

Chemisch onderzoek van olieverontreiniging

1. Inleiding

Door lekkages en morseringen, ongelukken, storten van afvalolie en via oliehoudend afvalwater geraakt er olie in ons milieu. In verband met de mogelijk nadelige invloed op drink- en spoeiwater, recreatiegebieden, visserij, flora en fauna, enz. en in verband met de bestrijding, is, naast onderzoek van andere aard, ook chemisch onderzoek nodig om type en omvang van olieverontreiniging te kunnen vaststellen en in de tijd te vervolgen.

Voor wat betreft onderzoek van olieverontreiniging in de bodem is er veel werk gedaan in Duitsland [1]. Hierbij was de aandacht vooral gericht op de oliephase, die vaak voorkomt in de vorm van een zogenaamde „oliepannekoek” in de bodem. In Nederland (KSLA, IG-TNO) was het onderzoek aanvankelijk vooral toegespitst op de in grondwater opgeloste fractie [2, 3]. Ook ons chemisch werk, dat tot nog toe bepaald werd door binnen en buiten ons Instituut gerezen vragen (36, 37), hield aanvankelijk vooral verband met de bepaling van de opgeloste fractie, in mindere mate met bepaling van olie als zodanig. Tot nog toe zijn voor ons gaschromatografie (GC), infraroodspectrofotometrie (IR) en atoomabsorptiespectrometrie (AAS) de meest nuttige technieken gebleken. Ook in andere laboratoria in Nederland houdt men zich met bepaling van olie in water bezig. Dit geldt met name voor drinkwaterlaboratoria. Snoek c.s. [38] beschrijven bepalingmethoden voor olie in water. Naast methodieken als GC en IR noemen zij nog dunnelaagchromatografie (DLC) en spectrofluorimetrie als nuttig bij olieonderzoek. Zoeteman c.s. [39] gebruiken GC ten dienste van reuk- en smaakonderzoek van drinkwater. Meijers en Rook c.s. [40, 52] bepalen olie in water met GC en geven oliegehalten van de Nieuwe Maas met de tijd (1969, 1970).

Voor de analyse van olieverontreiniging moet er rekening worden gehouden met het feit, dat olie een mengsel is van zeer veel componenten en niet alleen koolwaterstoffen. De complexe samenstelling van olie hoeft niet alleen moeilijkheden te geven, maar kan door de analytische worden benut. Zo kunnen oliemonsters met GC en AAS op mogelijke overeenkomst worden onderzocht. De met beide technieken verkregen kenmerkende gegevens, resp. normaal alkanen verdeling en (sporen) metaalgehalten worden hier toe vergeleken. „Fingerprinting” van oliën wordt zo dus mogelijk.

Door velerlei verweringsprocessen kan

de samenstelling van olie in het milieu worden beïnvloed. Deze processen zijn van fysische (verdampen, oplossen, emulgeren), chemische en (micro-)biologische aard. Uiteraard dient de chemicus terdege rekening te houden met de effecten van deze verweringsprocessen. Bij vergelijken van olie op water met olie uit een verdacht schip dient bijv. de verdamping van de lichte fractie uit het monster van het oppervlaktewater te worden verdisconteerd.

2. Waarom chemisch onderzoek van olieverontreiniging

2.1 Kwantitatieve belangrijkheid van olieverontreiniging

Olie wordt ten behoeve van de energievoorziening, de verwarming en de petrochemische industrie in enorme hoeveelheden gewonnen, getransporteerd, geraffineerd, opgeslagen en verbruikt. Er treden hierbij door diverse oorzaken, zoals onvolledige zuivering van afvalwater, dumpen van afvalolie, lekkages, morseringen en ongelukken, verliezen op, die in het milieu geraken. Daarnaast raakt er echter ook door natuurlijke oorzaken olie in het milieu („seepages”).

Een aantal factoren maakt de kans op ongelukken in de toekomst nog groter. Er is bijv. een beduidende toeneming van het oliegebruik [10, 11]. Dit wordt ook duidelijk aan de hand van de uitbreiding van de raffinagecapaciteit, speciaal in Nederland [41]. De betreffende gegevens zijn in een grafiek weergegeven (afb. 1). Naast de bekende olie-industrie in Rotterdam en Amsterdam zijn er plannen voor vestiging van petrochemische industrie in Zeeland (Borssele), het Moerdijkgebied en Limburg. Verder is er een toenemend olie-transport, met name ook door pijpleidingen. Tegenover de toenemende risico's staat echter, dat de industrie meer en betere preventieve maatregelen treft. Wij betwijfelen of dit ook van de gebruikers kan worden gezegd.

Vanwege de enorme hoeveelheden olie waar het in de wereld om gaat, zal het duidelijk zijn, dat het, zelfs in geval van relatief geringe verliezen (bijv. 0,5%), toch absoluut gezien grote hoeveelheden olie betreft, die in het milieu geraken (honderdduizenden tot miljoenen tonnen per jaar).

Verontreiniging van de bodem, en daardoor grondwater, en van zoet oppervlaktewater vormt o.a. in Duitsland en Nederland een bedreiging voor de kwaliteit van het water. Volgens Zimmermann [12] zou er jaarlijks alleen al in West-Duitsland tot 20.000 m³ olie in de bodem dringen. Ook in ons land komt bodemverontreiniging door olie voor. Het gaat

om tonnen olie, die door lekkages, ongevallen en begraven van afvalolie in de bodem geraken. In tegenstelling tot olieverontreiniging aan de oppervlakte of op water, wordt olie in de bodem vaak pas laat ontdekt en is de uitgebreidheid van weggelekte olie moeilijker te localiseren. Verwijdering is lastig en kostbaar. Zoet oppervlaktewater wordt vaak ernstig met olie verontreinigd [13, 14]. Volgens Roskam [15] wordt jaarlijks een hoeveelheid olie als van de Torrey Canyon door de Rijn afgevoerd. Hellmann c.s. [16] wijzen erop, dat de hoeveelheid koolwaterstoffen door recente biologische processen in het watermilieu gebracht niet mag worden onderschat (3600 ton/jr in de Rijn). Het gaat hierbij om koolwaterstofmengsels van andere aard dan in minerale oliën: Het betreft grotendeels niet-toxische (niet-aromatische) fracties. Ook Blumer [7] beschrijft de aanwezigheid in de natuur van recent gevormde koolwaterstoffen.

