil komt waarschijnlijk doordat voor het meten van het gloeiverlies het monster gedroogd is bij 105 °C. Hierbij kunnen verliezen zijn opgetreden.



Figuur 2 Gloeiverlies van de met minerale olie geaddeerde oesterputsedimenten

Eéntraps versus meertraps extractie

De extractie is een ééntraps extractie. Er wordt één keer aceton en petroleumether toegevoegd en er wordt vanuit gegaan dat hierna het merendeel van de minerale olie zich in het oplosmiddel bevond. Bij een sterke binding tussen minerale olie en sediment kan dit onvoldoende zijn en zou een meertraps extractie betere resultaten moeten geven. Zowel voor DMA als voor HV46 zorgde een tweede extractie voor een toename van het extractierendement van ca. 5% op een additioniveau van 1000 mg/kg d.s. Dit verschil wordt gezien als verwaarloosbaar.

Invloed clean-up

Omdat bij de extractie ook natuurlijk aanwezig organische stof wordt geëxtraheerd vindt er na de extractie een clean-up plaats. Hierbij wordt de meer polaire natuurlijke organische stof verwijderd. Olie bevat echter ook polaire verbindingen. Het volledig terugvinden van minerale olie na clean-up is dan ook onmogelijk. Bij de validatie van NEN 5733 zijn ook verliezen waargenomen (Janssens en Groenewegen, 1997). Bij de voorgeschreven clean-up met florisil verdwijnt 15% van DMA en 6% van HV46. De clean-up en de onvolledigheid van de ééntrapsextractie zorgen er voor dat met NEN 5733 gemiddeld ongeveer 80% van toegevoegde olie teruggevonden kan worden. Met oesterputsediment wordt hier echter niet aan voldaan.

Extractie met Soxhlet

Bij een Soxhlet-extractie wordt er langdurig geëxtraheerd en komt het monster steeds weer in aanraking met vers extractiemiddel (petroleumether). Omdat geen aceton wordt gebruikt moet het monster droog zijn, wat kan worden gerealiseerd met NEN 5730 (drogen met Na₂SO₄ en toevoegen van talk). Minerale olie is geanalyseerd in zo'n gedroogd monster, waarbij gebruik is gemaakt van de Soxhlet-extractie en de extractie uit NEN 5733. Tevens is het oorspronkelijke sediment gemeten volgens NEN-5733 (tabel 4). Uit tabel 4. Blijkt dat het drogen geen invloed heeft op de recovery van NEN-5733. Met de Soxhlet-extractie wordt nu wel alle olie

teruggelaten. Blijkbaar is de extractie van NEN 5733 niet effectief genoeg en is de olie sterk aan het sediment gebonden.

Tabel 4 Vergelijking van de extractie uit NEN 5733 met de Soxhlet extractie voor Oesterputsediment met geaddeerde minerale olie. Gemeten olie in mg/kg d.s

Extrahiemethode	Sediment met geaddeerde minerale olie (4000 mg/kg d.s.)	
	DMA	HV46
NEN 5733, oorspronkelijk monster	1840	1390
NEN 5733 gedroogd monster	2230	1550
Soxhlet, gedroogd monster	4290	3790

De onvolledige recovery van de geaddeerde minerale olie met NEN 5733 heeft bij de uitvoering van het project OLI*SPEC aanleiding gegeven tot veel discussie. Resultaten van deze methode zijn echter bepalend voor de wijze waarop kan worden omgegaan met normen. In hoofdstuk 4 wordt hierop nader teruggekomen. In het verder onderzoek is zowel gebruik gemaakt van NEN 5733 als van methoden waarmee specifieke minerale oliefracties worden gemeten.

Aantoonbaarheidsgrens van NEN 5733

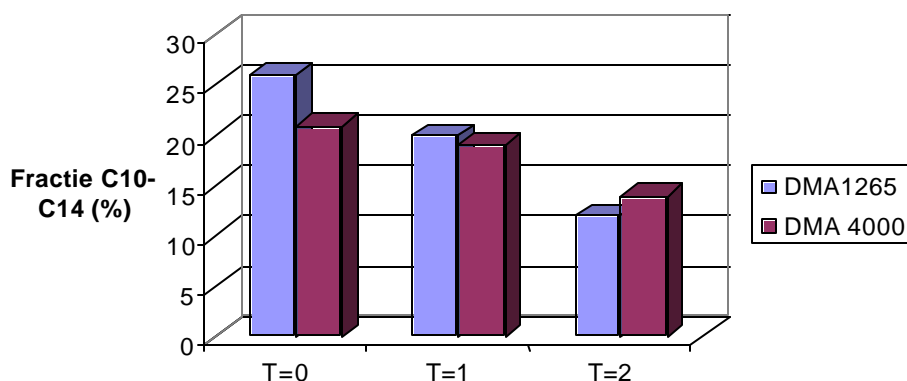
In het validatieonderzoek van Janssens en Groenewegen (1997) zijn voor NEN 5733 aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld voor zand, klei, veen en waterbodern. Ze waren respectievelijk 10, 11, 153 en 650 mg/kg d.s. In het veen en de waterbodern wordt de hoge aantoonbaarheidsgrens bepaald door het hoge organisch stof gehalte. Brunink (1998) vond in het validatieonderzoek van NEN 5733 bij Alterra (toen nog SC-DLO) een aantoonbaarheidsgrens van 19 mg/kg d.s. voor een zandmonster en 230 mg/kg d.s. voor een monster met veel organische stof. Waterbodern zijn vaak vergelijkbaar met veen, waardoor hoge aantoonbaarheidsgrenzen verwacht kunnen worden. Oesterputsediment bevat echter weinig organische stof, wat een lagere aantoonbaarheidsgrens mogelijk wordt. De aantoonbaarheidsgrens voor dit sediment wordt geschat op ca 100 mg/kg d.s., hetgeen betekent dat er vanaf ca 300 mg/kg d.s. kwantitatief kan worden gemeten.

3.3 Minerale olie volgens NEN 5733 tijdens de veroudering

Na additie van de minerale olie in oktober 1998 zijn de geaddeerde sedimenten opgeslagen op het veldstation. In februari (T=1) en september 1999 (T=2) zijn opnieuw monsters genomen en geanalyseerd. De gemeten totaalgehalten zijn weergegeven in tabel 5. Op T=0 zijn twee series gemeten, omdat voor *Echinochardum* er gebruik is gemaakt van gezeefd sediment. Op basis van de chromatogrammen wordt hetzelfde kwalitatieve beeld gekregen van de samenstelling van de beide oliesoorten. In aanhangsel 4 is het oliegehalte opgesplitst in diverse oliefracties. Dit is iets specifieker, de hoeveelheid van de meest vluchtige fractie in DMA, C₁₀-C₁₄, lijkt af te nemen voor de meest betrouwbaar te meten monsters (1265 en 4000) is dit weergegeven in figuur 3. Voor T=1 is zelfs nog verder opgesplitst en zijn de gehalten weergegeven per interval van 1 n-alkaan (tabel 19-22 in aanhangsel 4).

Tabel 5 Minerale olie (Gemeten totaal) volgens NEN 5733 gemeten in oesterputsediment

Geaddeerde hoeveelheid (mg/kg d.s.)	Gemeten concentratie minerale olie (mg/kg d.s.)			
	Echinochardum		Corophium	
	T=0	T=0	T=1	T=2
DMA				
0	107	31	8	61
40	36	40	73	
86		99	56	
186	98	104	100	82
400	255	178	190	147
1265	554	680	768	599
4000	1601	1707	1681	2227
40000				33565
HV46				
86		78	92	
186		170	167	
400	328	372	184	201
1265	734	811	369	745
4000	1068	2708	1340	2907
12650	4163	7448	7010	7325
40000	20916	18957	12352	



Figuur 3 Fractie C₁₀-C₁₄ in oesterput sediment geaddeerd met 1265 en 4000 mg/kg d.s. DMA op drie tijdstippen

3.4 Beschikbare minerale olie

Het beschikbare gehalte aan minerale olie zal kleiner zijn dan het totaalgehalte, waardoor gebruik moet worden gemaakt van een partiële extractie

Partiële extractie van olie is bruikbaar om de geëxtraheerde hoeveelheid te koppelen aan een effect. Hiervoor zijn twee benaderingen mogelijk:

- Partiële extractie met een milder (polairder) extractiemiddel. Dit kan nog worden onderscheiden in extractie met een oplosmiddel met een bepaalde samenstelling en sequentiële extractie waarbij met opeenvolgende sterkere oplosmiddelen wordt gewerkt of met langere extractietijden of energie-input wordt gewerkt

- Extractie vanuit de waterfase, te onderscheiden in analyse van het poriewater en opname vanuit de waterfase met solid phase

In het Stowa-project karakterisering van baggerspecie (Doddema et al., 1998) was het mogelijk de met 70% azijnzuur geëxtraheerde hoeveelheid PAK te correleren met de mogelijkheid voor biologische afbraak van PAK (=biologische beschikbaarheid). Theoretisch juister is gebruik te maken van de via het water beschikbaar komende fractie, zoals wordt gemeten met een solid phase extractie. Hiervoor zijn al methoden (o.a. Tenax-methode van Cornelissen et al., 1997) beschreven. Voor de stofgroepen PAK, PCB en OCB worden hiermee resultaten verkregen, die met effecten te koppelen zijn. Voor minerale olie is er nog geen solid phase methode, maar gaven experimenten met 70% azijnzuur al wel resultaten.

In de partiele extractieprocedure wordt het monster gedurende 10 minuten met het extractiemiddel geëxtraheerd (5 g met 50 ml). Na centrifugeren vindt scheiding van het sediment en de extractievloeistof plaats. In beiden is het minerale oliegehalte bepaald volgens de systematiek beschreven in de NEN-norm. De geëxtraheerde fractie is berekend volgens:

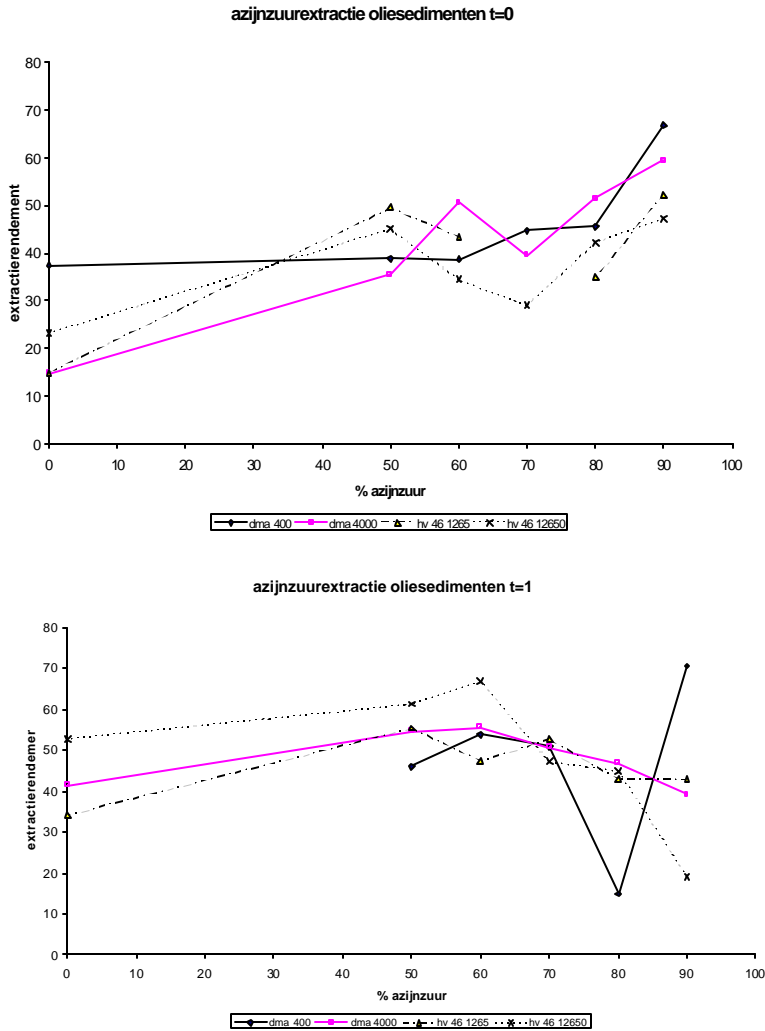
$$\frac{\text{hoeveelheid in de extractievloeistof}}{\text{hoeveelheid in de extractievloeistof} + \text{hoeveelheid achtergebleven in het monster}}$$

In het onderzoek is gebruik gemaakt van het in het Stowa onderzoek gebruikte azijnzuur (zie ook aanhangsel 1). Op T=0 en T=1 is nog gewerkt met verschillende percentages azijnzuur (figuur 4 en aanhangsel 5). Uit de resultaten bij T=0 zou geconcludeerd kunnen worden dat bij een hoger percentage azijnzuur er meer wordt geëxtraheerd. Dit verband is op T=1 verdwenen en onafhankelijk van het percentage azijnzuur wordt eenzelfde hoeveelheid geëxtraheerd. Opvallend is dat ook met water het mogelijk is minerale olie te extraheren. Dit was niet verwacht en is daarom ook verder onderzocht. Op beide tijdstippen is de spreiding erg groot.

Voor T=2 is gekozen voor extractie met water en 50% azijnzuur en extractie van alle beschikbare monsters. De resultaten staan weergegeven in tabel 6.

Tabel 6 Met water en 50% azijnzuur extraheerbaar percentage en totaal concentratie olie in met DMA resp. HV46 geaddeerde monsters op T=2 (okt. 1999)

monsters	Percentage extraheerbaar		(som extract + residu (mg/kg ds)	
	water	50 % azijnzuur	water	50% azijnzuur
DMA				
400	25	44	266	276
1265	18	43	580	671
4000	30	71	1811	2393
40.000	79	77	27685	35496
HV 46				
1265	28	38	429	469
4000	38	33	1663	1438
12650	54	64	6575	6629
40000	67	50	13230	12766



Figuur 4 Extractie van minerale olie met verschillende percentages azijnzuur

Doordat er nu ook de hoge oliegehalten zijn meegenomen is het duidelijk dat er een relatie bestaat tussen het geëxtraheerde percentage en het oliegehalte. Delvigne (1999) constateerde bij hogere olieconcentraties een verschuiving naar grotere deeltjesklasse (grotere druppels). Dit combinerend leidt tot de conclusie dat de olie in deze grotere druppels makkelijk extraheerbaar is. Voor DMA is nu ook een monster meegenomen dat 40.000 mg/kg bevatte. Veel van deze olie is makkelijk extraheerbaar. De recovery is dan ook hoger dan bij de andere monsters. De olie zal voor een groot deel aanwezig zijn als separate fase. Ook uit de tabellen 2 en 3 wordt het beeld verkregen dat er bij hogere oliegehalten een hoger percentage wordt teruggevonden.

