

NOTA 1416

mei 1983

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

NN31545.1416

ONDERZOEK NAAR DE AFBRAAK VAN OLIE IN VERONTREINIGDE  
GROND AFKOMSTIG UIT DE GEMEENTE EMMEN

Mej. H. van Drumpt

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties. Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten. Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0009 8695

JSN 200213-02

## I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. HET PRINCIPE VAN DE SAPROMAT	2
3. UITVOERING VAN HET EXPERIMENT	3
3.1. Bepaling van de afbraaksnelheid van olie	3
3.2. Relatie tussen het zuurstofverbruik en de olie-afbraak	6
3.3. De aard van de oliecomponenten	7
3.4. In water oplosbare afbraakprodukten	10
4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	13
5. LITERATUUR	14

## 1. INLEIDING

Door aankoop van een stuk bouwland, kwam de gemeente Emmen tevens in het bezit van 250 m<sup>3</sup> met olie (die vnl. bestaat uit hoogkokende componenten) verontreinigde grond. Omdat verbranden van de grond zeer kostbaar bleek te zijn, is op hun verzoek een plan gemaakt om een proefveld in te richten, waar de grond volgens het procédé "Landfarming" kan worden behandeld.

"Landfarming" is een landbehandelingsmethode waarbij met olie verontreinigde grond voor het milieu onschadelijk wordt gemaakt, door stimulatie van biologische afbraak van de olie. In de praktijk betekent dit dat de verontreinigde grond in een 20-30 cm dikke laag op de ondergrond wordt uitgespreid. Door bewerking van de grond wordt gezorgd voor een goede zuurstofvoorziening voor de olie-afbrekende micro-organismen. Omdat stikstof en fosfaat, naast koolstof (geleverd door de olie) de belangrijkste bouwstenen vormen voor deze micro-organismen, zal bemesting met N- en P-meststoffen de afbraak van de olie versnellen. Bovendien groeien de bacteriën het best in een neutraal of zwak basisch milieu, zodat voor de meeste grondsoorten bekalking, met als gevolg pH-verhoging, erg nuttig is.

Voorafgaand aan het onderzoek in het veld is het wenselijk om de afbreekbaarheid van de olie op laboratoriumschaal te bepalen. Daartoe is een experiment met de Sapromat uitgevoerd. Bij dit onderzoek wordt het zuurstofverbruik in de grond nauwkeurig gemeten. De hoeveelheid zuurstof die wordt verbruikt, houdt namelijk direct verband met de afbraaksnelheid van de olieprodukten in de grond.

## 2. HET PRINCIPE VAN DE SAPROMAT

In figuur 1 is schematisch weergegeven hoe de Sapromat is opgebouwd. Afgebeeld is een van de zes eenheden, die bestaat uit drie met elkaar verbonden vaten, die van de buitenlucht zijn afgesloten. Door de vaten A en B in een waterbad te plaatsen kan de temperatuur tijdens de gehele proef constant worden gehouden (in dit experiment 20°C). In vat A bevindt zich het grondmonster en bovendien een vaatje (3) dat is gevuld met natronkalk. Vat B bevat een verzadigde kopersulfaatoplossing in 5% zwavelzuur. In deze oplossing steken twee elektroden. Eén van deze elektroden is verbonden met vat C, waarin een zoutoplossing aanwezig is. In deze zoutoplossing steekt een elektrode die is verbonden met het elektronische registratiegedeelte.

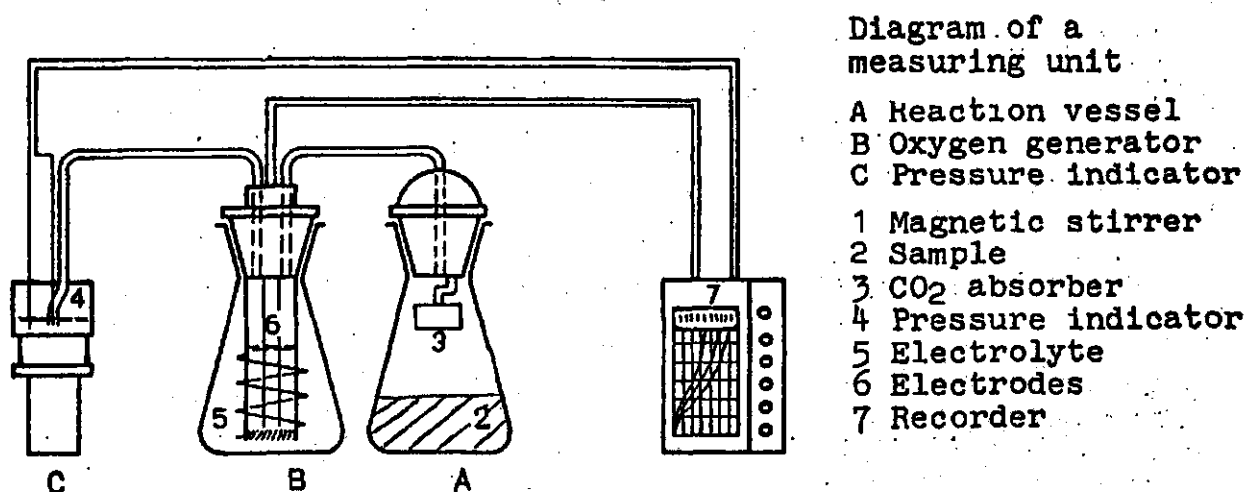
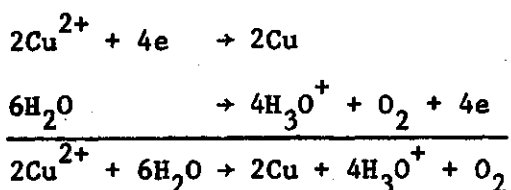