Ook zeeën en stranden worden meer en meer met olie verontreinigd. Tamelijk recente grote ongelukken bij de winning (Santa Barbara, 1968; Louisiana, 1970) en bij het transport (Torrey Canyon, 1967) zijn de meer spectaculaire voorbeelden. Volgens een schatting in „Time” (26-12-1969) zou jaarlijks 1 miljoen ton olie, zowel afkomstig van ongelukken als van in ballast varende tankers, in zee geraken. Blumer [17] schat, dat er elk jaar 5 - 10 miljoen ton olie in zee terecht komt. Morris [42] komt op grond van vele metingen van (olie-) teer in zee tot cijfers van dezelfde grootte-orde.

2.2 Kwalitatieve belangrijkheid van olieverontreiniging

Olie en zijn producten zijn verantwoordelijk voor een groot deel van de chemische water- en bodemverontreinigingen. Dit is niet alleen kwantitatief gesproken zo, maar ook vanwege de verscheidenheid aan samenstellende componenten. Naar aard en hoeveelheid gaat het hierbij overwegend om koolwaterstoffen van verschillende typen: paraffines, cycloparaffines, olefinen en aromaten. Naast koolwaterstoffen komen echter ook, zij het in lagere concentraties, zwavel-, stikstof- en zuurstofhoudende verbindingen voor. Om de eigenschappen van olieproducten voor bepaalde doeleinden te verbeteren worden er andere stoffen (additieven) aan toegevoegd, die op zich al een bedreiging kunnen vormen.

Verder worden oliefracties wel gebruikt als oplosmiddel voor pesticiden en voor bepaalde detergents, het laatste o.a. voor de bestrijding van olieverontreiniging op zee en strand.

TABEL 1 - Stoffen die tengevolge van olie-verontreiniging in het milieu kunnen geraken

Olie(producten)	Mercaptanen
(lagere) Aromaten	Sulfonzuren
Polycyclische aromaten	Zwavelzuur
Fenolen	Amines
Nafteenzuren	Cyanides
Glycolen	Lood; andere metalen
Thiofenolen	Polychloorbifenylen (PCB's)

In tabel I wordt een overzicht gegeven van stoffen, die tengevolge van olie-verontreiniging in het milieu kunnen geraken, zie ook [18].

Behalve direct van olie afkomstige fracties kunnen er nog door chemische en bacteriologische processen van olie afge-

leide producten in het milieu geraken. We kunnen hierbij denken aan alcoholen, ketonen, aldehyden en vetzuren.

2.3 Mogelijke invloeden van olieverontreiniging op het milieu

Een aantal effecten van olie op het milieu is reeds tamelijk algemeen bekend en in meer of mindere mate bestudeerd. Voor een ander deel is dit niet zo en lijkt meer onderzoek gewenst.

Eén van de belangrijkste invloeden is de vermindering in kwaliteit van water tengevolge van olie. Behalve voor de drinkwaterbereiding kan dit nadelig zijn voor de recreatie en de flora en fauna in en om het water. Voor wat betreft toxische en, qua geur en smaak, zie o.a. [39], hindergevende stoffen, die via olie in het

water kunnen geraken, denken wij aan monocyclische (dus vanaf benzeen) en polycyclische aromaten, waaronder carcinogene, lood en andere metaalverbindingen en ook nog groepen als: zuurstof-, stikstof-, zwavel- en halogeenhoudende componenten (zie tabel 1). Dergelijke stoffen kunnen gedeeltelijk ook van andere bronnen dan olie afkomstig zijn.

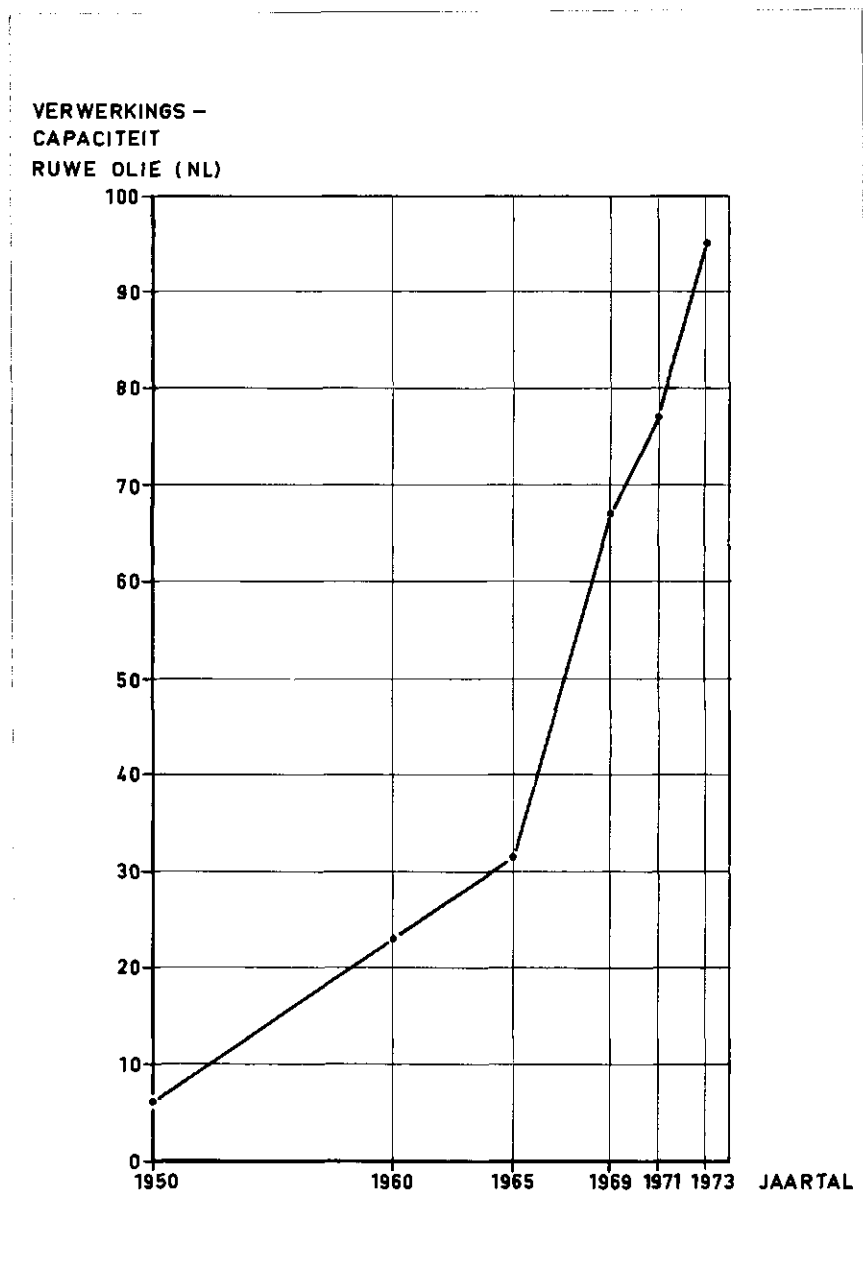
Ershova [19] beschrijft de verontreiniging van water door carcinogenen in effluent van een petroleumraffinaderij. Tarzwell [5] noemt de effecten van carcinogenen bevattende olieverontreiniging op zeedieren. Borneff [20] toont met drie verschillende analytische technieken polycyclische aromaten, waaronder 3,4-benzopyreen, aan in extracten van actieve kool, die twee jaar is gebruikt bij de drinkwaterbereiding. Verder toont hij dergelijke stoffen ook aan in meer- en rivierslib, oppervlaktewater en in bos-aarde [21-23]. Behalve bronnen van herkomst als olieproducten, verbrandingsprocessen, rubber en teer noemt Borneff [24, 25] ook natuurlijke processen in planten als mogelijke bron van dergelijke stoffen. Ondanks dat beveelt Borneff toch bepaling van polycyclische aromaten aan voor de meting van de graad van verontreiniging van afvalwater [35].