3.5 Verdeling van de minerale olie over de verschillende zeeffracties

De sedimenten zijn nat gezeefd over zeven van >125, 125-63 en <63 μm . Bij nat zeven worden aggregaten verbroken. Hoe langer wordt gezeefd, hoe groter de fractie < 63 μm zal worden. Te veel water leidt echter tot problemen bij de opvolgende minerale olie analyse. De te gebruiken hoeveelheid water is daarom beperkt tot 1,5 liter, een hoeveelheid die vervolgens eenvoudig via centrifugeren te verwijderen was. De >125; 125-63 en <63 μm fractie waren gelijkelijk verdeeld en maakten voor respectievelijk 32, 37 en 32% deel uit van de specie (op basis van massa). De resultaten van de metingen staan in tabel 7. Het overzicht waarin tevens de verschillende koopuntsfracties zijn opgenomen staan in aanhangsel 6.

De meeste olie is gebonden aan de fijne fractie, die op zijn beurt ook de meeste organische stof bevat. Dit betekent dat binding aan de organische stof een belangrijke binding zal zijn. De verdeling over de koolwaterstoffen is in alle zeeffracties gelijk, zodat er geen sprake is van selectieve binding van oliemoleculen aan de organische stof. De olie is in zijn geheel geadsorbeerd.. Dit kan ook betekenen dat de olie is geabsorbeerd in de organische stof.

In hoofdstuk 3.3 is weergegeven dat een deel van de olie zwak gebonden is en met water kan worden geëxtraheerd. Het is mogelijk dat dit de zeefproef heeft beïnvloed. De interactie van het water bij zeven is minder heftig geweest als bij schudden, maar toch is het niet uit te sluiten dat bij zeven zwak gebonden olie is vrijgemaakt, wat voor een extra hoog gehalte heeft gezorgd in de laatste fractie (<63 μm) of tot verliezen, omdat de waterfase is afgecentrifugeerd en niet is mee gemeten.

Tabel 7 Minerale olie in de verschillende deeltjesklassen

<i>Geaddeerd</i>	<i>Deeltjes-grootte</i>	<i>Olie volgens NEN 5733 (mg/kg d.s.)</i>	<i>Ds%</i>	<i>Os%</i>
DMA				
186	<63	209	25.2	4.1
	63-125	4	71.8	0.5
	>125	48	65.3	4.3
400	<63	789	24.5	
	63-125	155	69.0	
	>125	157	68.5	
1265	<63	1091	26.2	6.7
	63-125	78	71.4	1.2
	>125	131	64.7	1.9
4000	<63	5145	24.3	
	63-125	996	68.3	
	>125	636	66.0	
HV46				
1256	<63	599	26.6	7.3
	63-125	113	72.6	0.8
	>125	84	65.9	2.3
12650	<63	178730	26.5	
	63-125	24149	72.4	
	>125	2744	65.0	

3.6 Veldmonsters

Gedurende het project zijn een aantal monsters uit de praktijk gemeten. Hierbij is zowel gekeken naar het totaalgehalte als naar het beschikbare gehalte. Doel hiervan was her vergelijken van de minerale olie in de geaddeerde monsters en toepassen van de gedurende het project ontwikkelde kennis.

3.6.1 Samenstelling minerale olie in veldmonsters

In fase 1 (1998) zijn een vijftal monsters uit de haven van Rotterdam geanalyseerd volgens NEN 5733 (tabel 8). De gemeten olie bevat componenten uit het gehele kooktraject. In alle monsters kan de olie beschouwd worden als een mengsel met dieselachtige olie (traject C₁₀- C₂₂) en zwaardere olie (>C₂₆) als oorsprong. De chromatogrammen lieten zien dat het om verweerde minerale olie ging. De pieken van n-alkanen, zoals bij DMA, waren niet duidelijk aanwezig. Alleen de monsters KW1, HH2 en 60 bevatten in de lichte fractie nog aparte pieken.

Tabel 8 Gehalte minerale olie en de kookpuntsfracties droge- en organische stof percentage in de monsters uit de Rotterdamse haven

	33	47	60	HH2	KW1
Totaal (mg/kg d.s.)	576	956	818	545	516
Fractie (%)					
C10-C14	5.7	11.4	15.4	8.8	11.1
C14-C16	6.6	13.2	12.2	8.3	12.2
C16-C19	12.3	23.4	18.3	14.8	17.5
C19-C22	13.4	14.6	14.0	13.8	14.7
C22-C26	7.6	5.7	6.5	7.3	6.7
C26-C28	14.2	9.4	10.6	13.6	11.2
C28-C40	40.3	22.3	23.0	33.5	27.2
Ds%	42.0	34.2	29.8	36.6	42.7
Os %	10.2	12.8	13.0	11.0	9.64

3.6.2 Binding van minerale olie in veldmonsters

In fase 2 van het onderzoek zijn ook monsters doorgemeten afkomstig uit de Eemhaven en de Waalhaven in Rotterdam. Gebruik is gemaakt van NEN 5733, Soxhlet-extractie en partiële extractie met 50% azijnzuur. De resultaten van NEN 5733 en de Soxhlet-extractie zijn weergegeven in tabel 9. Voor de Soxhlet-extractie moet chemisch worden gedroogd. De chemisch gedroogde monster zijn ook geanalyseerd met NEN 5733. De resultaten met Waalhavensediment zijn in overeenstemming met de resultaten van Oesterputsediment. Met Soxhlet-extractie wordt duidelijk meer gevonden dan met de NEN-methodiek. In de Eemhaven zijn de resultaten echter omgekeerd.

Tabel 9 Minerale olie in Eemhaven en Waalhaven sediment met verschillende extractiemethoden (gemiddelde van 2 metingen)

	Eemhaven			Waalhaven		
	soxhlet	NEN _{nat}	NEN _{droog}	soxhlet	NEN _{nat}	NEN _{droog}
	(mg/kg ds)	(mg/kg ds)	(mg/kg ds)	(mg/kg ds)	(mg/kg ds)	(mg/kg ds)
C10-C40	340	275	432	683	1047	887
fractie	%	%	%	%	%	%
C10-C14	2.5	3.6	3.2	1.3	3.3	3.2
C14-C16	2.6	3.2	3.0	2.4	3.7	3.5
C16-C19	5.5	5.1	5.1	5.2	6.1	5.8
C19-C22	26.7	19.6	18.9	24.5	23.9	21.1
C22-C26	15.4	15.9	15.6	15.9	17.1	16.2
C26-C28	9.6	9.3	9.1	10.1	10.1	9.1
C28-C40	37.8	43.3	45.3	40.9	35.8	41.3

De azijnzuurmethode is toegepast op meer monsters (tabel 10). Naast verse baggerspecie uit de haven van Wemeldinge en de Petroleumhaven in Amsterdam is ook gelandfarmde specie van de landfarm Kreekraksluizen bemonsterd. Hierin was in de afgelopen 5 jaar al een groot deel van de minerale olie afgebroken door micro-organismen onder aërobe omstandigheden. De verse specie was gebruikt voor de methode ontwikkeling (aanslag 1). In tegenstelling tot Eemhaven kon in deze baggerspecies wel olie worden geëxtraheerd met water en 50% azijnzuur.

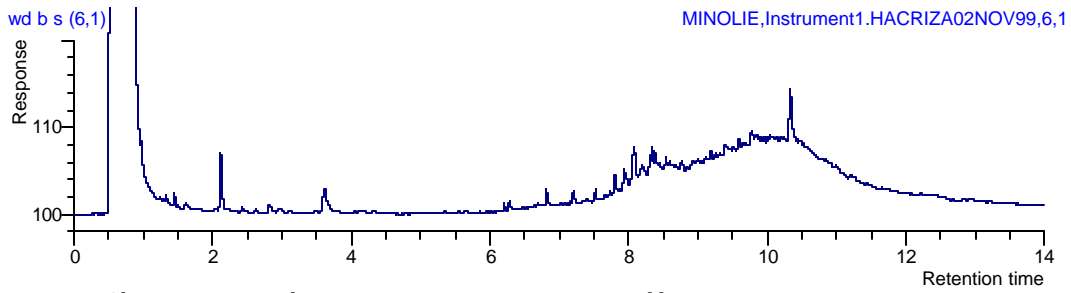
Tabel 10 Met water en 50% azijnzuur extraheerbare minerale olie in praktijkmonsters

monsters	Minerale olie volgens NEN 5733 (mg/kg d.s.)	Extraheerbaar met water (%)	Extraheerbaar met 50% azijnzuur (%)
Eemhaven, vers sediment	275	0	0
Waalhaven, vers sediment	1050	0	0
Wemeldinge			
vers sediment	1500		14
na landfarming 1	245		16
na landfarming 2	348		16
na landfarming 3	512		22
Petroleumhaven			
vers sediment	12000	4	10
na landfarming 1	4090		4
na landfarming 2	3010		10
na landfarming 3	3440		10

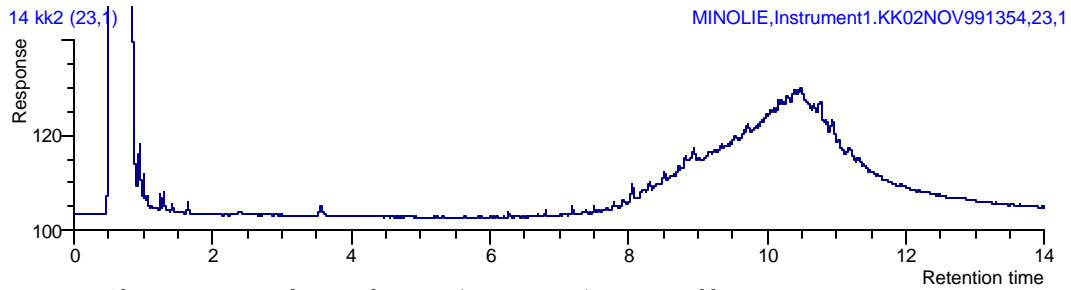
Voor de gelandfarmde monsters afkomstig van de Kreekraksluizen was het mogelijk een fractieverdeling van de minerale olie te maken in het 50% azijnzuurextract en de in het totaalextract (tabel 11). De hierbij behorende chromatogrammen zijn weergegeven in figuur 5 t/m 8. In tabel 11 is tevens de samenstelling van de minerale olie in het verse sediment weergegeven. Bij deze sedimenten is duidelijk dat de met 50% azijnzuur geëxtraheerde minerale olie lichtere componenten bevat dan het gelandfarmde sediment. Ook in vergelijking met het verse sediment is de fractie C₁₀-C₁₄ groter.

Tabel 11 Samenstelling minerale olie in sedimenten afkomstig van de Kreekraksluizen. Weergegeven is de samenstelling van de olie in een extract met 50% azijnzuur, van de olie in de gelandfarmde en de olie in de verse specie

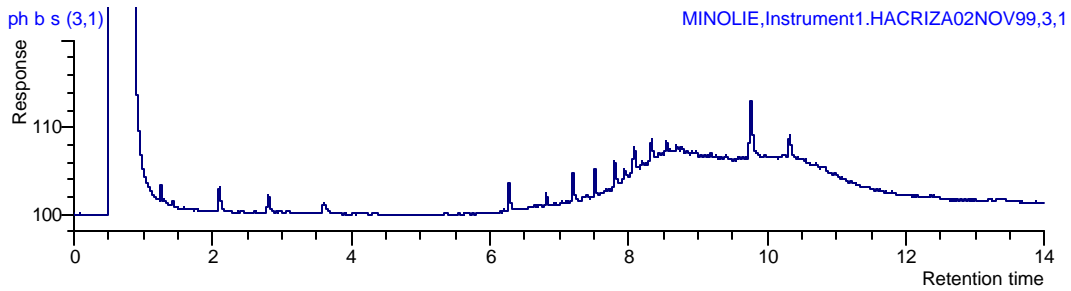
Fractie	Wemeldinge			Petroleumhaven		
	Gelandfarmed sediment		vers sediment	Gelandfarmed sediment		vers sediment
	In 50% azijnzuur	Aanwezige olie		In 50% azijnzuur	Aanwezige olie	
	%	%	%	%	%	%
C10-C14	7.2	3.8	2.9	6.2	0.9	6.8
C14-C16	3.6	2.2	2.9	5.1	1.5	9.5
C16-C19	11.3	5.9	7.8	13.7	8.7	19.8
C19-C22	20.5	15.9	19.0	23.0	27.3	28.2
C22-C26	21.0	18.6	18.9	17.7	20.0	13.9
C26-C28	8.4	9.9	11.2	6.9	10.6	5.7
C28-C40	28.1	43.0	38.7	28.6	31.5	16.9



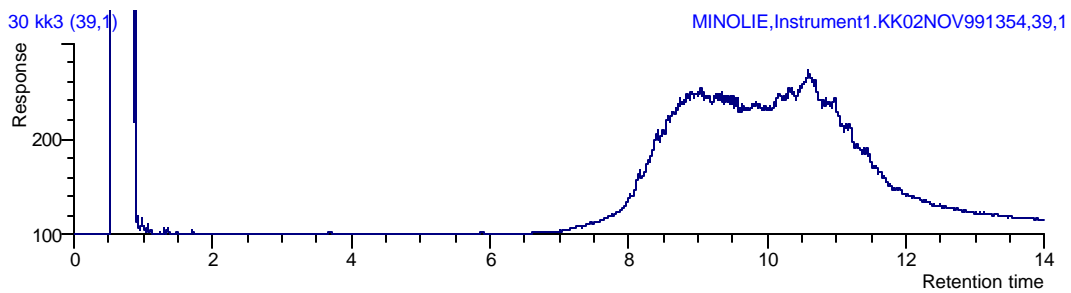
Figuur 5 Chromatogram van het 50% azijnzuur-extract van Wemeldinge-specie



Figuur 6 Chromatogram van het totaal-extract (NEN 5733) van Wemeldinge-specie



Figuur 7 Chromatogram van het 50% azijnzuur-extract van Petroleumhaven-specie



Figuur 8 Chromatogram van het totaal-extract (NEN 5733) van Petroleumhaven-specie

4 Nabeschouwingen

4.1 Binding van minerale olie aan de bodem¹

Gehalten aan minerale olie kunnen op verschillende manieren beschreven worden:

- Het antropogene minerale oliegehalte
- Het gemeten totaalgehalte aan minerale olie
- Verschillende minerale oliefracties

4.1.1 Het antropogene minerale oliegehalte

Het antropogene mineral oliegehalte is de hoeveelheid olie, oorspronkelijk ontstaan uit ruwe olie, die door menselijke invloeden in de bodem is terechtgekomen en niet door biologische, chemische of fysische processen uit de bodem verdwenen. In het SPEC*OLI-project is dit de aan het sediment toegevoegde hoeveelheid minerale olie.

Alle gemeten minerale olie in de gebruikte oesterputsediment is antropogene, omdat er in het oorspronkelijke sediment geen minerale olie kon worden aangetoond. Niet alle geaddeerde minerale olie is teruggevonden met chemische analyses (zie ook 4.1.2). Toename van het organische stofgehalte laat zien dat de minerale olie wel werkelijk is toegevoegd.