Fig. 1. Schematische opbouw van een meeteenheid van de Sapromat

Wanneer in vat A olie wordt afgebroken, zal zuurstof worden verbruikt. Daarbij wordt koolzuur geproduceerd en aan de lucht afgegeven. Deze koolzuur wordt vervolgens door de natronkalk geabsorbeerd, waardoor zowel in vat A, B en C een onderdruk ontstaat. Deze onderdruk zorgt in vat C voor het stijgen van het vloeistofniveau in de buis waarin de elektrode steekt. Zodra de elektrode in contact komt met de

zoutoplossing, kan er een stroom gaan lopen. Door deze stroom vindt in vat B elektrolyse plaats, waarbij zuurstof wordt gevormd, volgens de reactievergelijking:



De geproduceerde zuurstof zorgt ervoor dat de onderdruk weer afneemt. Zodra de druk in de vaten weer gelijk is aan de atmosferische druk is het vloeistofniveau in de buis in vat C zover gezakt dat het contact met de elektrode wordt verbroken. Er wordt dus telkens net zoveel zuurstof geproduceerd, als er verbruikt is. De stroom die de elektrolyse start, wordt gemeten en zowel getalsmatig als grafisch weergegeven. Omdat de Sapromat oorspronkelijk is ontwikkeld voor het bepalen van het biochemisch zuurstofverbruik (BOD) in watermonsters, wordt het zuurstofverbruik weergegeven in mg O<sub>2</sub> per liter. Bij dit experiment met grond werd het zuurstofverbruik omgerekend naar mg O<sub>2</sub> per kg grond.

### 3. UITVOERING VAN HET EXPERIMENT

#### 3.1. B e p a l i n g v a n d e a f b r a a k s n e l h e i d v a n o l i e

De pH van de verontreinigde grond is 6,05. Uit eerder onderzoek (VAN GESTEL, 1981) is gebleken dat de afbraak van olie sneller op gang komt bij een iets hogere pH (7 à 8). Ook bij dit experiment is het effect van pH verhoging onderzocht. Eén van de monsters is bij de oorspronkelijke pH ingezet, terwijl de overige monsters door bekalking met CaCO<sub>3</sub> op pH 7 zijn gebracht. Ook is uit eerder onderzoek (TEN HOLLER, 1980; VAN GESTEL, 1981) gebleken dat voor een goede olie-afbraak niet alleen het toevoegen van stikstof, maar ook het toevoegen van fosfaat belangrijk is. In tabel 1 staan de bemestingsgiften weergegeven, zoals die in dit experiment zijn toegepast. In verband met toepassing van dit procédé in de praktijk zijn de hoeveelheden omgerekend naar mestgiften per hectare.

Tabel 1. Bemestingsgiften en pH van de monsters

Pot nr.	Hoeveelheid monster (g)	N-bemesting		P-bemesting		pH**
		kg N/ha*	mg NaNO <sub>3</sub> toegevoegd	kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ha*	mg KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> toegevoegd	
1	100	0	0	0	0	7
2	100	400	82	120	3,8	7
3	100	800	164	240	7,6	7
4	100	1200	246	360	15,2	7
5	100	800	164	-	-	7
6	100	800	164	240	7,6	6

\* De bemestingsgiften per hectare, zijn berekend op basis van een bouwvoor van 20 cm en een soortelijk gewicht van de grond van 1,5 g/cm<sup>3</sup>

\*\*Voor verhoging van de pH naar 7 is bekalkt met 1,5 gram CaCO<sub>3</sub> per monster