Andelman [26] vermeldt dat in grondwater van goede kwaliteit 1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aan carcinogene polycyclische aromatische koolwaterstoffen aanwezig kan zijn. In tegenstelling tot Borneff [25] vindt Grimmer [27] geen biosynthese van polycyclische aromatische koolwaterstoffen bij proeven met planten, waarbij luchtverontreiniging rigoureus was buitengesloten.

Müller heeft loodgehalten van 0,02 - 0,4 mg/l in door benzine verontreinigd grondwater gevonden [27].

Gunstig i.v.m. de drinkwaterbereiding is, dat toxische concentraties van componenten in vele gevallen gepaard zullen gaan met reuk- en smaakbederf van het water en wel zodanig dat dit ongenietbaar is. Eén mg per liter, of minder, aan olie kan water al bederven [28-30]. Vele oliecomponenten zijn echter slecht oplosbaar in water, er mag dus bijv. niet worden gesteld, dat een hoeveelheid olie 10^6 maal zo veel water zal bederven. Omdat zuurstof, vooral in de diepere bodemlagen, een beperkende factor is, kan het, wanneer de bodem is verontreinigd met olie, gebeuren, dat er een reducerend milieu ontstaat. Dit zal het in oplossing gaan van ijzer en mangaan bevorderen, evenals het ontstaan en oplossen van H_2S . Aldus verontreinigd water dreigt dan onbruikbaar te worden voor de drinkwatervoorziening [48, 49]. Olie in (zee)water wordt schadelijk geacht i.v.m. opname en concentratie in en dóór de voedingsketen te beginnen bij plankton [4]. Evenals gechloreerde koolwaterstoffen kunnen minerale oliefracties worden opgeslagen in de „lipid pool”

Afb. 1 - Verwerkingscapaciteit voor ruwe olie in Nederland in miljoenen tonnen per jaar met de tijd. (Ned. Chem. Ind. 13-7-71)



[7, 31]. Ook acute toxiciteit kan een rol spelen, met name aromafracties worden als schadelijk beschouwd [5, 31, 32, 54]. Een aan olie toegeschreven sterfte van zee- en zoetwaterorganismen is in verontreinigde gebieden geconstateerd [7, 29, 30, 32, 54].

Blumer noemt nog een mogelijke interferentie van olie in de mariene ecologie: Biologische processen waarbij kleine concentraties chemische „boodschapper“-moleculen een rol spelen zouden kunnen worden beïnvloed [31].

Dat olie op oppervlaktewater schadelijk is voor zwem- en duikvogels is reeds lang bekend, zie o.a. [32, 54]. Evenzo dat olie op stranden en in zwemwater ongunstig is voor de recreatie. Bestrijdingsmaatregelen in dit verband getroffen, zoals dispersie (emulgeren) en bezinken, kunnen echter weer nadelig zijn voor visserij, waterorganismen en de (drink-)waterkwaliteit.

De zuivering van huishoudelijk- en agrarisch afvalwater kan door olie nadelig worden beïnvloed. Een olielaag op het water belemmert de toetreding van zuurstof en licht tot het water. De zelfreiniging van oppervlaktewater wordt ongunstig beïnvloed door het zuurstofverbruik van opgeloste, geëmulgeerde en bezonken fracties [29].

Over de microbiologische afbraak van koolwaterstoffen zijn overzichtsartikelen geschreven [33, 34]. Gunstige (eliminering van verontreiniging) en ongunstige (vorming van schadelijke in water oplosbare of emulgeerbare producten) effecten behoren tot de mogelijkheden.

3. Chemisch onderzoek van olieverontreiniging

3.1 Onderzoek van primaire verontreiniging

Onder primaire verontreiniging verstaan wij verontreiniging van water of bodem in de vorm van olieafval. Naast dergelijke verontreiniging treedt in de regel ook, zij het in mindere mate, secundaire verontreiniging op: Van olie afkomstige in water opgeloste fracties. Chemische analyse van primaire verontreiniging is door ons tot nog toe bij 5 typen van problemen ingezet.