4.1.2 Het gemeten totaalgehalte aan minerale olie

Een meting is een zo goed mogelijke benadering van de werkelijkheid. Een oliemeting kan worden onderscheiden in een kwantificering en een kwalificering. Een probleem bij de kwalificering is dat ook van nature voorkomende verbindingen een vergelijkbare respons geven als minerale olie. Ook worden in natuurlijke processen verbindingen gevormd die ook voorkomen in van ruwe olie afkomstige minerale olie. Dit kwalitatieve aspect heeft invloed op de kwantitatieve uitkomst. Voor de meting is het noodzakelijk de olie uit de waterbodem te verwijderen middels een extractie met een oplosmiddel. Voor zo'n oplosmiddel geldt dat de hoeveelheid die wordt geëxtraheerd afhankelijk is van:

De verdelingscoëfficiënt tussen de fase waarin de olie zich bevindt en het oplosmiddel. Olie in de bodem kan zowel als pure fase als geadsorbeerd aanwezig zijn. Bij de adsorptie kan dan nog onderscheid worden gemaakt in adsorptie van een oliefilm, waarbij de eigenschappen van de olie nog min of meer intact zijn en in adsorptie van individuele oliemoleculen.

¹ Dit hoofdstuk maakt voor een groot deel ook deel uit van Kater et al., 2000. Het is in beide rapportages opgenomen om ze beiden zelfstandig leesbaar te doen zijn

$$\text{Hoeveelheid geëxtraheerd} = \sum \frac{\text{hoeveelheid in fase } i}{K_i}$$

K_i = Verdelingscoëfficiënt tussen de betreffende fase en het gebruikte oplosmiddel

Naarmate de verdelingscoëfficiënt groter is zal er minder worden geëxtraheerd. Het rendement van de extractie kan dan worden verbeterd door de extractie één of meerdere malen te herhalen.

Tijd

Bovenstaande formule geldt voor de situatie van evenwicht. In de bodem worden evenwichten slechts langzaam bereikt. Er zal meer worden geëxtraheerd bij langdurige contacttijden

Bereikbaarheid

De verschillende fasen van olie kunnen op makkelijk en moeilijk bereikbare plekken aanwezig zijn. Aceton is in staat water, dat olie kan afschermen voor extractie, te verwijderen. Het laat bovendien bodemaggregaten uit elkaar vallen. Apolaire oplosmiddelen zijn in staat meer apolaire plaatsen te bereiken. Herhaaldelijk verversing van het oplosmiddel zorgt voor een extra drijvende kracht, omdat de diffusie vanuit moeilijk bereikbare plekken dan maximaal is.

Temperatuur

Processen, dus ook extractieprocessen gaan sneller bij hogere temperatuur. Hiernaast heeft de temperatuur ook effect op de verschijningsvorm van organische stof. Bij hogere temperatuur gaat de moeilijk extraheerbare glasachtige vorm van organische stof over in een makkelijker extraheerbare rubberachtige vorm (Pignatello, 1998).

4.1.3 Verschillende minerale oliefracties

Beschikbare fracties

Voor verontreinigingen in de bodem wordt steeds duidelijker dat het gemeten totaalgehalte een overschatting is van de hoeveelheid olie die werkelijk effect heeft op de omgeving. Er komt steeds meer aandacht voor de biologisch beschikbare fractie. Dit is de fractie van de verontreiniging die interactie heeft met in de waterbodem levende organismen. Dit kan leiden tot effecten. In gunstige zin door afbraak van deze biologische fractie en in ongunstige zin door toxische effecten. Met chemische metingen kan de biobeschikbaarheid worden geschat. Twee typen metingen kunnen worden onderscheiden (Alexander et al., in prep):

- Op water gebaseerde extracties. Dit sluit aan op de theorie dat oplossen in de waterfase bepalend is voor de biologische beschikbaarheid.
 - Directe meting van het poriewater. Deze methode is geschikt voor zware metalen en bestrijdingsmiddelen

- Extractie vanuit de waterfase m.b.v. adsorberende fase (Solid Phase Extraction)
- Op oplosmiddel gebaseerde extracties. De basis is veelal een totaalextractie die milder wordt gemaakt. Het gaat hierbij om een empirische benadering waarbij gemeten concentraties moeten worden gecorreleerd aan effecten.
 - Meting m.b.v. een milder oplosmiddel. Te gebruiken voor organische contaminanten door te extraheren met een watermengbaar oplosmiddel wat minder apolair is gemaakt door toevoeging van water.
 - Korter extraheren of bij een lagere energy-input dan bij een totaalextractie.
 - Extractie met mild zuur of complexvormers, te gebruiken voor zware metalen.

Voor minerale olie geldt dat directe meting in het poriewater (nog) niet mogelijk is. Tijdens de opwerking zal de olie verdwijnen door adsorptie aan te gebruiken materialen. Gebruik van een adsorberende fase (Tenax) is momenteel in onderzoek. Mildere oplosmiddelen lijken het eenvoudigst bruikbaar. Omdat olie vaak in grote hoeveelheden voorkomt zijn ook microscopische technieken (WL) geschikt om onderscheid te maken in verschillende wijzen van voorkomen, druppels, patches, lagen en geadsorbeerd.

Kookpuntsfracties

Zowel benzine als zware stookolie kunnen worden gekwantificeerd als minerale olie. Deze producten hebben duidelijk verschillende eigenschappen. Door niet alleen een totaalgehalte te meten, maar ook de verschillende kookfracties, kan onderscheid worden gemaakt in de verschillende olieproducten. Richting toxiciteit kunnen deze gegevens worden gebruikt voor een nadere analyse. Het zal duidelijk zijn dat eenzelfde hoeveelheid benzine meer effecten zal hebben dan die hoeveelheid zware stookolie, omdat benzine veel goed oplosbare en toxische aromatische verbindingen bevat. In waterbodems komen in z'n algemeenheid geen zeer vluchtige olieproducten als benzine voor. Dit is al verdampt voordat het in de waterbodem zit en de oplosbaarheid is bovendien groot, waardoor het wordt afgevoerd via het oppervlaktewater. Olie kan starten bij C_{10} en zal later starten naarmate er sprake is van meer verwerking. Er kunnen ook componenten $>C_{40}$ aanwezig zijn. Deze worden niet gekwantificeerd, maar zijn wel zichtbaar in het chromatogram.

Het onderzoek is uitgevoerd met dieselachtige olie (DMA) en een smeerolie (HV46). DMA bevatte hoofdzakelijk oliecomponenten tussen C_{10} en C_{22} . HV46 bevat zwaardere olie ($>C_{22}$). De samenstelling van de geaddeerde minerale olie en de na extractie uit het sediment gemeten olie is gelijk. Veldmonsters bestrijken het hele gebied tussen C_{10} en C_{40} . Door verwerking zijn hieruit de in het chromatogram goed zichtbare n-alkanen verdwenen. Door veroudering is bij DMA de fractie C_{10} - C_{14} iets afgenomen.

De samenstelling van makkelijk extraheerbaar zwakgebonden olie (zie ook 4.1.5) is bij DMA en HV 46 hetzelfde als de samenstelling van de olie zelf. In veldmonsters, waarin zwak gebonden minerale olie aanwezig is, bevat de zwak gebonden minerale olie meer lichtere oliecomponenten dan wordt gemeten bij het totaalgehalte.

4.1.4 Meting van het totaalgehalte aan olie

Bij de analyse van organische componenten wordt veel gebruik gemaakt van een schud- of batchextractie waarbij het monster wordt gemengd met een oplosmiddel. Vervolgens wordt de effectiviteit verbeterd door toevoer van energie. Dit kan zijn schudden, maar ook verwarmen of een ultrasoonbehandeling. Door de toevoer van energie verbetert de bereikbaarheid van de verontreiniging voor het oplosmiddel. Dit type extractie is zeer effectief als het oplosmiddel harder aan de stof trekt dan de waterbodematrice. Voorwaarde is wel dat het oplosmiddel in aanraking komt met de vaste matrix. Dit vereist een verwijdering van het water, hetzij door chemisch drogen of door een eerste extractie met een meer polair oplosmiddel als aceton. Aceton heeft hierbij een tweede functie, omdat het ook bodemaggregaten uit elkaar laat vallen. Voor de analyse van PAK in uiterwaardengronden is dit essentieel voor het behalen van een goede recovery (Wieggers en Perebolte, 1992). NEN 5733 is gebaseerd op een batchextractie. Een tweede benadering is het monster steeds weer opnieuw in aanraking te laten komen met vers oplosmiddel, waardoor een uitputtende extractie plaats vindt. De soxhlet-extractie wordt hiervoor veelvuldig gebruikt. Voor olie wordt hierbij gebruik gemaakt van een apolair oplosmiddel als petroleumether of hexaan. Omdat bodemaggregaten intact blijven is het van belang het waterbodemmonster van tevoren chemisch te drogen en te vermalen. Hiervoor kan gebruik worden gemaakt van NEN 5730, waarbij de hoeveelheid natriumsulfaat wordt aangepast aan het hoge watergehalte. De beperkte bereikbaarheid wordt gecompenseerd door de langere extractieduur. Indien de olie sterk aan de bodem is geadsorbeerd zullen bij een Soxhlet-extractie hogere recoverys worden verkregen dan bij een batchextractie, omdat door de continue verversing van het oplosmiddel er een uitputtende extractie plaats vindt.

Voor de meeste monsters zal gelden dat de batch- en Soxhlet-extractie vergelijkbare gehalten zullen opleveren. Gezien de verschillende principes van de extractie zijn er echter verschillen mogelijk.

Soxhlet > schud

Indien het gehalte gemeten met de soxhlet-extractie groter is dan dat gemeten met een schudextractie dan is de adsorptie aan de bodemmatrix de beperkende factor. De organische stof is hiervoor de meest bepalende factor. Organische stof in de waterbodem heeft een andere structuur dan de organische stof in een landbodem. In een waterbodem is de droge dichtheid (massa vaste delen per volume-eenheid) veel kleiner dan in een landbodem. Dit wordt niet veroorzaakt door de minerale delen, deze dichtheid is vergelijkbaar, maar door de organische stof. Organische stof in een waterbodem is voor te stellen als een spons die het water vasthoudt en daardoor voor een volumineuze massa zorgt. In deze sponsstructuur bestaan zeer veel adsorptieplaatsen (adsorptie). Ook is het mogelijk dat de olie door organische stof wordt omgeven en daardoor moeilijk toegankelijk is voor extractie (absorptie).

In het oesterputsediment wordt met NEN 5733 slechts de helft van de toegevoegde minerale olie teruggevonden. Door de noodzakelijkheid van clean-up is 100% terugvinding niet mogelijk en moeten we tevreden zijn met ca. 80%. Dit wordt echter niet gehaald. Zeefexperimenten laten zien dat de minerale olie voor het grootste deel voorkomt in de fijne fractie, die het rijkst is aan organische stof. De organische stof speelt waarschijnlijk een belangrijke rol bij het binden van de minerale olie

Soxhlet < schud

Als met Soxhlet minder wordt gemeten, dan is de bereikbaarheid van de olie voor het oplosmiddel van belang. De olie is bijvoorbeeld moeilijk bereikbaar als het zit in kleine afgesloten poriën of geadsorbeerd aan organische stof of rond lutumdeeltjes. Deze deeltjes vormen weer een bodemaggregaat. Zolang zo'n aggregaat niet uiteenvalt zal de olie onbereikbaar zijn tenzij er gebruik wordt gemaakt van extreme extractietijden. De oplosmiddelen bij Soxhlet hebben meestal niet de eigenschappen van aceton die aggregaten uiteen laten vallen.

In een veldmonster afkomstig uit de Eemhaven in Rotterdam was het minerale oliegehalte na Soxhlet-extractie hoger dan volgens NEN 5733. In een andere waterbodem (Waalhaven) waren oliegehalten met beide methoden vergelijkbaar. In de Eemhaven speelt de bereikbaarheid een rol.

4.1.5 Meting van het beschikbare gehalte aan olie

Olie zal de meeste affiniteit hebben met de organische stof, de adsorptie hieraan zal vele malen sterker zijn dan de adsorptie aan minerale delen. De organische stof in waterbodem is echter anders dan organische stof in een landbodem. Water wordt door de matrix vastgehouden, waardoor doorlatendheid van een waterbodem voor water is veel slechter dan die van een landbodem met een vergelijkbare samenstelling. De organische stof zal in een waterbodem meer gereduceerd zijn. De organische stof in waterbodem vormt een soort netwerk (spons), waarin het water wordt vastgehouden. Dit kan ook gebeuren met olie. De olie zal zich verdelen over het oppervlak, maar ook terecht komen in poriën van de spons. Voor deze olie moet je dus harder knijpen. Dat harder knijpen werkt, zien we aan het oliegehalte gemeten na extractie met Soxhlet na drogen met natriumsulfaat. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de niet met de NEN geëxtraheerde olie niet volledig irreversibel gebonden is.

Pignatello (1998) maak onderscheid in typen organische stof. Hij benoemt een glasachtige fase, waarin de onderlinge bindingen in de organische stof zorgen voor een stevige matrix, waaruit geadsorbeerde stoffen moeilijk zullen desorberen. In rubberachtige organische stof is de interactie tussen organische stofmoleculen minder, waardoor verontreinigingsmoleculen beter bereikbaar zijn. Glas en rubber kunnen in elkaar overgaan. Door veroudering zal meer glas worden gevormd en bij bijvoorbeeld temperatuurverhoging zal glas weer overgaan in rubber. Hij heeft in het verleden zaken gepubliceerd, waaruit blijkt dat temperatuurverhoging gedurende de extractie leidt tot hogere extractierendementen. Het effect van temperatuurverhoging op de extractie is in dit onderzoek nog niet uitgezocht. Als dit er is, dan geeft dit een

aanwijzing dat een deel van de olie wordt geabsorbeerd in de organische stof en daardoor minder goed bereikbaar (=beschikbaar) wordt.

Voor individuele verontreinigingen, zijn er ondertussen methoden voor het meten van de beschikbaarheid. Voor PAK kan gebruik worden gemaakt van een voor de Stowa ontwikkelde extractie met 70% azijnzuur (Doddemma et al., 1998), een solid phase methode met tenax (Cornelissen et al., 1997). Resultaten kunnen worden gecorreleerd aan afbraak en effecten (Harmsen en Ferdinandy, 1999). Cuypers (LUW) heeft voor waterbodem (onderzoek PAK) een methode gebruikt waarbij een deel van de organische stof (inclusief PAK) wordt geoxideerd. Wat overblijft is dus moeilijk beschikbaar. Zijn veronderstelling is dat dit deel ook de makkelijk beschikbare fractie is. Hij heeft het nog beperkt onderzocht voor twee species. Deze methode is wel in lijn met de twee typen organische stof.

Voor minerale olie bestaan nog geen methoden voor de meting van de beschikbaarheid. Verschillende percentages azijnzuur leveren verschillende hoeveelheden olie. In het SPEC*OLI-onderzoek is daarom deze toets nog als oriënterende methode gebruikt door het opnemen van een extractieprofiel (gemeten hoeveelheid olie versus % azijnzuur). Met extractie met verschillende percentages azijnzuur was verwacht dat er evenals bij 'natuurlijk verontreinigde' species er met hogere percentages azijnzuur ook hogere gehalten zouden worden gevonden en dat er met water (0% azijnzuur) geen olie zou worden geëxtraheerd. De werkelijkheid was echter anders en zelfs met water kon er een aanzienlijke hoeveelheid minerale olie worden 'geëxtraheerd'. Het deel van de olie, dat op deze wijze wordt geëxtraheerd is zeer zwak gebonden.