Gedurende de gehele proef is de temperatuur op 20°C gehouden. In figuur 2 is de olie-afbraak (in g O<sub>2</sub>/kg grond) weergegeven. In deze figuur is te zien dat de afbraak vrijwel meteen op gang komt en na 4-5 dagen nog verder toeneemt. Vergelijken met eerdere experimenten (TEN HOLDER, 1980; VAN GESTEL, 1981) is het hier gemeten zuurstofverbruik bijzonder hoog. Monster 4, met de hoogste bemestingsgift, verbruikte op de 6e dag zo'n grote hoeveelheid zuurstof dat de Sapromat continue de maximale hoeveelheid zuurstof produceerde (het lampje, dat aangeeft wanneer de Sapromat zuurstof produceert, bleef branden). Dit hoge zuurstofverbruik kon niet meer op de schaal worden weergegeven. Omdat de maximale zuurstofproductie van de Sapromat bekend is (100 mg O<sub>2</sub> per liter per uur) kon aan de hand van de tijd het zuurstofverbruik worden berekend. Dit betekent echter wel dat de zuurstofconsumptie van de grond waarschijnlijk hoger had kunnen zijn, indien de Sapromat meer zuurstof had kunnen leveren. Omdat het zuurstofverbruik in pot 4 te hoog was, is op dag 6 de helft van de grond verwijderd. Om de waarnemingen van pot 4 toch met de andere monsters te vergelijken, is het zuurstofverbruik omgerekend naar 100 gram grond.

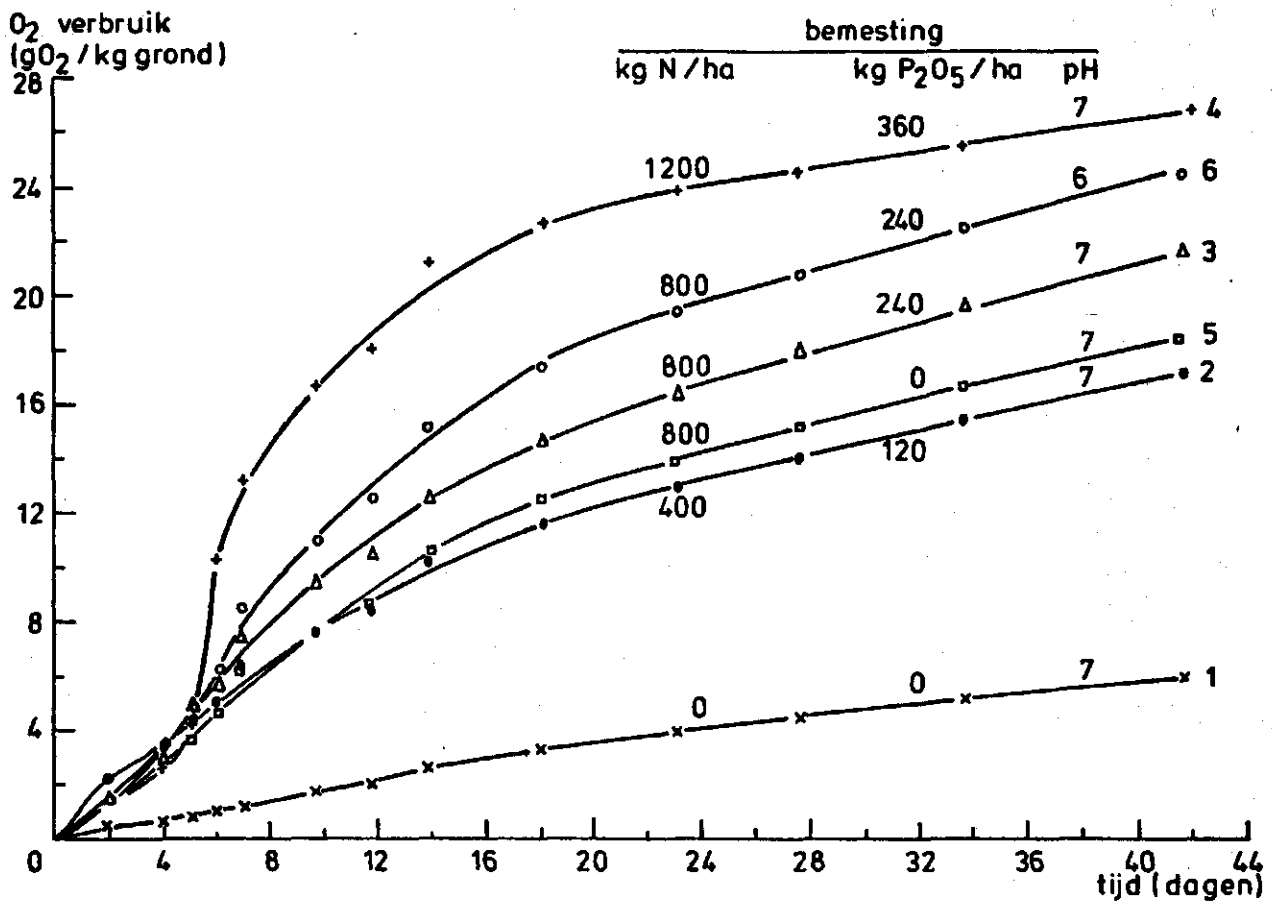
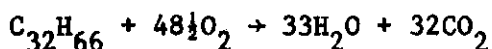