1. Vergelijkend onderzoek van oliemonsters uit het milieu en van verdachte bronnen i.v.m. juridische kwesties.
2. Kwantitatieve meting van olie in verontreinigde bodem: Het betreft in de regel door diverse oorzaken in de bodem geraakte olie.
3. Kwalitatief onderzoek van in de bodem gestort chemisch afval in het algemeen en „gedumpte“ afval-olie in het bijzonder.
4. Meting van de volledigheid van eliminering van olie in verontreinigde bodem door verbranden.
5. Onderzoek van de efficiëntie van olieseparatoren.

N.B. Het gaat bij dit laatste om zuive-

ring van oliehoudend afvalwater. „Influent“ van de separator met veel olie-afval („primaair“) wordt vergeleken met „effluent“ met weinig olie (vooral opgelost). Zie uiteraard ook 3.2.

Voor vergelijkend onderzoek worden door ons GC met vlamionisatiedetectie (FID) en AAS gebruikt. Het lijkt ons toe, dat DLC minder mogelijkheden heeft wat dit betreft: DLC-analyse heeft als het ware een geringer oplossend vermogen dan GC en is hoogstens semi-kwantitatief uit te voeren. Ook de met IR verkrijgbare informatie biedt te weinig mogelijkheden voor vergelijking en onderscheiding van de oliemonsters.

Spectrofluorimetrie [38] en GC met vlamfotometrische detectie (FPD), zie [43, 50] geeft wat dit betreft meer mogelijkheden. De FPD detecteert alleen zwavelhoudende componenten.

Met GC kan een karakteristiek („vingerafdruk“) chromatogram worden verkregen, waaruit gegevens kunnen worden afgeleid, als normale alkanen verdeling, kooktraject en „true-boiling-point“ curve. Kooktraject en n-alkanen verdeling zijn in de meeste gevallen voldoende voor identificatie van een olieproduct. De n-alkanen geven in de meeste gevallen in de chromatogrammen geprononceerde

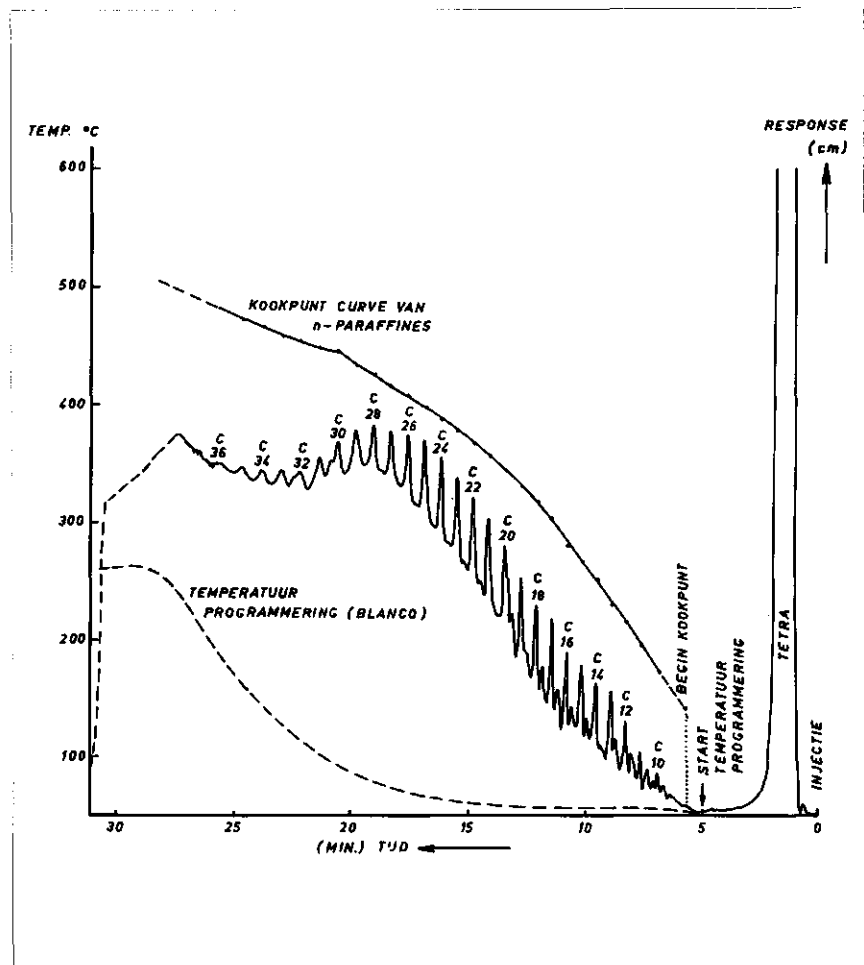
pieken te zien op een ondergrond („enveloppe“) van slecht gescheiden pieken van andere componenten. Zie verder [9] en [44] en ook afb. 2.

