

# De gaschromatografische bepaling van olie in water

## 1. Inleiding

De verontreiniging van het oppervlaktewater met minerale olie vormt reeds een tiental jaren een bedreiging voor de kwaliteit van het uit dit water bereide drinkwater.

In 1964 is op het IWSA-congres te Stockholm de omvang van de toenmalige olieverontreiniging indringend aan de orde geweest [1].

Reeds herhaalde malen is de herkomst van deze olie in de literatuur besproken. Volgens Hellmann en Bruns [2] is een bepaald deel van het oliegehalte van de Rijn van natuurlijke herkomst, volgens deze auteurs in een concentratie van 0,05 mg/l. Volgens Rübelt [3] ligt het gehalte van de paraffinische wassen (C<sub>20</sub> tot C<sub>36</sub>) van biogene oorsprong in dezelfde orde.

Deze paraffinen zijn goed herkenbaar aan de alternerende pieken van het gaschromatogram (C<sub>2n-1</sub> > C<sub>2n</sub>). In de Bodensee werd evenwel gedurende een aantal jaren slechts een totaal oliegehalte van 0,01 à 0,02 mg/l gevonden [6]. In de Rijn werd in 1968 volgens de Concawe [4] gemiddeld 0,25 mg/l olie gemeten, zodat de geloosde minerale olie het grootste deel uitmaakt. Holluta [5] toonde aan dat olieverontreinigingen een slechte reuk en smaak aan het drinkwater konden geven.

Vele gegevens zijn ook vermeld in een publikatie van Sontheimer [6]. Vele maatregelen om de olieverontreiniging te beperken zijn reeds getroffen. Het afvalwater van de raffinaderijen langs de Rijn in Zwitserland en Duitsland mag slechts 0,2 mg/l olie bevatten.

Het Bilgenentwässerungsverband vormt een ophaaldienst van oliehoudend bilgewater van schepen. Naar schatting zou de scheepvaart in 1968 voor de lozing van 10.000 ton afvalolie verantwoordelijk zijn. Hiervan werd 5.500 ton ingenomen [7]. De straffere organisatie van het genoemde „Verband” wettigt enig optimisme over de aanpak van deze bron van verontreiniging.

Herhaaldelijk blijven evenwel scheepsongevallen voorkomen, waardoor plotseling grote hoeveelheden olie in de rivier terecht komen.

De waterleidingbedrijven zijn aldus gedwongen door passende maatregelen de drinkwaterkwaliteit veilig te stellen. Voorbeelden van dergelijke maatregelen zijn de opstelling van ozoninstallaties en actieve koolfilters bij waterleidingbedrijven langs de Bodensee, nadat olietransportleidingen langs dit meer gelegd waren [6].

De soort van olieverontreiniging kan nogal uiteenlopen. Bij de olieraffinage

worden achtereenvolgens de volgende destillaten verkregen: benzine, kerosine, dieselolie, huisbrandolie en lichte smeerolie. Bij de destillatie blijft een zware fractie achter, welke deels als stookolie verkocht wordt, deels gekraakt tot een van bovengenoemde produkten. Ook wordt een deel van de destillaten en krakingsprodukten zodanig behandeld dat het gehalte aan normaalparaffinen verlaagd wordt („reformen”) of het gehalte aan aromaten verhoogd wordt („platformen”). Voorts kan door selectieve adsorptie het gehalte aan normaalparaffinen in smeerolie (vaak motorolie) worden verlaagd.

De laagkokende fracties kunnen direct leiden tot smaakbezwaren van drinkwater, bereid uit verontreinigd water, terwijl bacteriële omzettingsprodukten van de hogerkokende fracties dezelfde bezwaren kunnen geven, wellicht al bij zeer lage concentraties.

De tabellen 1 en 2 geven de oplosbaarheid, het percentage aromaten en de reukgrenzen van een aantal oliecomponenten en oliefracties weer. De laagst vermelde waarden van de reukgrens werden gemeten in water verontreinigd met olieafvalprodukten [5]. De gegevens over de oplosbaarheid in de literatuur vertonen een grote spreiding.