Fig. 2. Het effect van verschillende bemestingsgiften op de zuurstofconsumptie van de grond

Uit figuur 2 blijkt, dat bij de hoogste bemestingsgift de zuurstofconsumptie het snelst op gang komt. Door vergelijking van vat 3 en 5 in figuur 2 (beiden pH 7 en met 800 kg N/ha bemest, doch alleen aan vat 3 is 240 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha toegevoegd) wordt duidelijk dat het toevoegen van fosfaat essentieel is voor een snellere afbraak. Het bekalken, met als gevolg pH-verhoging, lijkt in deze situatie en onder deze omstandigheden niet noodzakelijk. Uit figuur 2 blijkt dat bij monster 3 (800 kg N/ha, 240 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha, pH 7) de olie-afbraak zelfs moeilijker op gang komt dan bij monster 6, waaraan dezelfde hoeveelheid mest is toegevoegd, maar waar de oorspronkelijke pH 6 is gehandhaafd.

### 3.2. Relatie tussen het zuurstofverbruik en de olie-afbraak

Aan de hand van het zuurstofverbruik kan worden berekend hoeveel olie is afgebroken. Daarbij kan bijvoorbeeld worden uitgegaan van  $C_{32}H_{66}$  als gemiddelde component. Wordt tevens aangenomen dat de omzetting naar  $CO_2$  en  $H_2O$  volledig is, dan luidt de reactievergelijking voor de afbraak:



Uit deze vergelijking blijkt dat voor de volledige afbraak van 1 gram olie 3,45 gram  $O_2$  nodig is. Aan de hand van dit gegeven en het zuurstofverbruik van de grond, gemeten met de Sapromat, kan worden berekend hoeveel olie is afgebroken (tabel 2).

Tabel 2. De relatie tussen de zuurstofconsumptie van de grond en de olie-afbraak (periode-lengte: 42 dagen)

Monster	Bemesting		pH	$O_2$ verbruik g $O_2$ /kg grond	olie-afbraak g olie	% olie afgebroken*
	kg N/ha	kg $P_2O_5$ /ha				
1	-	-	7	6,0	1,7	4,2
2	400	120	7	17,1	5,0	12,5
3	800	240	7	21,5	6,2	15,6
4	1200	360	7	26,6	7,7	19,3
5	800	-	7	18,4	5,3	13,3
6	800	240	6	24,4	7,1	17,7

\*Bij de berekening van het percentage afgebroken olie is uitgegaan van een oorspronkelijke concentratie van 40 g olie/kg grond (zie tabel 3, blz. 8)

Uit tabel 2 blijkt, dat bij de hogere bemestingsgiften ongeveer 15-20% van de olie is afgebroken in een periode van 42 dagen.



### 3.3. D e a a r d v a n d e o l i e c o m p o n e n t e n

De grond blijkt verontreinigd te zijn met hoogkokende componenten. Vluchtige verbindingen zijn niet, of niet meer, aanwezig. Tot nu toe was vooral ervaring opgedaan met het analyseren van Ruwe Olie en Huisbrandolie (HBO I) in grond en water. De algemene procedure daarbij is, dat het monster met een geschikt oplosmiddel wordt geëxtraheerd. Vervolgens wordt het oliegehalte gaschromatografisch bepaald met behulp van een capillaire kolom.

Na extractie van de grond met verschillende oplosmiddelen is voor deze zware stookolie een techniek ontwikkeld om de extracten gaschromatografisch te bepalen (P.C. BORSTLAP, 1983). Het gebruik van de capillaire kolom leverde daarbij problemen op. Omdat de componenten uit de olie zeer hoogkokend bleken te zijn moest de oven van de gaschromatograaf op een temperatuur van meer dan 300°C worden gebracht. Bij een dergelijk hoge temperatuur komen ook stoffen van de kolom zelf vrij, die het chromatogram verstoren. Het gebruik van een gewone gepakte kolom die tegen een temperatuur van 300°C bestand is, bleek betere resultaten te geven. Ter controle van de gaschromatografische resultaten is nog een tweede methode gevolgd. Van elk grondextract is 10 ml in een bekersglas, met een bekend gewicht, gepipetteerd. Na indampen op een waterbad zijn de bekersglazen opnieuw gewogen. Omdat de componenten uit de olie zeer hoogkokend zijn (zie figuur 3) blijft alle olie in de bekersglazen achter. Omdat de gewichten van de achtergebleven olie zeer laag waren, en dus een grote weegfout wordt gemaakt, is de indamproef nog eens herhaald, maar nu met 50 ml monster. In tabel 3 staan de resultaten van de gaschromatografische analyse en van de indamproef weergegeven.