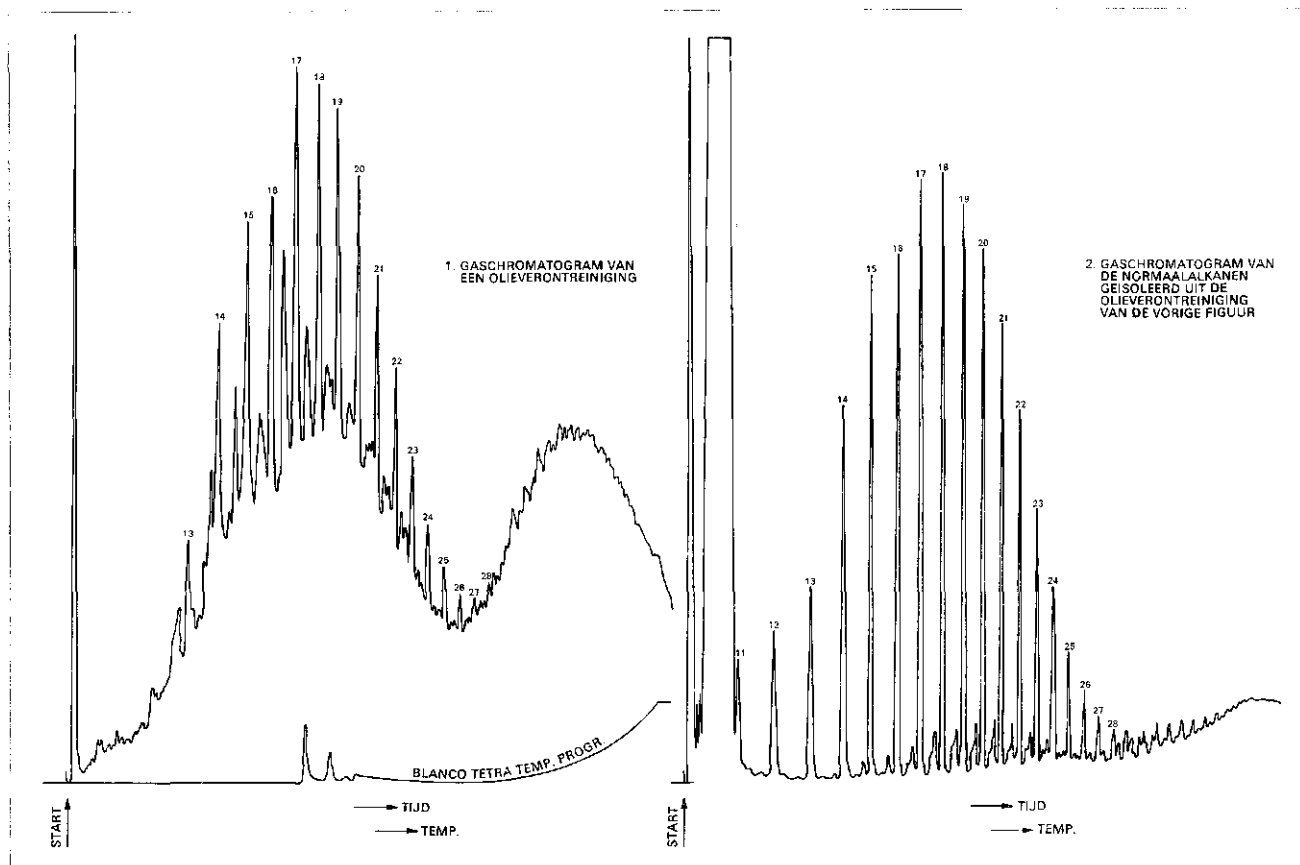
De n-alkanen ($C \geq 20$) en de vanadium (V)-, nikkel (Ni)- en zwavel (S) verbindingen ondergaan in het milieu géén of, in het geval van de S-verbindingen met $k_p \geq 343^\circ C$, slechts weinig veranderingen door verwerking. Andere fracties van ruwe oliën blijken door verwerking sterk te worden beïnvloed [9].

De n-alkanen verdeling ($n \geq 20$) en de metaalgehalten en hun onderlinge verhouding (Ni, V) van oliemonsters zijn de kenmerkende gegevens, die door ons bij het vergelijkend onderzoek worden toegepast. De metalen worden met AAS bepaald.

Naast een „schijnbare“ n-alkanen verdeling, die door ons direct uit de chromatogrammen van oliën wordt afgeleid, zie ook [44], kan de ware verdeling worden verkregen door de n-alkanen m.b.v. ureum-insluitverbindingen uit oliën te isoleren, zie [51]. Behalve vergelijking van de verdeling, kunnen dan ook de absolute gehalten van, en het totaal gehalte aan, n-alkanen voor vergelijking worden gebruikt [9]. Hierdoor wordt ook de kans op de juistheid van een oordeel

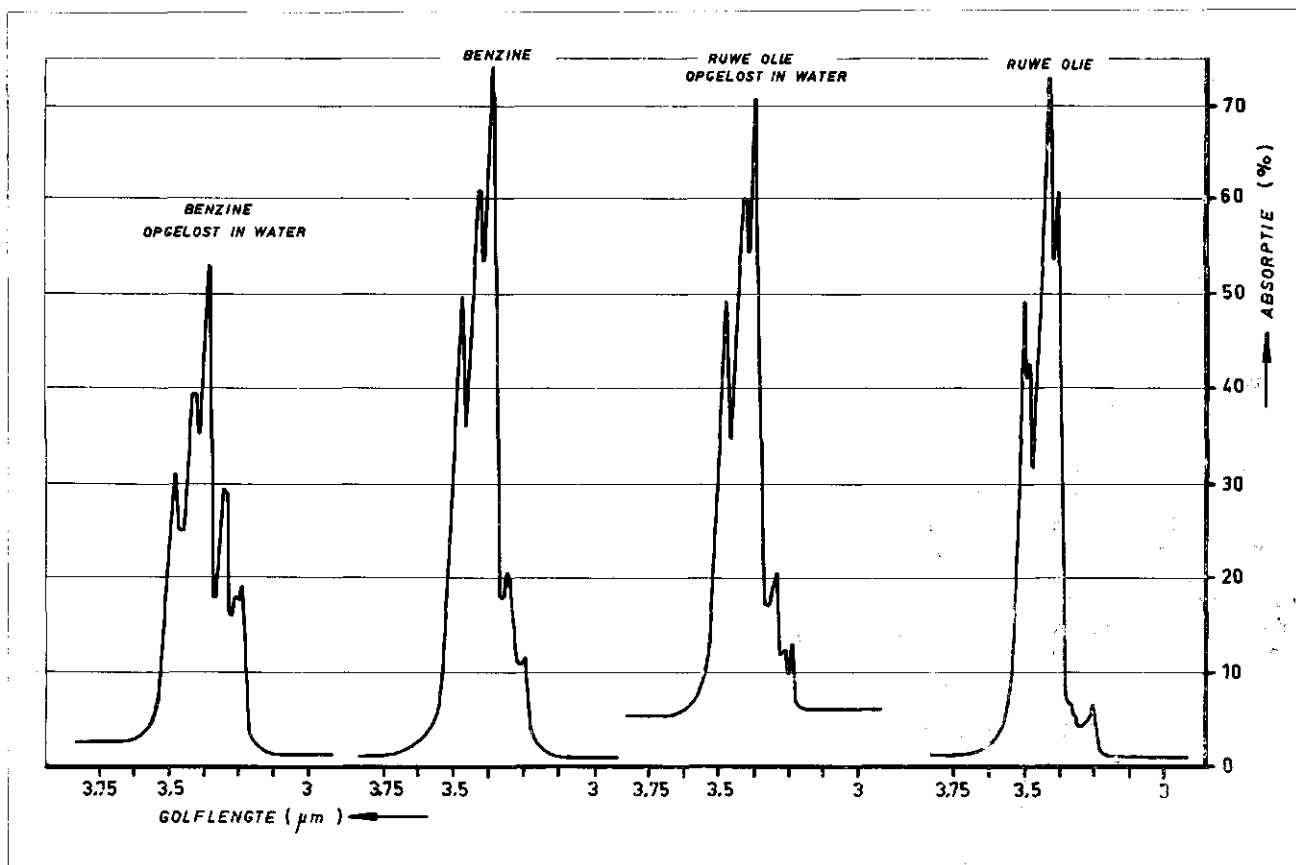
Afb. 2 - Geprogrammeerde temperatuur gaschromatografie van een olieverontreiniging in de bodem na tetra extractie.