Met water wordt in de oesterputsedimenten tussen de 15 en 40% van de meetbare minerale olie geëxtraheerd, welk percentage oploopt tot 70% van het meetbare gehalte bij een percentage azijnzuur van 90 %. In de sedimenten uit de Eemhaven en de Waalhaven kon met deze methodiek geen minerale olie worden geëxtraheerd. Deze monsters bevatten geen zwak gebonden olie. In monsters afkomstig van de landfarm Kreekraksluizen konden met water en 50% azijnzuur kleine hoeveelheden minerale olie worden geëxtraheerd.

In een tweede methode werd door eerst te zeven onderscheid gemaakt in kleine deeltjes met veel organische stof en in de grovere delen met weinig organische stof. In deze fracties is de hoeveelheid minerale olie gemeten. Volgens verwachting was de meeste olie aanwezig in de organisch rijke fractie.

Bij het WL (Delvigne 1999) is met microscopische technieken naar olie gekeken. Dit is mogelijk vanwege het hoge gehalte, waardoor een deel van de olie als afzonderlijke fase (druppels, coating of patches) zichtbaar kan zijn. Deze oliedruppels zijn waargenomen

4.2 Verschijningsvorm minerale olie en meetbare fracties

Het met verschillende extractietechnieken uitgevoerde onderzoek en het onderzoek naar de fysische verschijningsvorm (Delvigne, 1999) heeft geleid tot een indeling in verschillende fracties in de bodem. Afhankelijk van de gebruikte techniek kunnen

deze fracties worden geïsoleerd (tabel 12). Onderscheid is gemaakt in zwak, sterk en zeer sterk gebonden minerale olie. deze fracties kunnen worden verwijderd met de verschillende extractietechnieken. Met water of 50% azijnzuur wordt alleen zwak gebonden minerale olie fractie verwijderd. Soxhlet en de schudmethode met aceton/petroleumether kunnen ook sterk en een deel van de zeer sterk gebonden minerale olie extraheren. Hiernaast hebben we te maken met olie aanwezig in de vorm van druppels. Om dit onderscheid te kunnen maken is microscopisch onderzoek nodig

Tabel 12 Oliefracties in waterbodem en mogelijkheid om ze uit de bodem te isoleren middels een extractie of te meten met een microscopische techniek (+ wordt gemeten, - wordt niet gemeten)

Vorm van olie	Mate van binding	Meetmethode			
		Schud, water of 50% azijnzuur	Soxhlet	Schud, aceton/Petroleum ether (NEN 5733)	Microscopisch onderzoek
Oliedruppels, ongebonden	Zwak	+	+	+	+
Oliedruppels gebonden	Sterk	-	+	+	+
Organische stof, geadsorbeerd	Sterk	-	+	+	-
Organische stof, geabsorbeerd	Zeer sterk	-	+	-	-
Tussen minerale delen	Zeer sterk	-	-	+	-

Grotere recoveries van de NEN-methode bij hogere concentraties en een grotere zwak gebonden fracties bij hogere concentraties duiden er op, dat bij het adderen van een hogere concentratie olie de verdeling over bindingsplaatsen meer opschuift richting een zwakke mate van binding.

4.3 Effecten van vrij en gebonden minerale olie

De verschillende verschijningsvormen van minerale olie hebben ook consequenties voor de effecten op organismen. In de bodemtoxicologie wordt normaal uitgegaan van stoffen, waarvan de verschijningsvorm wordt beschreven door de verdelingscoëfficiënt van de stof over de waterfase en de organische stof uitgedrukt als organisch koolstof (K_{oc}).

$$\text{Concentratie in waterfase (mg/l)} = \text{Concentratie bodemfase (mg/kg)} / K_{oc}$$

We weten ondertussen dat dit model bij verouderen niet meer opgaat en dat de hoeveelheid in de waterfase minder wordt. Modelmatig kan hiervoor worden gecorrigeerd door een grotere K_{oc} te nemen of rekening te houden met een langzame desorptie. Het beeld van een verdeling over de organische stof en het water blijft echter bestaan.

In dit onderzoek is gebleken dat de verdeling van de minerale olie veel minder eenvoudig is. Er is minerale olie aanwezig, die niet of zwak gebonden is aan de organische stof. Componenten in deze olie volgen niet de verdelingstheorie. Rekenen met K_{oc} is dan ook niet zinvol. Deze olie kan beter worden beschouwd als een pure

olie, of te wel een aparte oliefase. In de directe omgeving van zo'n oliefase wordt de samenstelling van de waterfase bepaald door de oplosbaarheid van de minerale olie. Per component kan dit beschreven worden door een verdelingscoëfficiënt tussen water en de minerale oliefase. De maximale concentratie van een bepaalde component in de waterfase kan ook worden geschat op basis de oplosbaarheid in water van die component en de concentratie (uitgedrukt in molfractie) in de oliefase.

$$S_i = 1/x_i * S_{\text{max, water}}$$

S_i = Oplosbaarheid in de waterfase van component I uitgedrukt in molfractie

x_i = molfractie component i in de oliefase

$S_{\text{max, water}}$ = oplosbaarheid component i in zuiver water uitgedrukt in molfractie

Molfractie = aantal mol component i / totaal aantal mol in vloeibare fase. Water bevat 55.55 mol per liter. Voor minerale olie is dit afhankelijk van het type olie

Nu is het zo dat de oplosbaarheid en de K_{oc} aan elkaar te correleren zijn. De spreiding is echter vrij groot en het is zeer wel mogelijk dat voornoemde benaderingen leiden tot duidelijke verschillen in de toxiciteit van minerale olie.

4.4 Gebruik van NEN-normen²

Het meten van organische contaminanten in (water)bodems is in Nederland een dagelijkse routine, honderden monsters worden dagelijks geanalyseerd. Voor de meest voorkomende analyses als Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAKs) en minerale olie bestaan er NEN-normen die beschouwd kunnen worden als referentiemethoden, waardoor elk laboratorium in ieder geval vergelijkbaar zou moeten kunnen werken. Je zou verwachten dat bij zo'n grote productie aan cijfers, discussies alleen zouden gaan over de wijze waarop het productieproces gestroomlijnd zou moeten worden om de kosten te reduceren en dat het kwaliteitsniveau van de metingen niet ter discussie zou staan.

De metingen van organische contaminanten staan wel degelijk ter discussie. Dit willen we illustreren met de volgende citaten:

- In tegenstelling tot wat gesuggereerd wordt, geven analysemethoden voor het meten van de PAK-concentratie in grond, zoals NEN 5731, slechts een semi-kwantitatief beeld van de werkelijke PAK-verontreiniging (Stelling bij Proefschrift, Noordkamp, 1999)

² Dit hoofdstuk is een aanzet voor een publicatie in Bodem. In samenwerking met Paul Frintrop zal het verder worden uitgewerkt. Omdat het zelfstandig leesbaar moet zijn was overlap met andere hoofdstukken niet te voorkomen. De schrijfstijl in dit hoofdstuk wijkt i.v.m. het uiteindelijke doel af van de stijl in de rest van dit rapport.

- Na het vervangen van de infraroodmethode voor minerale olie door de gaschromatografische methode. 'de oliegehalten zullen daardoor vanaf 1997 hoger uitvallen dan in de jaren daarvoor. Andere onderzoeken geven andere resultaten: het is niet eenduidig' (Krijgsman en Klink, 1997)
- Slechts de helft van de toegevoegde olie wordt teruggevonden (Dit rapport)

Bij de meting van bijvoorbeeld minerale olie lopen in de praktijk een aantal zaken door elkaar, waardoor de meting van minerale olie tot problemen leidt. 'Belangen' die hebben gespeeld zijn:

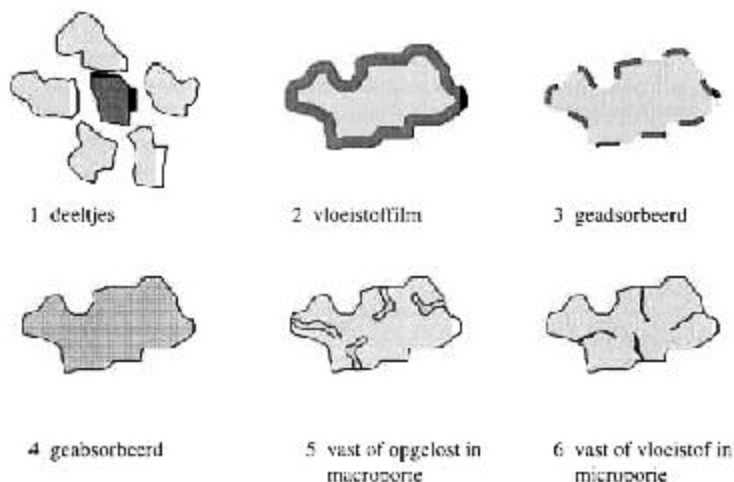
- Historie, de methode moest gerelateerd kunnen worden aan de in het verleden veel gebruikte IR-methode.
- Extractie van olie is onvoldoende selectief, ook organische stof wordt mee geëxtraheerd. Ter compensatie wordt een clean-up gebruikt, waarbij echter ook olie wordt verwijderd.
- Commerciële belangen vragen om een snelle, goedkope methode.
- Onderbouwing vindt momenteel te veel plaats op basis van veronderstellingen. Er is te weinig ruimte voor onderbouwing gebaseerd op experimenten. Er is in Nederland momenteel niemand, die hier tijd voor heeft.

Dit alles heeft geleid tot een methode die meestal goede resultaten oplevert. Er zullen echter uitzonderingen zijn, waar we in dit onderzoek tegenaan lopen.

Is het meten nu zo moeilijk, verwachten we er te veel van of begrijpen we niet waar we mee bezig zijn.

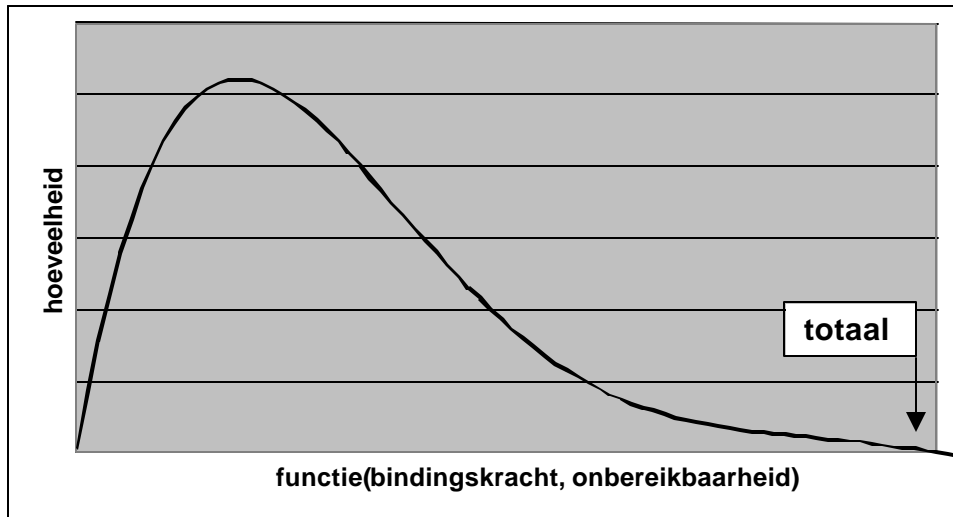
4.4.1 Hoe halen we de contaminant uit de bodem?

Om beter te begrijpen waar we mee bezig zijn is het goed te weten hoe een contaminant in de bodem aanwezig is Rulkens (1992) heeft hiervoor een goed overzicht gegeven (figuur 9). Hierbij zijn de contaminanten niet alleen op verschillende wijzen aanwezig, maar is de contaminant ook op met een verschillende **bindingskracht** aan de bodem gebonden en is de **bereikbaarheid** van de contaminant ook verschillend.



Figuur 9 Voórkomen van verontreinigingen in grond en waterbodem (Rulkens, 1992)

Bindingskracht en bereikbaarheid zijn belangrijke criteria voor een meetmethode. Naast het in oplossing laten gaan van de contaminant is het vaak ook noodzakelijk de verpakking te verbreken. In figuur 10 is dit gevisualiseerd. Bij een methode die alles kan bereiken verpakkingen kan verbreken en bovendien hard aan de contaminant trekt (helemaal rechts in de figuur) wordt alles uit de bodematrix verwijderd. Wordt toegegeven aan één van de criteria dan schuiven we op naar links, er wordt minder geëxtraheerd.



Figuur 10 Verdeling van een contaminant in de bodem over plaatsen met een voor het isolatiemiddel verschillende bereikbaarheid en verschillende bindingskracht

Een eerste stap in een meetmethode is altijd de isolatie. Voor (water)bodem is dit veelal een extractie met een organisch oplosmiddel. Belangrijk is hoe sterk het oplosmiddel aan de contaminant kan trekken om de bindingskracht te compenseren. De trekkracht van een oplosmiddel kan worden weergegeven met een verdelingscoëfficiënt tussen de bodem en het oplosmiddel. Naarmate de oplosbaarheid van de contaminant in het oplosmiddel beter is zal de verdeling meer in de richting van het oplosmiddel liggen en trekt het oplosmiddel dus harder. Voor contaminanten als PAK en minerale olie geldt dat de oplosbaarheid beter is naarmate het oplosmiddel respectievelijk aromatischer of apolairder zal zijn. De oplosbaarheid van PAK is bijvoorbeeld goed in toluen en die van minerale olie is goed in hexaan of petroleumether.

Kiezen voor toluen of petroleumether is een goede keuze als de contaminant bereikbaar is voor het oplosmiddel en dus oppervlakkig in bodemaggregaten aanwezig is. Als het oplosmiddel echter niet bij de contaminant kan komen, dan kan het nog zo hard trekken, maar zal er geen extractie plaatsvinden. De bereikbaarheid voor het oplosmiddel kan worden vergroot door te werken met een oplosmiddel waarin aggregaten uiteen vallen (zoals aceton) of door extra energie toe te voegen (temperatuurverhoging, langere extractieduur, ultrasoon, micro-wave).

In de NEN-methoden is gekozen voor ontsluiting met aceton gevolgd door schudden met petroleumether. Een randvoorwaarde was dat de methode zo eenvoudig mogelijk moest kunnen worden uitgevoerd. De bereikbaarheid is bij deze combinatie van oplosmiddelen maximaal, maar de trekkracht is wordt bepaald door de trekkracht van aceton en petrolumetherm. Dit kan minder optimaal zijn, waardoor het mogelijk is dat als er een goed adsorberende matrix aanwezig is (organische stof, teer, enz) de opbrengst van de extractie laag kan zijn.

Bij het opstellen van een ISO-methode voor PAK zijn de beide ingangen, trekkracht en bereikbaarheid open gehouden. Voor zwaarder verontreinigde monsters wordt een soxhlet-extractie met tolueen aanbevolen (maximale oplosbaarheid), terwijl voor meer diffuus gecontamineerde monsters wordt uitgegaan van de aceton/petroleumether methode (maximale bereikbaarheid). Men heeft zich gerealiseerd dat dit aan leiding kan geven tot verschillen die afhankelijk zullen zijn van de eigenschappen van de monsters.