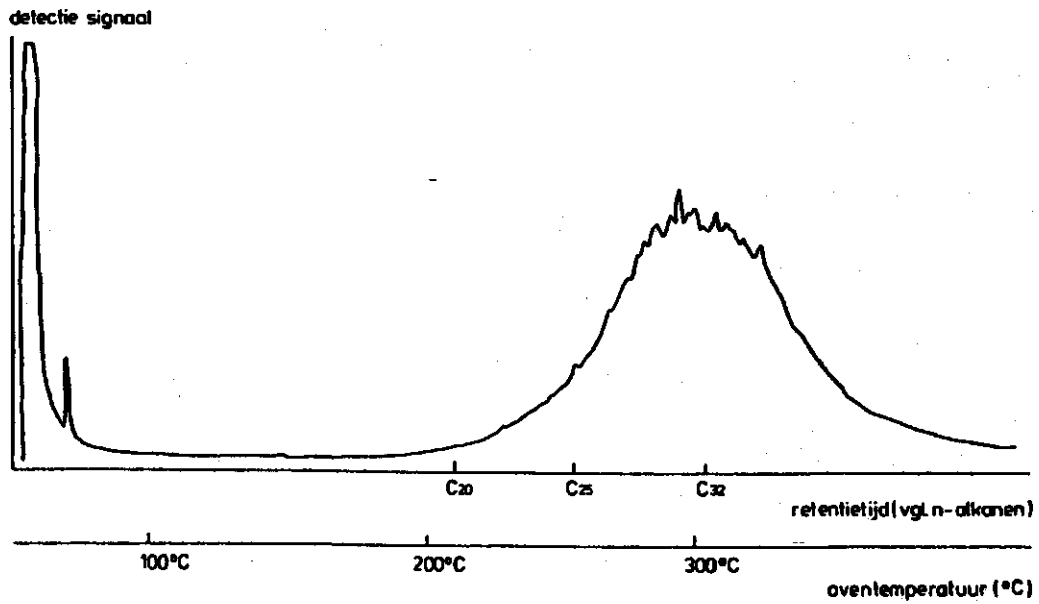


Fig. 3. Gaschromatogram van het tetra-extract

Tabel 3. Het oliegehalte van de grond, berekend via de gaschromatografische- en de indampmethode

Extractiemiddel	Gehalte gaschromatografisch (g/kg)	Gehalte via indampen 10 ml monster (g/kg)	Gehalte via indampen 50 ml monster (g/kg)
1. tetra	14,1	39,4	38,5
2. hexaan	11,5	27,9	27,5
3. dichloormethaan gevolgd door toluen	11,8 0,2 > 12,0	30,9 0,3 > 31,2	32,1 2,8 > 34,9
4. toluen gevolgd door dichloormethaan	9,3 < 0,1 > 9,3	29,7 4,2 > 33,9	29,5 4,9 > 34,4

Tabel 3. Het oliegehalte van de grond, berekend via de gaschromatografische- en de indampmethode

Extractiemiddel	Gehalte gaschroma- tografisch (g/kg)	Gehalte via indampen 10 ml monster (g/kg)	Gehalte via indampen 50 ml monster (g/kg)
1. tetra	14,1	39,4	38,5
2. hexaan	11,5	27,9	27,5
3. dichloormethaan gevolgd door toluen	11,8 > 0,2	30,9 > 0,3	32,1 > 2,8
4. toluen gevolgd door dichloormethaan	9,3 > < 0,1	29,7 > 4,2	29,5 > 4,9

Uit tabel 3 blijkt dat de gaschromatografische gehalten niet gelijk zijn aan de gehalten berekend na indampen. Een oorzaak voor deze verschillen is de calibratiefout bij de gaschromatografische analyse. Omdat de olie, waarmee de grond uit Emmen is verontreinigd, niet voorhanden was, is bij de gaschromatografische analyse geijkt ten opzichte van de oliesoort HGO. Deze oliesoort bleek redelijk vergelijkbaar met de olie uit Emmen, maar toch wordt er een calibratiefout gemaakt.