Afb. 3 - Gaschromatogrammen van resp. een olievertreiniging en de n-alkanen met ureum uit de olievertreiniging geïsoleerd.

Afb. 4 - Infrarood spectra van de tetra extracten van waterige oplossingen van benzine en ruwe olie vergeleken met spectra van de uitgangsubstanties.



over wel of geen overeenkomst van twee oliën vergroot. Afb. 3 geeft bij wijze van voorbeeld een chromatogram van een olieverontreiniging, met daarnaast het chromatogram van de met ureum uit de olie geïsoleerde n-alkanen fractie.

Voor kwantitatieve bepaling van olie in de bodem gebruiken wij bij voorkeur IR. De IR-methode berust op meting van CH_3 - en CH_2 -rekvibraties tussen 3,38 en 3,50 μm . Naast gegevens als uitgebreidheid en dikte van een oliehoudende laag („pannekoek”) kunnen het oliegehalte van de grond (ook de restverzadiging) en de verontreiniging van stranden worden bepaald. Verder kan het oliegehalte van slib en sedimenten worden gemeten [53]. Ook de mate van eliminering van olie in verontreinigde bodem na verbranden in een oven kan met IR worden gemeten.

Behalve vragen naar kwantitatief onderzoek in de bodem, bereiken ons ook vragen om kwalitatief onderzoek en identificatie van (organisch) chemisch afval, met name afvalolie, in de bodem. In die gevallen wordt door ons getracht dergelijk afval te karakteriseren en mogelijke risico's voor het milieu aan te geven. Vooral met behulp van GC, IR en AAS wordt dan getracht kengetallen van de stoffen te verzamelen.

3.2 Onderzoek van „secundaire” verontreiniging

Onder secundaire verontreiniging verstaan wij hier dus verontreiniging van olie afkomstig en opgelost in water aanwezig. Het gaat hierbij om oplosbare fracties, die direct of na microbiologische en/of chemische afbraak in water zijn opgelost. De samenstelling van dergelijke opgeloste olie wijkt als regel sterk af van die van de oorspronkelijke olie [36]. Zie ook afb. 4.

Dit type olieverontreiniging is, indien aanwezig in grondwater, gevaarlijker voor de drinkwaterbereiding dan de nu eenmaal minder mobiele primaire verontreiniging in de bodem.

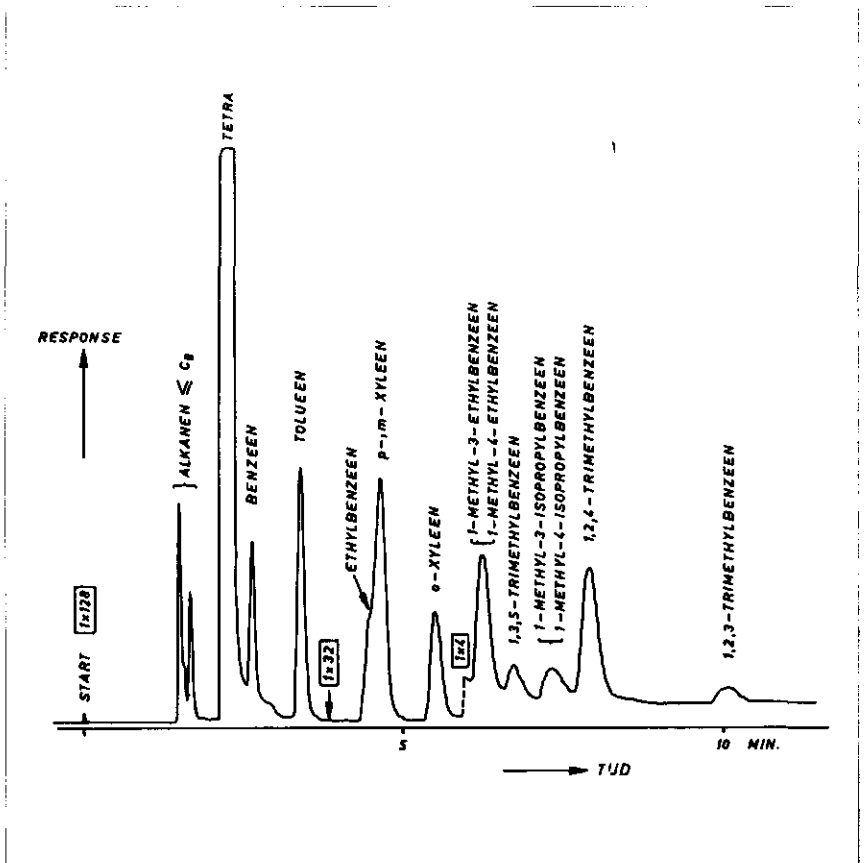
Analysemethoden zijn tot nog toe door ons bij 2 typen problemen ingezet:

1. Meting van oliefracties in water i.v.m. risico's voor drinkwater, te winnen uit verontreinigd grond- of oppervlaktewater.
2. Onderzoek naar de herkomst van de verontreiniging van grondwater.