4.4.2 Wat meten we?

PAK's

Internationaal worden de 16 PAK's van EPA het meest gemeten. In 1987 is in Nederland een discussie gevoerd welke PAK's het beste gemeten konden worden; de 6 van Borneff, 16 van EPA of de 23 PAK's die toendertijd bij TNO werden gemeten. Op basis van het willen meten van verschillende ringsystemen, mate van schadelijkheid en niet te vergeten de mogelijkheid voor een betrouwbare meting is men in Nederland verder gegaan met de 10 van VROM. Het hebben van een eenduidige reeks is voor de normstelling van groot belang. Normen in Nederland zijn gebaseerd op de 10 van VROM en deze 10 PAK's zullen dus gemeten moeten worden als getoetst moet worden aan de normen.

Het is niet doenlijk om voor elk monster na te gaan of de gebruikte methode wel de meest juiste is. Bij het opstellen van de NEN-norm is gebruik gemaakt van de ervaring van veel laboratoria en is ingeschat dat de methode goed bruikbaar is voor de meeste monsters. We weten echter ook dat in een beperkt aantal gevallen, waarin de PAK sterk gebonden aanwezig is, de methode zal leiden tot te lage gehalten. Noordkamp (1999) heeft dit ook geconstateerd. In grond afkomstig van een industriële locatie en in residu slib van een zuivering gaf de NEN-methode lagere gehalten. In deze monsters is het echter ook te verwachten dat de bindingssterkte aan de bodem groot is. Richting normstelling zou er ook geen probleem zijn geweest. Ook met de voor haar monsters minder effectieve NEN-methode werd de interventiewaarde ruimschoots overschreden. De vraagstelling voor haar onderzoek was niet gericht op toetsing aan normen maar op de wijze waarop PAK in de door haar gebruikte gronden aanwezig was. Terecht is zij afgeweken van de NEN-methode.

Voor het doen van onderzoek is de meetbaarheid van groter belang. Om te komen tot goed interpreteerbare waarden kan het daarom zinvol zijn af te wijken van de

normale reeksen en te komen tot subsets. De 10 van VROM zijn in feit zo ontstaan. Bij onderzoek naar de biologische afbraak van PAK's in baggerspecie uit de Petroleumhaven in Amsterdam is gebruik gemaakt van de 9 van Staring (SC-DLO, 1997) of te wel die PAK's die in de betreffende baggerspecie goed konden worden gemeten, waardoor verantwoorde conclusies over de afbraak konden worden getrokken. In een onderzoek naar de voorspelbaarheid van de afbraak van PAK's in baggerspecie (Doddema et al, 1998) is gebruik gemaakt van de 8 van TSL. Dit waren de PAK die in de die betrokken laboratoria (TNO, SC-DLO en LUW) goed vergelijkbaar konden worden gemeten. Het vergelijken van diverse typen onderzoek, biologisch, chemisch en fysisch was de basis van dit onderzoek

Minerale olie

Minerale olie is een groepsparameter, wat betekent dat alle stoffen met eigenschappen die we aan minerale olie hebben toegekend onder de groep vallen. Een andere groepsparameter is de EOX (extraheerbaar organisch halogeen). PAK is een somparameter, omdat hier benoembare stoffen worden gesommeerd. Nu maakt het toekennen van concrete eigenschappen minerale olie tot een moeilijke parameter. De gemiddelde Nederlander zal bij minerale olie denken aan de producten die hij bij een tankstation kan kopen, benzine, diesel en smeerolie. Als definitie voor minerale olie zou dan ook kunnen worden gebruikt "alle producten die direct worden verkregen uit de delfstof ruwe olie". Deze definitie werkt als we maar afzien van de zwaarste fractie waarmee asfalt wordt gemaakt. Door dit minerale olie te noemen zouden we genoodzaakt worden veel wegen en bijvoorbeeld ook de startbanen van Schiphol te benoemen als urgent te saneren locaties.

Zo'n definitie moet vervolgens chemisch analytisch worden vertaald. In de eerste NEN-methode voor minerale olie is voor het meetdeel gekozen voor infrarood, waarbij $-CH_3$ en $-CH_2$ groepen werden gemeten. Deze groepen zitten in producten van ruwe olie. Het extractiemiddel mag deze groepen niet bevatten en hiervoor is eerst tetra (CCl_4) en later freon ($C_2Cl_3F_3$) gebruikt, wat beiden apolaire oplosmiddelen zijn. Extractie van schone gronden liet zien dat deze middelen niet alleen minerale olie extraheren, maar ook natuurlijke organische stoffen die ook CH_2 en CH_3 groepen bevatten. Doordat deze stoffen polairder zijn, waren ze eenvoudig met een clean-up (adsorptie aan Florisil) te verwijderen. Een deel van de natuurlijk aanwezige organische stof lijkt qua chemische eigenschappen echter sterk op minerale olie. Als gevolg hiervan wordt in veengronden een verhoogd achtergrondgehalte gemeten.

Met infrarood is het moeilijk iets te zeggen over het type van de minerale olie. Hiervoor is gaschromatografie een zeer geschikte methodiek. Oorspronkelijk was gaschromatografie niet gevoelig genoeg en werd de voorkeur gegeven aan infrarood. Momenteel kunnen met gaschromatografie voldoende lage concentraties worden gemeten. Bij gaschromatografie worden echter alleen maar stoffen gemeten die na de injectie door de kolom komen binnen een ingesteld tijdvenster, wat iets anders is dan bij infrarood wordt gemeten. Het meetvenster bij gaschromatografie is de tijd tussen de retentietijden van C_{10} en C_{40} . Bij gebruik van typen minerale olie, die in dit gebied vallen geven infrarood en gaschromatografie vergelijkbare gehalten. Indien er

stoffen buiten het gebied C₁₀ tot C₄₀ aanwezig zijn, dan zal infrarood hogere waarden geven.

Verschillen t.g.v. de wijze van detectie zijn nog verklaarbaar. Problematischer wordt het als ook nog het oplosmiddel veranderd. Eind jaren 80 is tetra vanwege de gezondheidsrisico's vervangen door freon. Dit middel op z'n beurt mag niet meer worden geproduceerd i.v.m. aantasting van de ozonlaag. Tetra en freon vereisten een chemisch gedroogd monster (NEN 5730 of drogen met MgSO₄ zoals gedurende lange tijd is toegepast bij RIZA. Voor de gaschromatografische meting wordt momenteel geëxtraheerd met aceton en petroleumether. De eigenschappen van dit middel zijn weer anders dan die van freon, wat weer kan resulteren in andere gehalten (Ouboter en Warbout, 1988).

Er kan lang worden gediscussieerd wat het beste oplosmiddel is voor de bepaling van minerale olie. voor elke keuze zullen monsters kunnen worden gevonden die de keuze onderbouwen. Voor een standaardmethode kan dit niet en zal de keuze moeten worden vastgelegd. In de NEN-methode is dit een extractie met aceton en petroleumether. Deze methode is gevalideerd (Janssens en Groenewegen, 1997). Zij kwamen tot de conclusie dat de methode robuust, herhaalbaar, reproduceerbaar en praktisch goed uitvoerbaar is. In hetzelfde onderzoek zijn ook 9 huismethoden getest en slechts in één laboratorium geeft de huismethode vergelijkbare gehalten. Dit in combinatie met bovenstaande meer theoretische beschouwingen geeft aan dat het resultaat van een minerale olie bepaling sterk afhankelijk is van de methode. Voor onderzoek richting normstelling is het dan ook van groot belang dat laboratoria zich houden aan de afspraken die er in de NEN-norm zijn vastgelegd.

We noemen datgene minerale olie, wat geëxtraheerd wordt met aceton/petroleumether, niet verdwijnt bij de clean-up met florasil en wat vervolgens tussen C10 en C40 uit de -kolom komt en met een universele detector wordt gemeten. Als standaard wordt een afgesproken mengsel van minerale olie producten gebruikt.

4.4.3 Betekenis voor de praktijk

Analogie met zware metalen

Voor dat wordt ingegaan op betekenis voor de praktijk van de analyse van PAK en minerale olie wordt hier eerst een vergelijk gemaakt met de analyse van zware metalen. Een vakgebied, waarbij men zich kan baseren op een langere ervaring. Voor het totaalgehalte aan zware metalen gaan we in Nederland uit van hetgeen we met koningswater in oplossing kunnen brengen. De in de silicamatrix ingesloten fractie zware metalen is voor koningswater niet bereikbaar. Deze metalen hebben echter weinig milieukundige consequenties. Pas op een geologische tijdschaal (duizenden tot miljoenen jaren) kunnen ze door verwerking van de silica elders in het milieu gaan voorkomen. Terecht is gesteld dat een verdere ontsluiting van de silicamatrix met waterstoffluoride, wat voor een totaalgehalte wetenschappelijk gezien juist is, niet nodig is.

Geochemici zullen eenvoudig monsters kunnen aandragen die na ontsluiting met waterstoffluoride veel hogere gehalten kunnen geven dan de NEN-methode met koningswater. Dit betekent niet dat de NEN-methode onjuist is. De NEN-methode is bedoeld om het risicovolle deel van de zware metalen te meten en dit gebeurt op een goede reproduceerbare wijze. Pas als de onderzoeksvraag ook betrekking heeft op de zware metalen in de silicamatrix mag geconcludeerd worden dat de NEN-methode niet geschikt is voor het leveren van data om antwoord te geven op die vraag. Door z'n goede reproduceerbaarheid is de NEN-methode een uitstekende methode om te gebruiken bij toetsing aan de norm.

Wordt de vraagstelling specifiek, bijvoorbeeld om het gehalte in de bodem te gebruiken om de opname in het gewas te toetsen, dan zie je dat andere metingen voor een specifiek metaal beter kunnen zijn. In een theoretisch concept vond Romkens (1998) dat het cadmiumgehalte in een oplossing verkregen door te extraheren met 0,43 M HNO₃ beter te correleren is met het voor de plant beschikbare cadmium dan het gehalte verkregen door een destructie met koningswater.

Organische contaminanten

Dezelfde overwegingen als voor zware metalen gelden ook voor organische contaminanten. Er is echter een belangrijk verschil. Bij zware metalen ben je in staat de gehele bodemmatrix te vernietigen en de zware metalen in opgeloste vorm over te houden, waardoor het totaalgehalte altijd kan worden gemeten. Zou je voor organische contaminanten de matrix vernietigen dan vernietig je ook de te meten stof. Organische contaminanten moeten met een oplosmiddel worden geëxtraheerd, waarbij je altijd de vraag kunt stellen of het middel wel effectief genoeg is. Je weet immers niet wat er achterblijft.

Indien er moet worden getoetst aan een norm zoals de streef- of interventiewaarde dan zijn er twee mogelijkheden:

- Voor elk te analyseren monster wordt getoetst of de beschikbare methode het maximale gehalte geeft, zonodig wordt de methode aangepast.
- We maken gebruik van een standaardmethode en accepteren dat de methode in een aantal gevallen een te laag gehalte zal geven.

De eerste methode is misschien wel de beste, maar zou milieu-analyses onbetaalbaar maken. In de praktijk wordt gewerkt met een standaardmethode. Het is echter wel zaak dat de opstellers van deze methode het bereik zo groot mogelijk maken, m.a.w. het percentage monsters dat een te laag gehalte geeft moet zo klein mogelijk zijn. Streven naar een snelle goedkope methode is goed, maar dit kan niet onbeperkt doorgaan. Met elke vereenvoudiging wordt het percentage monsters wat niet juist wordt geanalyseerd groter.

Meer wetenschappelijker onderzoek naar gedrag van PAK of olie in een specifieke bodem laat maar één mogelijkheid toe. De meting zal antwoord op de vraag moeten leveren. Het kan gaan om een biologisch beschikbaar gehalte, wat vraagt om een specifieke nog niet genormaliseerde methode, maar de vraag kan ook betrekking

hebben op het totaalgehalte. In veel gevallen zal dan gebruik gemaakt kunnen worden van de NEN-methode. Of de methode voldoet zal echter altijd moeten worden getoetst. We kunnen het risico niet lopen dat de te onderzoeken bodem net toevallig een van die bodems is die een te laag gehalte geeft. In die gevallen dat de NEN-methode niet voldoet zal gekozen moeten worden voor een methode die wel voldoet.

Komen we terug op de stelling van Noordkamp, dan moeten we stellen dat we het niet eens zijn met de uitspraak dat de NEN-methode slechts semi-kwantitatief is, een NEN-methode voldoet in het merendeel van de gevallen, maar helaas zijn er uitzonderingen. We willen haar wel complimenteren met haar wijze van onderzoek. Het ging haar om specifiek onderzoek naar het gedrag van PAK in bodem en ze heeft hiervoor de voor haar bodems meest geschikte methode gekozen. Hierdoor zullen haar verdere onderzoeksconclusies aan betrouwbaarheid hebben gewonnen.

Bij het onderzoek naar de effectconcentratie van minerale olie in sediment gaat het zowel om toetsen aan de norm als om meer fundamentele aspecten. Bij de toe te passen analyses moet dit onderscheid dan ook worden gemaakt. Zodra de streef- of interventiewaarden in beeld komen, moet vergeleken worden met de NEN-methode. Als we niet hadden geweten wat we er in gestopt hadden, hadden we ook nooit geweten dat we onvoldoende extraheerden. Bij praktijkmonsters met dezelfde eigenschappen zien we ook niet dat er onvoldoende wordt geëxtraheerd. Zodra het echter gaat om vast te stellen welk deel van de olie zorgt voor toxiciteit en of er veranderingen in de tijd optreden zal gebruik moeten worden gemaakt van meer specifieke methoden. Dan terugvallen op de NEN-methode zou onjuist zijn. Zodra we weten welk deel van de olie verantwoordelijk is voor de toxiciteit wordt het misschien weer mogelijk de originele NEN-methode te gebruiken en een fractie te meten i.p.v. het totaalgehalte (bijvoorbeeld $C_{10}-C_{19}$ i.p.v. $C_{10}-C_{40}$) of een te standaardiseren methode waarbij het beschikbare gehalte wordt gemeten

4.5 Omgaan met resultaten van NEN 5733 binnen OLI*SPEC

Olie bestaat uit een groot aantal koolwaterstoffen. In de praktijk heb je te maken met twee definities

- Olie, zoals het er uit ziet, een meer of minder viskeuze vloeistof, niet mengbaar met water.
- Olie zoals het wordt gemeten, extractie met aceton/petroleumether, clean-up met florasil en alles wat vervolgens tussen C_{10} en C_{40} uit de GC-kolom komt noemen we olie.

In het onderzoek hebben we met beide definities te maken. We voegen een bekende hoeveelheid olie toe (definitie 1). In het microscopisch onderzoek (Delvigne, 1999) wordt ook gebruik gemaakt van deze definitie. NEN 5733 meet de minerale olie volgens definitie 2. Daarnaast zijn methoden toegepast die qua extractie afwijken, maar verder vodoen aan de definitie.