De gehalten berekend via de indampmethode blijken hoger uit te vallen. Om hiervoor een verklaring te vinden is opnieuw een indampexperiment uitgevoerd maar nu is niet alleen het gehalte berekend na indampen bij 100°C, maar ook na verhitten bij 200°C en 300°C. Hierbij moet worden opgemerkt dat de samenstelling van de olie na verhitten bij 300°C was veranderd, er waren alleen nog verkoolde resten over. De resultaten van dit experiment staan weergegeven in figuur 4. Uit figuur 4 blijkt dat zelfs na verhitting bij 300°C nog een indamprest achterblijft. Dit betreft dus oliecomponenten met een kookpunt hoger dan 300°C. Deze zeer hoogkokende componenten worden bij de indampmethode wel meebepaald, maar niet bij de gaschromatografische analyse omdat deze stoffen bij verhitten tot 300°C in het injectiegedeelte achterblijven. Als gevolg hiervan zullen de gaschromatografische

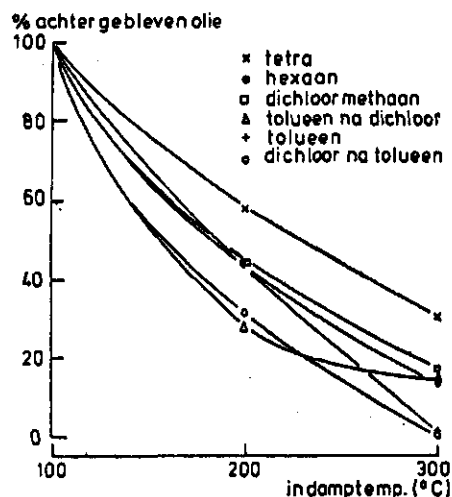


Fig. 4. De hoeveelheid olie die na indampen bij 200°C en 300°C achterblijft in % van de hoeveelheid bij 100°C

bepaalde gehalten minstens 20 à 40% lager uitvallen dan de gehalten bepaald via indampen (d.w.z. 7-14 g/kg lager). Een deel van het verschil is hiermee verklaard. Het resterende verschil moet vermoedelijk worden toegeschreven aan de eerder genoemde calibratiefout. Wanneer in de toekomst water- en grondmonsters met hoofdzakelijk hoogkokende componenten moeten worden geanalyseerd, is het verstandig beide methoden naast elkaar te gebruiken. De indampmethode voor de kwantitatieve en de gaschromatografische methode voor de kwalitatieve gegevens. Uit tabel 3 blijkt dat voor deze monsters tetra het meest geschikte extractiemiddel is.

Ook uit figuur 3 blijkt dat de oliecomponenten zeer hoogkokend zijn, met als gemiddelde component C<sub>32</sub>. (Vgl. huisbrandolie met als gemiddelde component C<sub>15</sub>.)

#### 3.4. I n w a t e r o p l o s b a r e a f b r a a k p r o d u k t e n

Bij de afbraak van olie ontstaan afbraakprodukten die meer polair, en beter in water oplosbaar zijn dan de oorspronkelijke oliecomponenten. Om meer informatie te verkrijgen over deze in water oplosbare afbraakprodukten is een "schud"experiment verricht. Hiertoe is van enkele monsters, na afbraak in de Sapromat 50 gram grond gedurende 15 uur in contact gebracht met 25 ml water. Dit in contact brengen is gebeurd op een verticaal staand wiel, dat ronddraait. In de extracten is het totaal organisch koolstofgehalte bepaald (TOC-gehalte). De resultaten hiervan staan weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Het TOC-gehalte van enkele monsters uit de Sapromat, die gedurende 15 uur met water zijn "geschud"

Monster	mg TOC/L
1 - oorspronkelijke verontreinigde grond	695
2 - Sapromat pot 2, laag bemestingsniveau	705
3 - Sapromat pot 4, hoog bemestingsniveau	475
4 - niet verontreinigd humeus zand (Sinderhoeve, Renkum)	113

Uit tabel 4 blijkt dat in de met olie verontreinigde grondmonsters (1 t/m 3) meer in water oplosbare stoffen aanwezig zijn dan in het monster dat niet is verontreinigd met olie.

Met behulp van een vloeistofchromatograaf kunnen deze stoffen worden gescheiden naar polariteit. Een beperking van deze methode is, dat alleen die stoffen kunnen worden gedetecteerd die UV- licht absorberen. Voordat de analyse op de vloeistofchromatograaf is uitgevoerd, is eerst met behulp van een spectrofotometer een UV-spectrum van de monsters opgenomen om na te gaan of er wel stoffen aanwezig zijn die UV-licht absorberen. In figuur 5 staan de UV-spectra weergegeven.