Bij verontreiniging door olie dient het volgende overdacht te worden. Na lozing zal olie op het water drijven, waarna verschillende processen in werking treden: verdamping van vluchtige bestanddelen, gefractioneerd oplossen, gaande van de meest oplosbare componenten (aromaten) tot de minst oplosbare stoffen (normaal alkanen); gefractioneerde

adsorptie aan het slib van het water en gefractioneerde afbraak door bacteriën. Het is dus onwaarschijnlijk dat de geloosde olie ook als zodanig vele kilometers stroomafwaarts nog herkenbaar is. Zo is door Jelts gemeten dat een benzineverontreiniging in de bodem hoofdzakelijk aromaten in het grondwater achterliet [9].

Met het oog op de drinkwaterbereiding wordt in dit onderzoek het totaalgehalte van olie (inclusief slib) in het aangeboden rivierwater gemeten. Wenst men echter een indruk te krijgen van het oorspronkelijke geloosde produkt, dan dient men te bedenken, dat de samenstelling op het meetpunt op grond van de hierboven genoemde verschillende processen in de rivier is gewijzigd. Identificatie van een geloosde olie (soort en merk) lijkt alleen zeer dicht bij het lozingspunt mogelijk.

Een combinatie van gaschromatografie en verschillende spectrometische technieken zou de gewenste informatie kunnen opleveren.

## 2. Methoden van de olie bepaling

Aan een verantwoorde analytische bepaling van olie in water moet de eis gesteld worden, dat zij zowel kwalitatief als kwantitatief bruikbare informatie geeft. Hierbij dienen de specificiteit, de detectiegrens, de rendementen en de reproduceerbaarheid nauwkeurig bekend te zijn. In het geval van oppervlaktewater zal men steeds met mengsels van minerale olieprodukten van lichte en zware fracties, naast een weinig natuurlijke olie, te maken hebben.

TABEL I - De oplosbaarheid (ppm) van enige oliecomponenten [8, 9 en 10]

Componenten van benzine		Componenten van hogerkokende oliefracties	
n-hexaan	23- 86	n-dekaan	6
n-heptaan	3- 41	n-dodekaan	2
n-octaan	5- 14	n-tetradekaän	0,5
cyclohexaan	60- 94	naftaleen	22-34
benzeen	800	methylnaftaleen	17
tolueen	470	dodecylbenzeen	6
ethylbenzeen	140	bifenyI	7,5
m-, p- xyleen	76	tetrahydraaftaleen	40

TABEL II - Gegevens van oliefracties [5, 8, 9, 10, 11 en 12]

	kooktraject °C	oplosbaarheid ppm	reukgrens ppm	aromaten %
benzine	40-180	30-500	0,00005-0,01	10
kerosine, petroleum	160-270	0,1-5	0,01-0,1	20
dieselolie, huisbrandolie	170-335	10-50	0,0005-0,01	20
gasolie	225-335	1-2	-	20
smeerolie, motorolie	> 330	-	0,01-5	> 30
stookolie	> 300	1-2	0,2	> 30

TABEL III - Gegevens van verschillende bepalingmethoden van olie

Methode	extractie water	gevoeligheid (ppm)	specificatie	kwalitatieve informatie
pyknometer	geen	weinig	gering	geen
infraroodanalyse	1,5 l	0,025	CH <sub>x</sub> groepen, berekening gehalte discutabel	weinig
spectrofluorescentie	1,5 l	circa 0,01 sterk wisselend	sporen fluorescerende stoffen in de olie	weinig
gaschromatografie	10 l	0,01	goed, meet alle olie-componenten	kooktraject olie

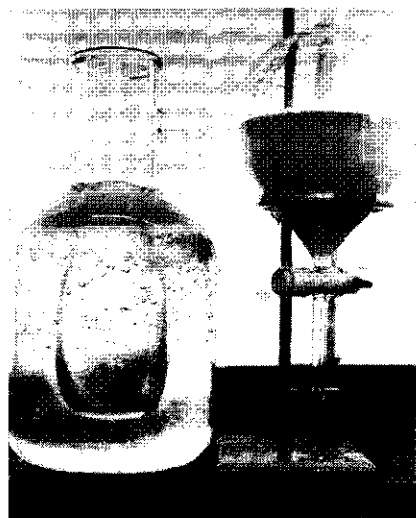
In bovenstaande tabel zijn de voor- en nadelen van de verschillende bepalingmethoden voor olie weergegeven.