Bij het onderzoek is gebruik gemaakt van een analysemethode die landelijk beschouwd wordt als de standaardmethode. Bij deze methode wordt een extractie methode gebruikt die meestal goede recoveries geeft. Er wordt rekening gehouden met storing door natuurlijke organische stoffen, die gaschromatografeerbaar zijn. De methode is gevalideerd, maar helaas blijkt dat in dit onderzoek dat bij toepassing van NEN 5733 de recovery laag is. Hoe gaat de praktijk nu om met resultaten van NEN 5733.

- In de praktijk worden gemeten gehalten gerapporteerd en weet men niet hoe het met de recovery in dat betreffende monster gesteld is
- Gemeten gehalten worden gebruikt om te relateren aan normstelling
- Er vindt geen correctie plaats voor eventuele slechte recoveries en verliezen tijdens de meting. Dus ook niet voor de verliezen met de clean-up (ca 15 %).

Zouden we de in dit onderzoek gemeten gehalten gaan omrekenen, dan moeten we al rekening houden met het effect van de clean-up. Niet 100% is maximaal, maar 85%. Het sluit ook niet aan met de werkwijze in de praktijk. Correctie van de gemeten gegevens zal daarom leiden tot verwarring. Zodra bij de afleiding van maximaal toelaatbaar risico (MTR) gekoppeld wordt aan normstelling (streefwaarden, interventiewaarde) is het alleen mogelijk de resultaten van NEN 5733 te gebruiken. De praktijk zal immers later met NEN 5733 gemeten waarden gaan vergelijken met de MTR. In dit onderzoek wordt de afleiding van de MTR moeilijk bij lage gehalten aan minerale olie (<ca. 300 mg/kg d.s.). De aantoonbaarheidsgrens van NEN 5733 is dan niet laag genoeg. In plaats van een onnauwkeurig gehalte kan bij deze lage concentraties beter het nauwkeurig bekende toegevoegde gehalte worden gecorrigeerd met het de recovery gemeten bij de monsters met hogere gehalten.

Naast het totaal gemeten gehalte is ook gebruik gemaakt van metingen van specifieke metingen. De hoeveelheid toegevoegde olie is ook een specifieke meting, die we niet kunnen veronachtzamen. Bij de interpretatie zal naast de andere specifieke metingen de hoeveelheid geaddeerde olie een rol blijven spelen.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Minerale olie in sediment heeft verschillende verschijningsvormen en is met verschillende sterkte aan het sediment gebonden. De verschillende oliebestanden meten verschillende verschijningsvormen (fracties) van minerale olie. In tabel 13 (zie ook 4.2) zijn de verschillende fracties weergegeven.

Tabel 13 Oliefracties in waterbodem en mogelijkheid om ze uit de bodem te isoleren middels een extractie of te meten met een microscopische techniek (+ wordt gemeten, - wordt niet gemeten)

Vorm van olie	Mate van binding	Meetmethode			
		Schud, water of 50% azijnzuur	Soxhlet	Schud, aceton/Petroleum ether (NEN 5733)	Microscopisch onderzoek
Oliedruppels, ongebonden	Zwak	+	+	+	+
Oliedruppels gebonden	Sterk	-	+	+	+
Organische stof, geabsorbeerd	Sterk	-	+	+	-
Organische stof, geabsorbeerd	Zeer sterk	-	+	-	-
Tussen minerale delen	Zeer sterk	-	-	+	-

Voor de afzonderlijke chemische metingen kan het volgende worden geconcludeerd:

Meting volgens NEN 5733

- Metingen op de drie tijdstippen geven vergelijkbare resultaten. De gemeten gehalten zijn hetzelfde. De chromatogrammen zijn vergelijkbaar. Bij nadere analyse neemt bij DMA de fractie C₁₀-C₁₄ af.
- Ongeveer 50% van de aan oesterputsediment geaddede minerale olie is zeer sterk gebonden en wordt met NEN 5733 niet mee gemeten. Vermoed wordt dat de olie sterke interactie heeft met de organische stof.
- Bij hogere concentraties wordt de recovery hoger.
- NEN 5733 is in Nederland de standaardmethode voor het meten van minerale olie in sediment. Resultaten van de methode worden gebruikt voor het toetsen van de kwaliteit en normen (streef- en interventiewaarde). Om deze toetsing ook voor MTR-waarden mogelijk te maken, moeten de bij de afleiding gebruikte concentraties ook met NEN 5733 gemeten worden.
- Het oliegehalte verkregen met NEN 5733 kan worden gesplitst in verschillende kookfracties. Het is dan mogelijk om de lichte fractie, bijvoorbeeld C₁₀-C₁₉, te correleren aan gemeten effecten

Voor de specifieke metingen geldt dat deze van belang zijn geweest bij het beter leren begrijpen van de verschijningsvormen van minerale olie in sediment. Hierin wordt geen inzicht verkregen als alleen was gemeten met NEN 5733. Ze moeten niet

worden gebruikt voor het toetsen aan normen. Dit is pas mogelijk als eerst met dezelfde meetmethode een toetsingswaarde is afgeleid.

Soxhlet

- Door gebruik te maken van een Soxhlet-extractie kan de minerale olie geaddeerd aan het oesterputsediment wel worden teruggevonden. Soxhlet is echter geen methode die altijd hogere gehalten geeft. In veldsedimenten kwam ook het omgekeerde voor.

Extractie met water en azijnzuur

- Met water en water/azijnzuur mengsels kan olie worden geëxtraheerd uit de geaddeerde oesterputsedimenten. Hiervoor geldt dat er geen verschil is tussen de tijdstippen. De geëxtraheerde olie is zwak gebonden en daardoor vermoedelijk goed beschikbaar.
- Geaddeerd oesterputsediment wijkt af van 'natuurlijk' sediment. In deze laatste sedimenten is het niet mogelijk olie met water te extraheren of is het extraheerbare percentage veel kleiner. In die gevallen dat er olie kan worden geëxtraheerd bevat deze olie meer lichtere componenten dan de in het sediment aanwezige minerale olie.
- Bij grote hoeveelheden geaddeerde olie neem de fractie zwak gebonden minerale olie toe.

Toegevoegde minerale olie

- De bij de experimenten toegevoegde minerale olie is werkelijk aanwezig. Het niet volledig kunnen terugvinden van deze olie duidt op een sterke binding aan het sediment van een deel van de olie

5.2 Aanbevelingen

- Uit het onderzoek is gebleken dat de beschikbare fractie minerale olie een belangrijke rol speelt bij de toxiciteit. In feite is dit vastgesteld met een min of meer oriënterende metingen, waarvan de robuustheid verbeterd kan worden. Indien de beschikbare fractie een belangrijk onderdeel wordt bij verder onderzoek dan zullen de gebruikte methoden beter wetenschappelijk onderbouwd moeten worden.
- Door de grote hoeveelheid zeer zwak gebonden olie in oesterputsediment is deze hoeveelheid bepalend voor de toxiciteit. Menging van de sedimenten voor elk tijdstip heeft gezorgd voor 'verse' olie, wat eventuele veroudering teniet heeft gedaan. Dit maakt kunstmatig vervuilen tot een discutabele zaak. Om verder te komen met het chemische onderzoek is het beter gebruik te maken van veldmonsters.
- Organische stof speelt een nog niet begrepen rol in de vastlegging van olie

Literatuur

Alexander, M., R. Chaney, S.J. Cunningham, J. Harmsen and J.B. Hughes, 1999 , Chemical Measures of bioavailability. (SETAC-publication, in voorbereiding).

Brils, J.M., S.L. Huwer en M.C.Th. Scholten, 2000. Oil effect concentrations in freshly spiked marine sediment for luminescent bacteria, mud shrimps and sea urchins, TNO-report

Brunink, R, 1998. Robuustheid en validatie van de minerale olie analyse, Interne mededeling 488, SC-DLO

Cornelissen, G, Rigterink, H, Ferdinandy, M.M.A, Noort, P.C.M., 1997. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation

Delvigne G.A.L., 1999. Fysische verschijningsvormen van olie in sediment WL-rapport

Doddema, H.J., Cuypers, M.P., Derksen, G.B., Grotenhuis, J.T.C., Harkes, M.P., Harmsen, J., Rulkens, W.H., Zweers, A.J. 1998, Karakterisering van baggerspecie voor biologische reiniging, Stowa-rapport

J. Harmsen and M. Ferdinandy, 1999. Measured Bioavailability as a Tool for Managing Clean-up and Risks on Landfarms. A.Leeson and B.C. Alleman (eds), Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds, 57-62. Battelle Press.

Janssens, H. en M.G.M. van Groenewegen, 1997. Validatie van NEN 5733: Bepaling van minerale olie in grond, waterbodem en grondwater. Rapport Alcontrol-Heinrici, Hoogvliet

Kater, B., J.Harmsen, P. Schout, A.J. Zweers en A. Hannewijk, 2000. Pilot experimenten ter bepaling van de voor water beschikbare en de biobeschikbare fractie in olie monsters. Werkdocument RIKZ/OS/2000.803x

Kater, B en P.G. Schout, 2000. Effecten van het verouderen van olie op de respons van *Corophium*. Werkdocument RIKZ/OS/99864x

Krijgsman, A. en F.J. Klink, 1997. Oliesporen in baggerspecie: IR of GC? *H₂O*, vol. 30, NR. 10, 317-318.

NEN 5733, Bodem. Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie, Nederlands Normalisatie-instituut, 1e druk, juli 1997

NEN 5747, Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van veldvochtige grond, Nederlands Normalisatie-instituut, 1e druk, augustus 1990

NEN5754, Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode, 1e druk, juni 1992

Noordkamp, E., 1999. 'Remediation of soils, sediments and sludges by extraction with organic solvents, Proefschrift en Stellingen, Wageningen Universiteit

NVN 5730, Bodem – Monster voorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond. Nederlands Normalisatie-instituut, 1e druk, november 1991

Ouboter, P.S.H. en J. Warbout, 1988. Een vergelijking tussen verschillende methodes om een gehalte aan minerale olie in grond te bepalen. H20, vol. 21, NR. 1 14-18

Pignatello, J.J., 1998. Soil Organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. Adv. Colloid Interf. Sci. 76-77: 445-476

Römkens, P.F.A.M., 1998. Effects of land use changes on organic matter dynamics and trace metal solubility in soils. Ph.D. Thesis University of Groningen, 156 pp.

Rulkens, W.H., 1992. Bodemreiniging via extractie en klassificatie, Procestechologie 9, 43-55

Scholten, M.C.Th., S.L. Huwer, E.M. Foekema, H.P. van Dokkum, C.C. Karman en R.J.B. Peters, 1997. Pilot study on the dosis-effect responses of hydrocarbons in sediment (SLURP*olie). Final Report. TNO-rapprt R97/420

Wieggers, H.J.J. en H.J. Perebolte, 1992. Onderzoek naar het gedrag van polycyclische aromatische koolwaterstoffen in uiterwaardengrond. DLO-Staring Centrum, Interne mededeling 204.

Aanhangsel 1 Methode-ontwikkeling

Invloed vouwfilters op de recovery

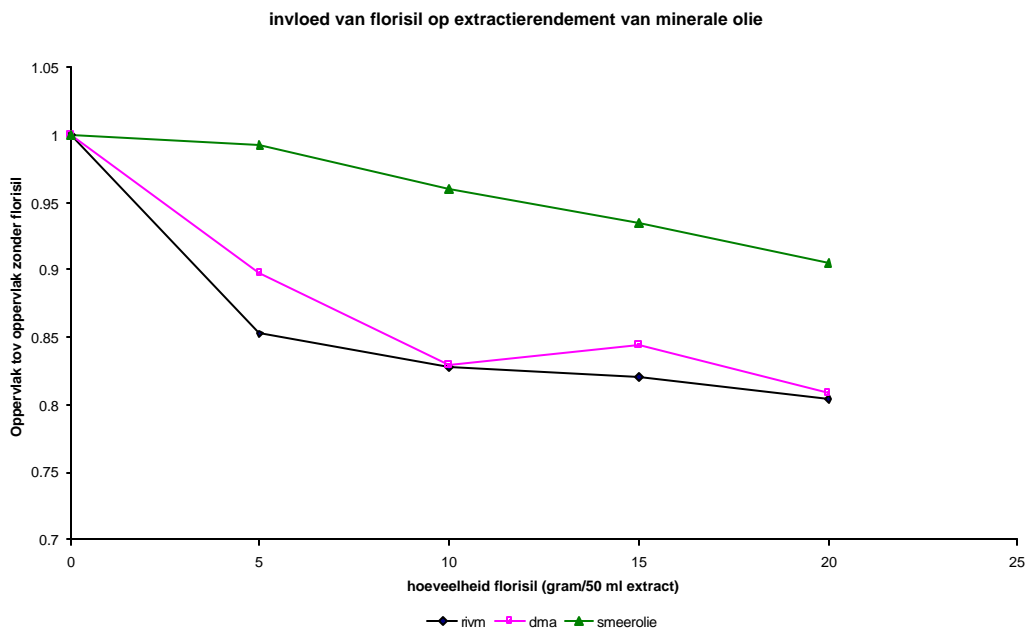
Bij Alterra wordt al lange tijd gebruik gemaakt van vouwfilters i.p.v. kwartswol bij de filtratie van monsters tijdens een extractie. Dit heeft in het verleden nooit tot problemen geleid. Voor dit onderzoek is dit nogmaals onderzocht. Tabel 14 laat het gecorrigeerde piekoppervlak (piekoppervlak ten opzichte van piekoppervlak van een niet-gefiltreerde standaard) van een gefiltreerde standaard zien bij verschillende hoeveelheden petroleumether nodig om het vouwfilter te spoelen. Hieruit blijkt dat vouwfilters niet of nauwelijks bijdragen aan de verliezen gedurende de extractie.

Tabel 14 piekoppervlak van een standaard gefiltreerd over vouwfilter en gespoeld met petroleumether gemeten ten opzichte van niet-gefiltreerde standaard

Aantal maal spoelen met 5 ml Petroleum ether	Piekoppervlak (piekoppervlak standaard =1)
1	0.97
2	0.98
3	0.96

Effect Florisil

Aan oplossingen van olie in petroleumether is florisil toegevoegd in verschillende hoeveelheden. Vervolgens zijn de minerale oliegehalten bepaald. In figuur 11 zijn deze weergegeven t.o.v. het gehalte waarbij geen florisil is toegevoegd. De metingen zijn uitgevoerd met de twee in het onderzoek gebruikte oliën en de voor kwantificering gebruikte RIVM-standaard. De voorgeschreven hoeveelheid florisil komt overeen met het punt 15 g per 50 ml.