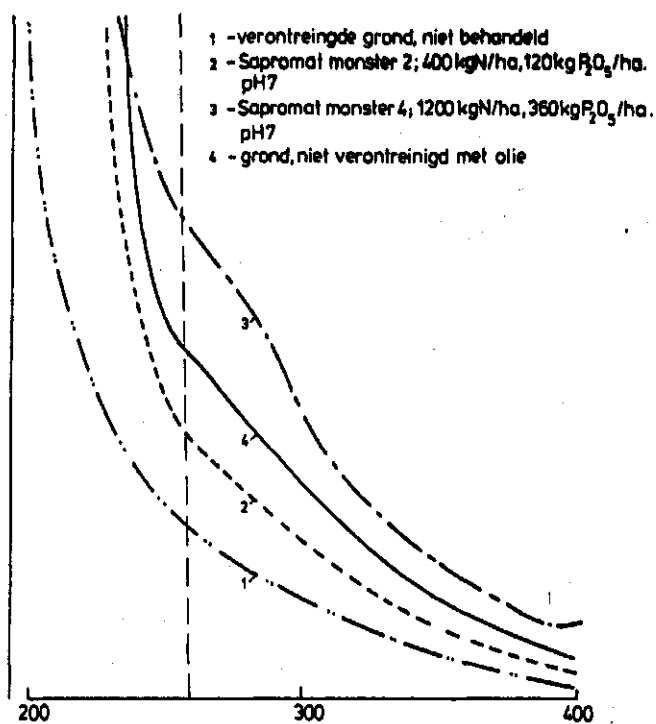


Fig. 5. De UV-spectra van de grondextracten

Deze spectra uit figuur 5 geven niet erg veel informatie. Er kan echter wel uit worden afgelezen dat de spectra van de met olie verontreinigde grond kwalitatief niet veel afwijken van het spectrum van de niet verontreinigde grond. Omdat bij 254 nm, een veel gebruikte golflengte, de kwantitatieve verschillen tussen de spectra redelijk groot zijn, is de vloeistofchromatografische analyse bij deze golflengte uitgevoerd.

In figuur 6 staan de chromatogrammen weergegeven. In figuur 6 is aangegeven op welke plaats fenolen en aromaten in het chromatogram te zien zouden zijn. Uit figuur 6 blijkt dat de in water oplosbare componenten uit de olie hoofdzakelijk polaire stoffen zijn omdat ze in het begin van het chromatogram verschijnen. De stoffen zijn polairder dan fenolen en aromaten. Het beeld wijkt niet veel af van het chromatogram van de niet met olie verontreinigde grond.