In een geval van verontreinigd grondwater bijvoorbeeld moest de oorzaak van de verontreiniging gelegen zijn in lekkage van één van twee in de nabijheid in de bodem aanwezige tanks. Wij konden aantonen, dat het om de benzine bevattende tank ging en niet om die met stookolie.

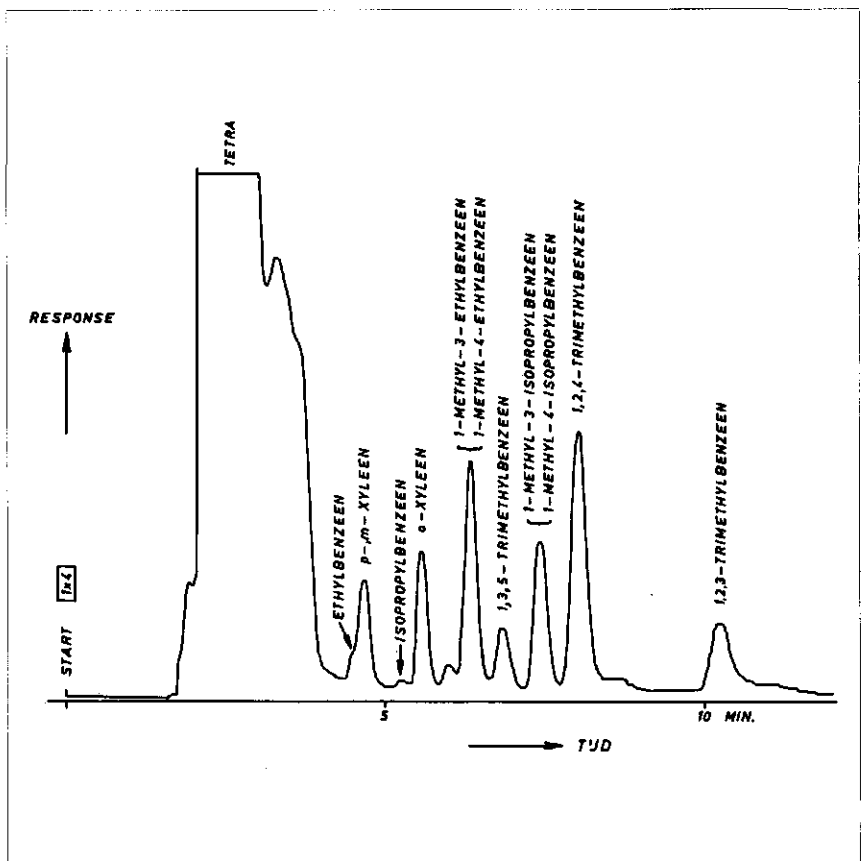
In vele gevallen zal de bepaling van olie in grondwater niet of minder worden gestoord door verontreiniging van andere aard, dan voor oppervlaktewater het geval is.

Voor de bepaling met GC van olie op-



Afb. 5 - Gaschromatogram van het tetra extract van een oplossing van benzine in water.

Afb. 6 - Gaschromatogram van het tetra extract van een oplossing van „white spirit” in water.



gelost in water zijn methoden ontwikkeld door Beynon c.s. [44] en door ons [36, 37]. Wij passen tegenwoordig tetra toe voor de extractie van olie uit water, i.p.v. nitrobenzeen, i.v.m. de zo te boeken tijdswinst bij de GC-analyse. Onze GC-methode is speciaal gericht op lagere aromaten. Dit houdt zowel verband met hun relatief goede oplosbaarheid [45] als hun relatief grote toxiciteit. Voorbeelden van verkregen chromatogrammen zijn afb. 5 en 6.

Methoden voor de bepaling van olie in water met IR zijn o.a. beschreven door Rübelt [46] en Hellmann [47]. Voor de totaalbepaling van olie in water wordt de IR-methode nogal eens gepropageerd. Deze methode kan echter tot onjuiste resultaten leiden. De methode is namelijk gericht op meten van CH₂/CH₃ groepen, zodat o.a. de belangrijke aromaten onvoldoende worden gemeten. Verder wordt de methode geïkt m.b.v. de oorspronkelijke olie, terwijl de opgeloste olie een van de oorspronkelijke olie sterk afwijkende samenstelling heeft (zie ook afb. 4).

Overigens is, volgens ons, in geval van opgeloste olie, totaal olie bepaling noch met GC, noch met IR voor 100 % mogelijk [55].

4. Conclusies

Minerale olieproducten behoren, kwantitatief gezien, tot de belangrijkste milieuverontreinigende stoffen. Velerlei bestanddelen, al of niet toegevoegd, kunnen een ongunstige invloed op het milieu hebben en de kwaliteit van water ongunstig beïnvloeden.

Voor het verkrijgen van gegevens over de aard, de hoeveelheid en de herkomst van verontreinigende olie in water en bodem („primaire verontreiniging”) zijn diverse chemische methoden zoals gaschromatografie, infraroodspectrofotometrie en atoomabsorptiespectrometrie inzetbaar. Uitbreiding en verfijning van deze technieken blijft echter gewenst.

Doordat olie opgelost in water („secundaire verontreiniging”) een geheel andere samenstelling heeft dan de primaire verontreiniging is de „totaal olie” bepaling weinig zinvol, maar moet de bepaling o.i. meer gericht zijn op de afzonderlijke stoffen of groepen van stoffen.

De bepaling van schadelijke fracties, afkomstig van olie en in opgeloste toestand in water aanwezig, is minder eenvoudig en nog slechts weinig uitgevoerd. Slechts voor mono- en polycyclische aromaten en fenolen zijn methoden bekend. Meer spuurwerk op dit gebied, ontwikkelen van methoden voor diverse schadelijke fracties en toepassing in de praktijk, lijkt ons gewenst.

Naschrift

De door ons genoemde en in ons Instituut verrichte praktische werkzaamheden zijn uitgevoerd door de dames M. A. Bikker en M. J. Schrik-Vrolijk en de heer Th. R. Thijsse.