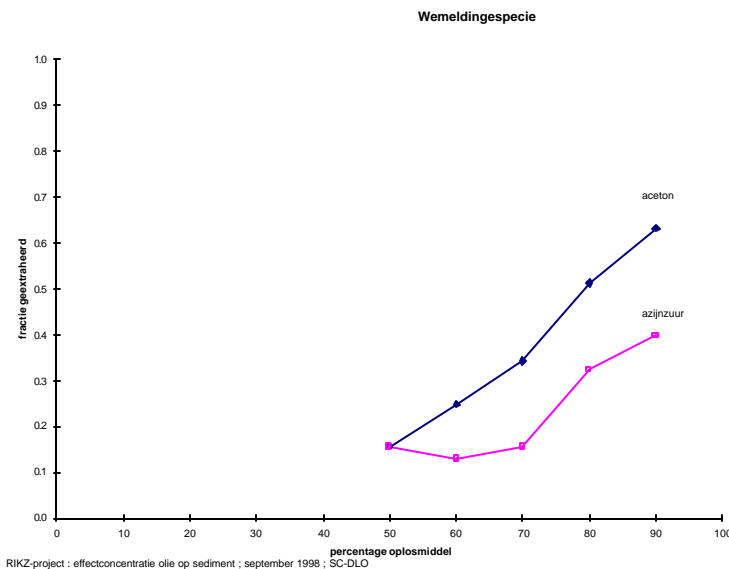


Figuur 11 Relatief oppervlak van dieselolie, smeerolie en de minerale oliestandaard met verschillende hoeveelheden florisil

De toegevoegde hoeveelheid florisil ligt in het deel van de curve, waar een kleine variatie in de hoeveelheid, weinig invloed heeft op het gehalte. Analytisch gezien hoort dit ook zo. Toevoegen van Florisil zorgt voor een verlaging van het oliegehalte, zowel van de in het onderzoek gebruikte oliën als voor de standaard. Vergelijkbare getallen zijn gevonden in het validatie onderzoek voor de minerale olie bepaling (Janssens et al, 1997) en in ons eigen validatieonderzoek (Brunink, 1998). Dat Florisil olie wegneemt is te verwachten. Florisil wordt gebruikt om polaire verbindingen te verwijderen afkomstig van het sediment. Olie bevat echter ook polaire verbindingen. Het volledig terugvinden van minerale olie is dan ook onmogelijk. De hier gevonden “verliezen” van 15% voor de lichte olie en 6% voor de zware olie liggen dan ook in de lijn der verwachtingen.

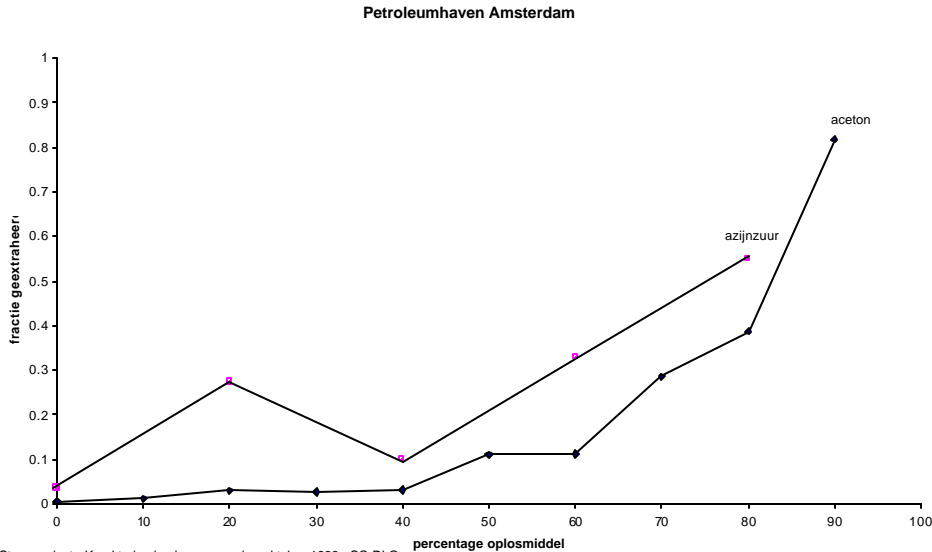
Partiële extractie

In figuur 12 zijn de resultaten weergegeven van de partiële extractie met Wemeldinge haven specie. Worden de resultaten van de Stowa-studie voor PAK vergeleken met dit onderzoek, dan blijken de daar gevonden percentages, 50% voor aceton en 70% voor azijnzuur in dit onderzoek het startpunt te zijn van de stijging (mag eigenlijk niet geconcludeerd worden voor aceton, omdat niet bij percentages <50 gemeten is). Hierna wordt voor beiden een stijging gevonden. Een koppeling met het reinigingspercentage van 60% wordt pas bereikt bij hoge percentages aceton en azijnzuur.



Figuur 12 Fractie geëxtraheerde minerale olie uit Wemeldinge specie met verschillende percentages azijnzuur en aceton

De methodiek toegepast op Petroleumhavenspecie (brak ca. 12.000 mg/ kg d.s. olie) geeft iets andere resultaten. De resultaten van aceton zijn vergelijkbaar met die in de Wemeldingenspecie. Alleen wordt nu bij het hoge percentage aceton vrijwel alle olie verwijderd. De azijnzuurcurve ligt nu boven de acetoncurve (figuur 13).



Figuur 13 Extraheerbaarheid van minerale olie in Petroleumhavenspecie met verschillende percentages azijnzuur en aceton (Dodema et al., 1998)

Bij een mild extractiemiddel kan de oplosbaarheid van olie een rol gaan spelen. Volledig beschikbaar betekent dan dat slechts een deel wordt geëxtraheerd. In een proefje met de smeerolie bleek dat dit inderdaad het geval kan zijn voor aceton en in mindere mate voor azijnzuur. In azijnzuur (50 en 90%) vallen oliedruppels makkelijker uiteen (minuten) waarna ze oplossen (uren). In aceton (eveneens 50 en 90%) blijven er druppels die slechts langzaam oplossen (dagen). Na ruim een maand dreef op de 50% azijnzuur nog steeds een oliefilm, terwijl op de 50% azijnzuur gele oliebolletjes dreven. In de 90% oplossingen van beide was niets te zien. Voor het gebruik van deze oplosmiddelen hoeft dit geen probleem te zijn. Water is ook een zeer slecht oplosmiddel voor organische contaminanten en toch kan de met water “geëxtraheerde” hoeveelheid vaak worden gecorreleerd aan effecten..

Scheiding in fracties

In eerste instantie is nagegaan of na het maken van een suspensie er bij het bezinken een scheiding kon worden verkregen. Dit was niet het geval. Een grote zandige fractie ontbreekt ook. Zeven geeft meer mogelijkheden. Er moet dan wel nat worden gezeefd. Normaal wordt er gedroogd, gemalen (over een zeef van 2 mm) en vervolgens gezeefd (trilzeef). Dit zou echter te veel invloed hebben op het oliegehalte en de binding van de olie. Bij het zeven is onderscheid gemaakt in de fracties:

- >125 μm
- 125 – 63 μm
- < 63 μm

Bij nat zeven worden er tijdens het zeven aggregaten verbroken. Des te langer (meer water) er wordt gezeefd, des te groter de kleine fractie wordt gevonden. Dit komt tot uiting bij het gebruik van de middelste hoeveelheid water (tabel 15). Bij de grootste hoeveelheid water is de kleinste fractie een onderschatting. De gehele kleine fractie komt immers in het water. Dit moet je kwijt raken via indampen of centrifugeren.

Tabel 15 Verdeling in verschillende fracties bij het nat zeven van de specie

<i>Fractie</i>	<i>Organische stof %</i>	<i>Verdeling over fracties (%) bij gebruikte hoeveelheid water (l)</i>		
		1,44	3,14	10,7
>125 µm	2	32%	20%	27%
63 – 125 µm	1.1	37%	40%	48.%
< 63 µm	11.9	32%	40%	26%

Bij het zeven kan de zeefinstallatie gaan fungeren als een bioreactor. Het is daarom van belang de “verblijftijd” in de zeef zo veel mogelijk te beperken. Bij gebruik van 1,5 liter water en 250 gram sediment duurt de eigenlijke zeefprocedure ca. 1 uur. Hiervoor is dan ook gekozen. Zo’n hoeveelheid water is bovendien eenvoudig en snel in de volgende stappen te verwijderen (centrifuge).

Aanhangsel 2 Minerale Oliegehalten (mg/kg d.s.) van de experimenten met verschillende additiemethoden

Tabel 16 Gemeten minerale oliegehalten NEN5733 in de sedimenten bij het onderzoek naar de verschillende additiemethoden (mg/kg d.s.) en verdeling in kookpuntfracties (%)

Oliefractie	Blanco	Dieselolie (DMA)				Smeerolie (HV 46)			
		slurp	rrs	rmc	Batch	Slurp	Rrs	rmc	Batch
Totaal 1 ^e extr. Fracties (%)	16	547	538	520	521	808 (550)	538	251	506
C10-C14	2.8	17.3	17.8	17.5	16.7	0.4	0.5	0.3	0.3
C14-C16	2.3	20.4	20.0	20.3	20.1	0.3	0.2	0.2	0.2
C16-C19	15.4	31.0	30.2	30.3	30.7	0.7	0.7	0.6	0.6
C19-C22	17.7	19.1	19.0	19.0	19.2	3.7	4.1	4.0	3.9
C22-C26	14.0	7.9	8.3	8.4	8.7	17.6	18.3	18.0	17.6
C22-C28	9.1	2.2	2.4	2.4	2.5	22.0	22.3	22.5	21.8
C28-C40	38.7	2.1	2.3	2.1	2.1	55.4	54.9	54.4	55.6
Totaal 2 ^e extr.	40	20	23	29	18	45	24	26	26
Totaal 1 ^e + 2 ^e	56	567	561	549	539	853	562	277	532
Ds %	68.9	67.5	68.3	68.6	68.1	68.3	68.7	68.8	69.9
Os %	3.6	3.3	3.6	6.5	6.7	3.6	3.5	3.5	3.5

Monster smeerolie slurp is een tweede maal geëxtraheerd, aangezien de resultaten van de eerste extractie afwijken van de andere monsters, nadat besloten is dat de slurp-methode als toedieningsmethode wordt gebruikt gedurende dit onderzoek.

Aanhangsel 3 De gemeten concentratie minerale olie (mg/kg d.s.) in de ‘range finding monsters

Voor het vaststellen van het concentratiegebied waarin toxiciteit van de olie wordt verwacht is door TNO-MEP aan het sediment is 40 en 4000 mg.kg⁻¹ ds olie toegevoegd. Deze monsters zijn tweemaal geanalyseerd op minerale olie (de herhaling is tussen haken weergegeven). Ook bij deze monsters wordt een lagere concentratie gemeten dan is toegevoegd (tabel 17). Dit geldt met name voor de monsters met 4000 mg/.kg d.s. olie.

Opvallend is de afwijkende percentages zware fractie in monster 10200 en de lichte fractie in monster 20100. Aangezien bij een concentratie van 40 mg.kg⁻¹ ds aan minerale olie de detectiegrens bereikt wordt, gaat de blanco meespelen en worden de resultaten hierdoor beïnvloed.

Tabel 17 De gemeten concentratie minerale olie in mg/kg d.s., de kookpuntsfracties, droge en organische stof percentages in de “range finding” monsters

	Dieselolie (DMA)		Smeerolie (HV 46)	
	40	4000	40	4000
Toegevoegde concentratie				
Totaal	42.9 (46.3)	1540 (1548)	47.3 (118)	1964 (1450)
C10-C14	14.7	29.6	7.4	0.4
C14-C16	14.4	22.5	8.3	0.3
C16-C22	17.0	30.3	10.1	0.9
C19-C22	14.8	12.7	14.3	11.8
C22-C26	6.2	2.2	10.4	14.5
C26-C28	9.5	1.6	17.9	31.8
C28-C40	23.4	1.0	31.8	40.3
Ds%	67.0	67.4	65.6	66.6
Os %	3.7	3.9	3.8	3.9

Aanhangsel 4 Resultaten NEN 5733 van de monsters op T=0; T=1 en T=2

Tabel 18 Concentratie minerale olie, percentage per kookpuntsfracties, droge en organische stofpercentage in met DMA resp. HV46 geadderde monsters op T=0, 1 en 2 (oktober 98, februari 99 en september 99)

Geadderd. (mg/kg d.s.)	Bemonstering	Conc. (mg/kg ds)	Kookpuntsfractie (%)							Ds%	Gloeiverlies%
			C10-C40	C10-C14	C14-C16	C16-C19	C19-C22	C22-C26	C26-C28		
DMA											
0	T=0	31	5	6	17	21	20	18	16	66.3	
	T=1	8	4	3	13	15	19	10	36	63.4	4.1
	T=2	61	27	2	10	7	14	7	33		
40	T=0	40	17	11	18	16	15	13	14	66.3	4.6
	T=1	73	18	6	16	14	13	6	27	64.1	3.8
	T=2										
86	T=0	99	13	14	33	23	12	7	2	64.8	5.3
	T=1	56	16	11	23	15	12	6	18	62.9	3.9
	T=2										
186	T=0	104	22	14	25	15	8	5	3	65.7	4.5
	T=1	100	15	12	24	15	12	5	17	64.5	3.5
	T=2	82	15	11	33	17	8	3	13	67.5	4.0
400	T=0	178	19	16	27	16	8	3	1	65.2	4.9
	T=1	190	15	14	27	17	12	4	11	64.1	3.8
	T=2	147	19	11	25	15	12	4	15	67.1	3.9
1265	T=0	680	26	17	30	18	9	2	1	65.6	4.7
	T=1	768	20	18	29	18	9	2	4	62.9	4.1
	T=2	599	12	13	32	24	13	1	4	55.0	
4000	T=0	1707	21	19	32	16	7	2	0	63.5	5.0
	T=1	1681	19	19	30	20	9	2	2	63.9	4.2
	T=2	2227	14	15	39	23	11	1	3	55.0	
40000	T=0										
	T=1										
	T=2	33565	15	20	33	21	9	1	3	55.0	
HV 46											
86	T=0	78	2	2	6	7	18	11	55	67.1	4.0
	T=1	92	8	3	9	10	21	15	36	63.6	3.8
	T=2										
186	T=0	170	2	2	6	7	21	14	47	66.3	4.2
	T=1	167	2	1	5	8	26	19	40	65.0	3.8
	T=2										
400	T=0	372	1	1	3	6	25	17	49	64.8	3.8
	T=1	184	2	1	3	6	25	20	43	63.4	4.0
	T=2	201	6	0	3	3	21	20	47	65.6	4.1
1265	T=0	811	0	0	1	7	23	20	49	67.7	4.1
	T=1	369	1	0	1	4	26	23	45	60.8	3.9
	T=2	745	1	0	1	2	18	17	61	64.7	4.0
4000	T=0	2708	1	0	1	4	27	22	46	65.6	4.8
	T=1	1340	1	0	1	3	23	23	50	64.2	4.2
	T=2	2907	1	0	0	1	19	16	63	66	4.2
12650	T=0	7448	0	0	0	2	23	21	53	67.7	5.3
	T=1	7010	1	0	0	2	22	23	52	63.5	4.8
	T=2	7325	0	0	0	1	18	18	62	66.2	5.0
40000	T=0	18957	1	0	1	8	21	22	47	67.0	7.5
	T=1	12352	2	0	1	4	27	23	44	63.3	7.4
	T=2										

Tabel 19 Fijne fractieverdeling minerale olie in corophium monsters van T=1 geaddeerd met DMA