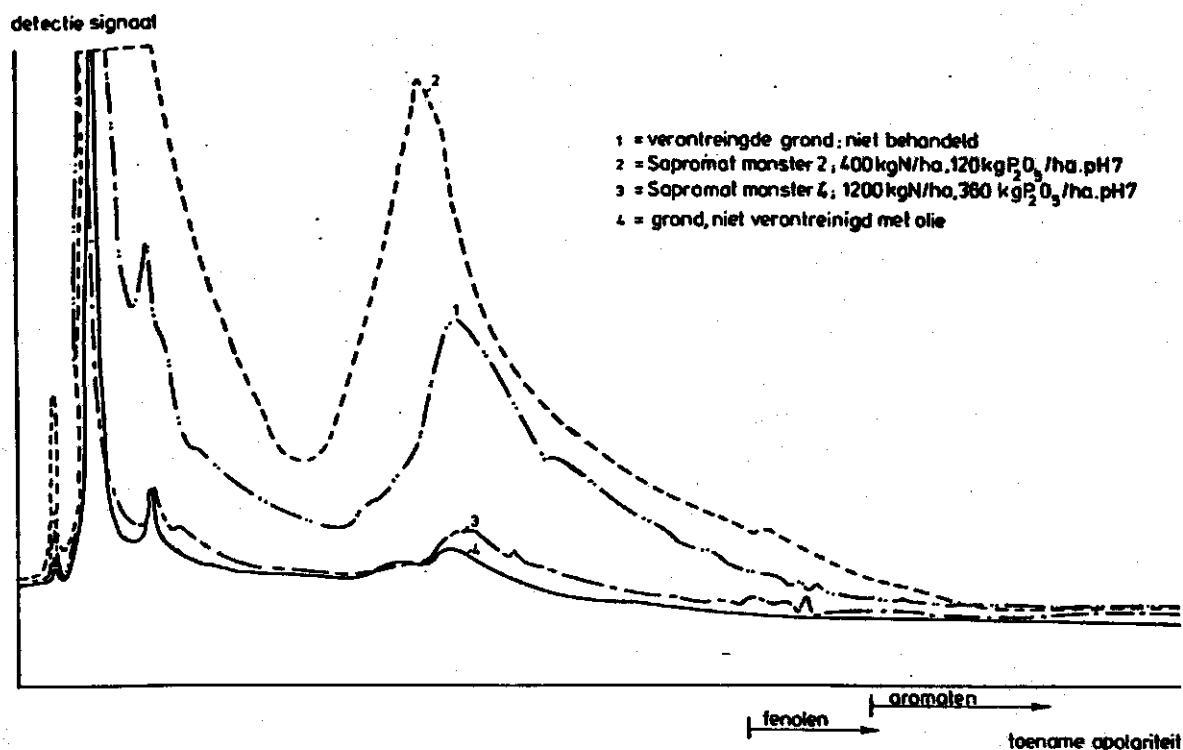


Fig. 6. De vloeistofchromatogrammen van de grondextracten.

omstandigheden: kolom: Lichrosorb RP 18 25 x 4,6 mm. Flow 2 ml/min, 0-5 min 100% water, 5-30 min lineaire gradiënt naar 100% acetonitril. 35-40 min terug naar 100% water. Detectie UV 254 nm, 8 nm bandwith, injectie 200 microliter

Als de onbehandelde met olie verontreinigde grond, monster 1, wordt vergeleken met monster 2 (na afbraak in Sapromat; laag bemestingsniveau) blijkt dat de hoeveelheid in water oplosbare produkten is toegenomen; er zijn kennelijk afbraakprodukten gevormd. Bij monster 3 (na afbraak in Sapromat; hoog bemestingsniveau) is de hoeveelheid in water oplosbare produkten afgenomen, zelfs tot beneden het niveau van de onbehandelde grond (monster 1). Dit betekent dat hier een meer volledige afbraak van de olie heeft plaatsgevonden, er zijn daardoor minder in water oplosbare afbraakprodukten achtergebleven. De hier gevonden onderlinge verhouding ( $2 > 1 > 3 > 4$ ) is in overeenstemming met de TOC-gegevens in tabel 4.

Uit dit experiment kan worden geconcludeerd dat de in water oplosbare afbraakprodukten van deze olie niet wezenlijk verschillen van de stoffen die van nature in de bodem voorkomen, althans voor zover het componenten betreft die UV-licht absorberen bij 254 nm.

#### 4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In deze nota worden een aantal experimenten beschreven die betrekking hebben op met olie verontreinigde grond uit de gemeente Emmen.

Met behulp van een Sapromat is de afbraaksnelheid van de olie bepaald. In één van de grondmonsters, bemest met 1200 kg N/ha en 360 kg  $P_2O_5$ /ha (op pH 7 gebracht); bleek dat na 40 dagen bij 20°C circa 19% van de olie was afgebroken. Deze afbraak heeft plaatsgevonden onder optimale omstandigheden. In een praktijksituatie moet men rekening houden met een minder snelle afbraak (minder gunstige aeratie, lagere temperatuur).

De verontreinigde grond is geëxtraheerd met verschillende oplosmiddelen. In de extracten is gaschromatografisch en via indampen bij 100°C het oliegehalte bepaald. De gehalten berekend via indampen liggen ongeveer 3 maal hoger dan de gehalten via gaschromatografische analyse. Dit verschil kan verklaard worden door:

- de calibratiefout die gemaakt wordt bij de gaschromatografische analyse, omdat geijkt wordt ten opzichte van een andere oliesoort dan die waarmee de grond is verontreinigd;



- de zeer hoogkokende componenten ( $>> 300^{\circ}\text{C}$ ) welke niet gaschromatografisch kunnen worden bepaald, maar wel worden meegemeten bij de indampmethode.

Voor de hier onderzochte olie bleek tetra het meest geschikte oplosmiddel te zijn.

Het lijkt verstandig om voor de analyse van hoogkokende oliecomponenten in water- en grondmonsters de gaschromatografische methode en de indampmethode naast elkaar te gebruiken.

Met behulp van een vloeistofchromatograaf is gekeken naar het in water oplosbare deel van de afbraakprodukten van de olie. Een beperking van deze methode is, dat alleen stoffen worden gedetecteerd die UV-licht absorberen. Het beeld van de in water oplosbare afbraakprodukten van de olie, verschilde niet van het beeld van de van nature in de grond voorkomende stoffen. De concentratie van deze stoffen is echter wel hoger in de verontreinigde grond.

## 5. LITERATUUR

BEGEMAN, E., 1978 Transport en afbraak van olie in bodem en grondwater. ICW nota 1056.

BORSTLAP, P.C., 1983. Mondelinge en schriftelijke mededelingen.

GESTEL, C.A.M. VAN, 1981. Landfarming. Een methode om met olie verontreinigde grond te verwerken. ICW nota 1259.