Literatuur

1. Anon., „Beurteilung und Behandlung von Mineralölaufällen auf dem Lande im Hinblick auf den Gewässerschutz”. Arbeitskreis „Wasser und Mineralöl”, Bundesministerium für Gesundheitswesen, Bad Godesberg, Nov. 1969.
2. Somers, J. A., H₂O 1 (1968) 409.
3. Waarden, M. van der, Bridié, A. L. A. M. en Groenewoud, W. M., Water Research 5 (1971) 213.
4. Parker, C. A., Freearde, M. en Hatchard, C. G., Paper presented at the seminar on Water Pollution by Oil, Aviemore, 4-8 mei 1970. Organized by the Institute of Water Poll. Control in assistance with the Institute of Petroleum and with the assistance of the reg. Office for Europe of the WHO.
5. Tarzwell, C. M., zie 4.
6. Hartung, R. en Klingler, G. W., Env. Sci. & Techn. 4 (1970) 407.
7. Blumer, M., Souza, G. en Sass, J., Marine Biology, Int. J. on Life in Oceans and Coastal Waters, 5 (1970) 195.
8. Ritchie, A. S., „Chromatography as natural process in geology”, in: Advances in Chromatography, vol. 3, Ed. J. Calvin Giddings en R. A. Keller, Marcel Dekker Inc. N.Y., 1966.
9. Brunnock, J. V., Duckworth, D. F. en Stephens, G. G., J. Inst. Petrol 54 (1968) 310.
10. E.C.E., Conferentie van Economic Committee for Europe met Stichting Concawe over waterverontreiniging door aardolie en aardolieproducten, Genève, 1-5 dec. 1968.
11. Jagger, H., zie 4.
12. Zimmermann, W., Der öffentliche Gesundheitsdienst 22 (1960) 119.
13. Commissie Water, Bodem, Lucht, Verslag 1969, Rotterdam.
14. Meyers, A. P., I.A.W.R., 1e Arbeitstagung, Zürich 1970, 93.
15. Roskam, P. Th., Chem. Weekblad 66 (1970) 4 september.
16. Hellmann, H. en Bruns, F. J., D. Gewässerkundl. Mitt. 13 (1969) 54; 14 (1970) 14.
17. Blumer, M., in: Coastal Water Pollution; Pollution of the sea by oil spills, nr. 1. Committee on the challenges of modern society, Nato 1970.
18. Marcinowski, H. J., H₂O 3 (1970) 576.
19. Ershova, K. P., Hyg. and San. 33 (1968) 268.
20. Borneff, J. en Fischer, R., Archiv. Hyg. 146 (1962) 1
21. Borneff, J. en Fischer, R., Archiv. Hyg. 146 (1962) 183.
22. Borneff, J. en Fischer, R., Archiv. Hyg. 146 (1962) 430.
23. Borneff, J. en Fischer, R., Archiv. Hyg. 146 (1963) 572.
24. Borneff, J., Das Gas- und Wasserfach 108 (1967) 1072.
25. Borneff, J., Selenka, F., Kunte, H. en Maximos, A., Archiv. Hyg. 152 (1968) 279.
26. Andelman, J. B. en Suess, M. J., Bull. Wild. Hlth. Org. 43 (1970) 479.
27. Müller, J., GWF 93 (1952) 205.
28. Holluta, J., Gas Wasser 101 (1960) 1018, 1070.
29. Gamrasni, M. A., L'eau 55 (1968) 575.
30. Zimmermann, W., „Pollution of water and soil by miscellaneous petroleum products”. General Report no. 2 Int. Water Supply Congress and Exh., Stockholm 1964, Int. Water Supply Ass., London.
31. Blumer, M., Oceanus 15 (1969) 2.
32. Nelson-Smith, A., zie 4.
33. Fuhs, G. W., Mikrobiologie 39 (1961) 374.
34. Linden, A. C. van der, en Thijsse, G. J. E., Adv. Enzymol 27 (1965) 469.
35. Borneff, J. en Kunte, H., Arch. Hyg. 153 (1969) 220.
36. Jeltès, R., H₂O 2 (1969) 403.
37. Jeltès, R., Water Research 3 (1969) 931.
38. Snoek, O. I., Bouman, J. J. en Haaren, F. W. J. van, H₂O 4 (1971) 227.
39. Zoeteman, B. C. J., Kraayeveld, A. J. A. en Piet, G. J., H₂O 4 (1971) 367.
40. Rook, J. J., Gras, A. A. en Meyers, A. P., H₂O 4 (1971) 362.
41. „Ned. Chem. Ind.”, 13 juli 1971.
42. Morris, B. F., Science 173 (1971) 430.
43. Adlard, E. R. en Matthews, P. H. D., Nature 233 (1971) 83.
44. Beynon, L. R., Kashnitz, R. en Rijnders, G. W. A., „Methods for the analysis of oil in water and soil”. Stichting Concawe, Den Haag, 1968.
45. Mc. Auliffe, C., J. of Phys. Chem. 70 (1966) 1267.
46. Rübelt, C., Zeitschrift Analytische Chemie 221 (1966) 299.
47. Hellmann, H., D. Gewässerkundl. Mitt. 13 (1969) 19.
48. Rübelt, C., Gas Wasser Wärme 24 (1970) 203.
49. Holluta, J., Kölle, W. en Sontheimer, H., Von Wasser XXXVI (1969) 216.
50. Adlard, E. R. en Matthews, P. H. D., Analyt. Chem. 44 (1972) 64.
51. Marquart, J. R., Dellow, G. B. en Freitas, E. R., Analyt. Chem. 40 (1968) 1633.
52. Meyers, A. P., I.A.W.R., 1e Arbeitstagung Zürich (1970) 93.
53. Unger, U., GWF-Wasser/Abwasser 112 (1971) 256.
54. Templeton, W. L., J. Water Pol. Con. Fed. 43 (1971) 1981.
55. Jeltès, R. en Tonkelaar, W. A. M. den, Water Research (1972) wordt gepubliceerd.