<i>Geaddeerde hoeveelheid</i>	<i>0</i>	<i>40</i>	<i>86</i>	<i>186</i>	<i>400</i>	<i>1265</i>	<i>4000</i>
Gemeten concentratie (mg/kg ds)	31	40	99	104	178	680	1707
ds%	66.3	66.3	64.8	65.7	65.2	65.6	63.5
Gloeiverlies %		4.6	5.3	4.5	4.9	4.7	5.0
Fracties, concentratie (mg/kg ds)							
C10-C40	31.23	40.04	98.96	103.62	178.16	680.45	1706.99
C10C11	0.19	0.48	1.41	2.30	3.97	54.68	26.86
C11-C12	0.17	1.33	1.30	4.76	5.58	26.69	67.97
C12-C13	0.46	2.46	4.55	10.21	10.91	46.15	111.39
C13-C14	0.75	2.44	5.58	5.38	13.40	51.72	147.80
C14-C15	1.13	2.50	6.98	7.42	14.80	62.18	164.94
C15-C16	0.68	1.77	6.89	6.96	13.31	56.37	158.79
C16-C17	2.24	3.10	13.97	10.80	19.17	82.89	212.70
C17-C18	1.17	1.87	9.58	7.55	15.16	66.12	173.01
C18-C19	1.80	2.04	9.53	7.67	13.87	57.46	158.38
C19-C20	2.37	2.61	10.32	6.88	13.18	60.69	134.97
C20-C21	2.50	2.27	7.86	5.06	9.72	37.94	86.62
C21-C22	1.62	1.50	4.22	3.06	6.14	24.67	57.80
C22-C23	2.33	1.97	5.04	3.48	6.07	24.89	54.14
C23-C24	1.50	1.45	3.25	2.16	3.73	16.06	33.11
C24-C25	1.34	1.49	2.37	1.51	2.71	10.78	21.38
C25-C26	0.91	1.02	1.57	1.16	1.74	6.70	13.60
C26-C28	2.82	2.85	3.71	2.85	3.16	10.54	21.86
C28-C30	2.81	2.38	2.80	2.35	2.15	4.81	9.09
C30-C32	1.42	1.39	0.97	0.93	0.59	1.81	3.44
C32-C34	1.42	1.71	0.39	0.98	0.64	1.06	2.35
C34-C36	1.07	1.39	0.26	0.78	0.24	0.52	1.02
C36-C38	0.72	0.77	0.19	0.57	0.30	0.42	0.56
C38-C40	0.25	0.27	0.02	0.12	0.00	0.00	0.14

Tabel 20 Fijne fractieverdeling minerale olie in corophium monsters van T=1 geaddeerd met HV46

Geaddeerde hoeveelheid	86	186	400	1265	4000	12650	40000
Gemeten concentratie (mg/kg ds)	78	170	372	811	2708	7448	18957
ds%	67.1	66.3	64.8	67.7	65.6	67.7	67.0
Gloeiverlies %	4.0	4.2	3.8	4.1	4.8	5.3	7.5
Fracties, concentratie (mg/kg ds)							
C10-C40	78.04	170	371	811	2708	7448	18957
C10C11	0.53	0.02	0.58	0.53	24.14	35.60	38.46
C11-C12	1.33	0.38	0.53	1.04	2.30	3.77	44.78
C12-C13	2.11	0.03	0.58	1.11	2.28	2.42	29.62
C13-C14	1.86	0.18	0.90	1.09	1.66	1.64	55.34
C14-C15	1.92	0.37	1.02	1.47	1.20	0.80	45.62
C15-C16	1.33	0.68	1.16	2.08	1.58	1.13	29.01
C16-C17	3.27	3.88	4.37	4.43	4.31	3.31	5.44
C17-C18	1.37	1.56	2.00	2.69	2.55	2.84	16.71
C18-C19	1.51	1.57	2.34	4.08	4.30	5.65	80.75
C19-C20	2.13	2.74	5.14	11.31	15.94	24.96	364.58
C20-C21	2.70	4.11	7.82	20.24	38.39	67.13	519.96
C21-C22	2.63	5.20	10.22	29.32	62.36	124.70	574.87
C22-C23	4.50	10.27	22.11	59.46	145.52	316.21	823.78
C23-C24	5.76	12.64	28.24	75.41	203.89	467.17	1247.06
C24-C25	6.47	13.55	30.59	81.57	244.20	580.03	1591.08
C25-C26	5.71	12.34	28.99	73.09	239.64	581.82	1595.74
C26-C28	14.62	33.92	77.13	181.67	684.04	1774.13	4621.93
C28-C30	11.12	22.98	54.69	105.22	507.49	1594	4253.58
C30-C32	5.89	12.21	28.79	49.88	259.52	948.62	2271.34
C32-C34	4.92	8.36	19.40	35.41	145.84	506.87	896.07
C34-C36	4.02	6.20	13.10	23.47	86.46	283.03	456.56
C36-C38	2.75	4.09	8.07	45.43	38.26	114.86	21.72
C38-C40	1.36	13.35	24.96	3.72	25.68	59.15	10.48

Tabel 21 Fijne fractieverdeling minerale olie in *Echinocardium* monsters van $T=1$ geaddeerd met DMA

Geaddeerde hoeveelheid	0	40	186	400	1265	4000
Gemeten concentratie (mg/kg ds)	107	36.2	97.7	255	554	1601
ds%	64.2	67.2	64.7	66.6	67.2	64.5
Fracties, concentratie (mg/kg ds)						
C10-C40	107.08	36.16	97.71	254.84	553.89	1600.64
C10C11	0.66	0.52	3.84	8.09	8.87	57.55
C11-C12	0.64	0.69	3.98	9.64	13.22	75.58
C12-C13	0.50	0.96	5.45	14.50	37.99	115.69
C13-C14	0.69	1.06	6.06	17.75	51.52	136.74
C14-C15	0.72	1.36	6.74	19.65	56.78	163.57
C15-C16	0.80	1.63	6.51	16.73	53.53	156.11
C16-C17	1.68	2.76	10.23	30.28	78.27	220.19
C17-C18	0.25	0.78	7.46	20.61	57.24	170.71
C18-C19	0.83	0.94	7.47	23.81	54.77	165.45
C19-C20	1.84	0.94	6.19	17.15	40.10	117.64
C20-C21	1.93	1.25	5.08	12.60	28.74	79.32
C21-C22	3.49	1.86	4.54	9.59	22.99	65.18
C22-C23	4.69	1.88	3.76	6.93	16.68	41.97
C23-C24	6.51	2.41	3.25	5.08	11.09	24.52
C24-C25	11.77	3.79	3.90	5.92	10.39	19.65
C25-C26	8.94	2.97	2.43	3.25	4.81	6.61
C26-C28	9.25	2.60	2.12	2.61	3.37	0.00
C28-C30	9.26	1.48	1.76	1.61	1.35	0.00
C30-C32	10.64	2.73	2.22	2.57	1.62	0.00
C32-C34	6.99	1.56	1.28	1.70	0.50	0.00
C34-C36	10.30	2.27	2.12	2.34	0.20	0.00
C36-C38	11.00	0.04	1.27	5.16	0.03	0.00
C38-C40	4.41	0.00	0.09	18.04	0.00	0.00

Tabel 22 Fijne fractieverdeling minerale olie in *Echinocardium* monsters van T=1 geaddeerd met HV 46

Geaddeerde hoeveelheid	400	1265	4000	12650	40000
Gemeten concentratie (mg/kg ds)	328	734	815	1550	20916
ds%	65.7	63.9	64.1	71.1	70
Fracties, concentratie (mg/kg ds)					
C10-C40	327.75	733.52	815.17	1550.38	20916.38
C10C11	5.50	1.01	3.67	1.04	15.76
C11-C12	4.51	1.13	5.40	1.31	21.99
C12-C13	3.56	0.97	3.93	1.17	23.53
C13-C14	3.36	0.87	3.78	1.23	19.32
C14-C15	2.39	0.74	2.67	0.55	23.23
C15-C16	2.63	0.91	3.25	1.02	12.53
C16-C17	3.59	2.01	3.91	1.76	16.01
C17-C18	0.41	0.44	1.04	0.33	13.35
C18-C19	1.77	1.29	1.61	1.88	23.11
C19-C20	2.17	4.05	3.18	6.46	58.87
C20-C21	5.09	9.51	7.40	17.02	145.75
C21-C22	9.81	20.19	15.30	38.17	350.12
C22-C23	13.51	33.47	26.58	65.01	632.90
C23-C24	18.48	48.34	38.47	94.90	954.91
C24-C25	35.58	94.82	93.74	194.67	2003.46
C25-C26	29.03	74.95	66.19	160.16	1767.84
C26-C28	31.35	82.04	79.69	173.42	2059.48
C28-C30	30.69	80.65	89.59	179.79	2270.39
C30-C32	33.47	81.19	94.32	178.74	2543.50
C32-C34	21.84	51.60	66.17	112.56	1899.43
C34-C36	27.56	63.20	76.68	138.36	2602.15
C36-C38	22.72	51.78	71.08	111.05	2014.03
C38-C40	22.35	30.53	70.57	73.38	1523.03

Aanhangsel 5 Metingen beschikbaarheid

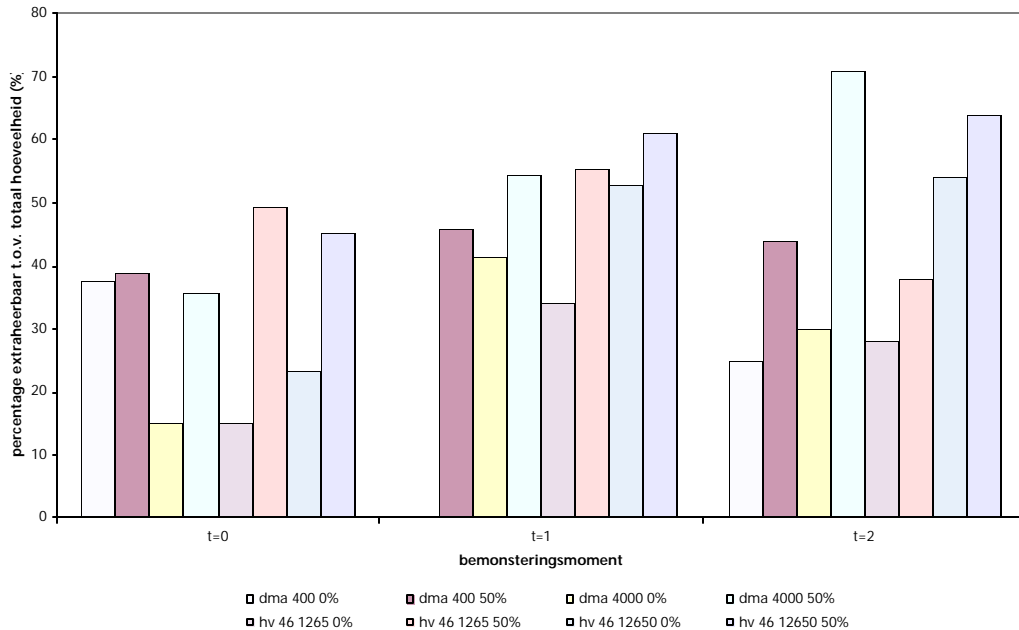
Tabel 23 Extractie met verschillende percentages azijnzuur van monsters op $T=0$

Azijnzuur- percentage	Concentratie supernatant (mg/kg ds)	in Som supernatant en residue (mg/kg ds)	Extractie rendement azijnzuur (% in supern.)
DMA 400			
90	85	126	67
80	35	80	46
70	29	65	45
60	31	81	39
50	31	79	39
0	34	91	38
DMA 4000			
90	1233	2075	59
80	859	1666	52
70	534	1353	40
60	875	1725	51
50	749	2101	36
0	300	2025	15
HV 46 1265			
90	388	740	52
80	242	690	35
70	193		
60	375	863	43
50	329	663	50
0	56	378	15
HV 46 12650			
90	4404	9294	47
80	2989	7073	42
70	2019	6956	29
60	2531	7367	34
50	2604	5777	45
0	1228	5299	23

Tabel 24 Extractie met verschillende percentages azijnzuur van monsters op $T=1$

Azijnzuur- percentage	Concentratie supernatant (mg/kg ds)	in Som supernatant en residue (mg/kg ds)	Extractie rendement azijnzuur (% in supern.)
DMA 400			
0			
50	142	309	46
60	222	413	54
70	159	315	51
80	38	255	15
90	253	358	71
DMA 4000			
0	761	1837	41
50	922	1692	55
60	1187	2140	55
70	998	1971	51
80	1443	3086	47
90	883	2258	39
HV 46 1265			
0	461	1354	34
50	367	663	55
60	331	699	47
70	511	969	53
80	387	901	43
90	373	872	43
HV46 12650			
0	1726	3276	53
50	2025	3307	61
60	2885	4327	67
70	1832	3884	47
80	1566	3496	45
90	983	5146	19

In figuur 14 is de geëxtraheerde fractie van een aantal monsters die op alle 3 tijdstippen zijn geanalyseerd uitgezet. De spreiding is erg groot. Geconcludeerd zou kunnen worden dat op T=0 de geëxtraheerd hoeveelheid kleiner is. We moeten ons echter realiseren dat dit de eerste oriënterende meting was en de robuustheid van de meting beter kan. Pas als meer ervaring is opgedaan met deze meting en er bovendien meer monsters zijn gemeten, wordt het mogelijk een vergelijking te maken tussen metingen uitgevoerd op verschillende tijdstippen. Vooralnog zijn de verschillen vergelijkbaar met de spreiding.



Figuur 14 Met water of 50% azijnzuur geëxtraheerde fractie (%) op verschillende tijdstippen

Aanhangsel 6 Metingen zeeffracties

Tabel 25 Minerale olie in de verschillende deeltjesklassen

Monster	Deeltjes-grootte	Olie totaal (mg/kg d.s.)	Kookpuntsfractie (%)							Ds%	Gloeiverlies%
			C10- C14	C14- C16	C16- C19	C19- C22	C22- C26	C26- C28	C28- C40		
DMA 186	<63	209	9	11	26	18	12	5	20	25.2	4.1
	63-125	4	4	7	20	16	13	6	37	71.8	0.5
	>125	48	10	9	24	16	14	6	26	65.3	4.3
400	<63	789	7	10	20	12	12	7	31	24.5	
	63-125	155	5	7	16	11	14	6	40	69.0	
	>125	157	7	6	16	10	14	7	40	68.5	
1265	<63	1091	14	16	33	22	11	2	4	26.2	6.7
	63-125	78	12	14	31	20	14	3	13	71.4	1.2
	>125	131	15	15	32	20	10	3	10	64.7	1.9
4000	<63	5145	15	17	33	18	11	2	4	24.3	
	63-125	996	14	16	33	18	11	2	7	68.3	
	>125	636	13	16	32	15	10	3	12	66.0	
HV46 1256	<63	599	0	0	1	4	25	21	50	26.6	7.3
	63-125	113	1	0	3	5	25	20	47	72.6	0.8
	>125	84								65.9	2.3
12650	<63	178730	1	0	1	3	22	17	56	26.5	
	63-125	24149	1	1	1	4	23	17	54	72.4	
	>125	2744	1	0	1	2	19	17	61	65.0	