Naar het inzicht van de auteurs voldoet de gaschromatografische methode beter aan de gestelde eisen, dan de andere genoemde methoden, welke zich veelal richten op een speciale eigenschap van de olie: IR op CH<sub>x</sub> groepen en fluorescentie op sporen fluorescerende stoffen. Alleen de gaschromatografie richt zich op alle componenten van de olie en scheidt deze nog in componenten uiteen. Duidelijk blijkt het piekenpatroon herkenbaar voor verschillende oliesoorten, zoals huisbrandolie (HBO), smeerolie en stookolie, terwijl ook vacuümgedistilleerde olie, in tegenstelling met eerder gepubliceerd werk [13], nog een duidelijke als zodanig herkenbare berg in het gaschromatogram oplevert.

### 3. Eigen onderzoek

Veel hangt af van het rendement van de voorbereidingstrappen. Alle fasen, te weten het uitschudden, de reiniging van het extract en het indampen, zijn door ons aan een optimaliseringsonderzoek onderworpen, daarbij steeds strevend naar een zo hoog mogelijk rendement en een goede reproduceerbaarheid.

Afb. 1 - De ijsfase en de tienvoudig geconcentreerde waterfase.



Gezien de soms geringe gehalten van olie in het onderzochte rivierwater (tot 0,01 ppm) is een concentreringsfactor van 10.000 vereist. Om voldoende materiaal te kunnen extraheren en concentreren moet dan zeker 10 liter water in bewerking worden genomen.

### 4. Vriesconcentreren en extraheren

In de aanvang van dit onderzoek werd getracht 16 liter water eerst door invriezen ongeveer tienmaal vóór te concentreren, ten einde in de tweede concentratiestap te kunnen uitschudden met een beperkte hoeveelheid extractiemiddel. Bij de derde concentratiestap, het indampen, zouden dan het mogelijke verdampingsverlies en de achtergrond van de blanco zoveel mogelijk beperkt blijven door de matige indampfactor. Er werd *centripetaal ingevroren* in glazen flessen van 5 liter onder voortdurend roeren (afb. 1). Uitgebreide proefseries toonden aan, dat niet alle oliesoorten zich bij het invriezen gelijk gedroegen. Zo bleek bij stookolie rond 40 % in het ijs te worden ingesloten, terwijl dit bij huisbrandolie veel geringer was, 3 tot 7 %. Niettemin bleek het ijs, gemeten aan het geleidingsvermogen, zeer zuiver te zijn. Het zoutrendement van het vriesconcentraat was beter dan 95 %. In de petroleum-etherextracten van het vriesconcentraat werd van stookolie 53 %, van huisbrandolie 24 % en van lichte smeerolie 45 % teruggevonden.

Naast de verliezen door insluiting in het ijs waren nog andere verliesbronnen in het spel. Het rendement van huisbrandolie was, ondanks de geringe insluiting in het ijs, laag, hetgeen op verdampingsverliezen wees. De adsorptie aan de glazen wand bleek van geringe betekenis, maximaal 1 %. Een betere afdichting van de invriesflessen deed het rendement voor huisbrandolie oplopen tot 36 %. Daar het centripetaal invriezen soms ijs opleverde met vrij veel luchtballen (afb. 1), hetgeen mogelijk insluiting zou kunnen bevorderen, werd de *vriesmethode met langzaam dalende roestvrijstalen cylinders* beproefd, daar hier het gevaar van insluiten van luchtballen praktisch afwezig is [14].

Van een ingevroren monster leidingwater, waarin 0,25 ppm huisbrandolie was

opgelost c.q. gedispergeerd, bleek de olie sterk aan de stalen wand geadsorbeerd te zijn, hetgeen door naspoelen met aceton werd vastgesteld. Een dispersie van 0,25 ppm stookolie in leidingwater bleek de volgende verdeling op te leveren: 26 % in het extract, 26 % in het ijs en ruim 40 % aan de metalen wand.

Een monster van de Nieuwe Maas leverde eveneens slechte rendementen op, zodat de grote verliezen door invriezen in het ijs, adsorptie aan metalen wanden en verdamping tijdens het vriezen ons noopten de methode van vriesconcentreren te verlaten.

### 5. Directe extractie met petroleum-ether

Vanwege de onbevredigende rendementen van de vriesconcentrering, voorafgaand aan de extractie met petroleum-ether, werd deze methode voor de bepaling van olie in water vervangen door de directe extractie. Er is dan wel in vergelijking met de vriesconcentrering veel meer extractiemiddel nodig.

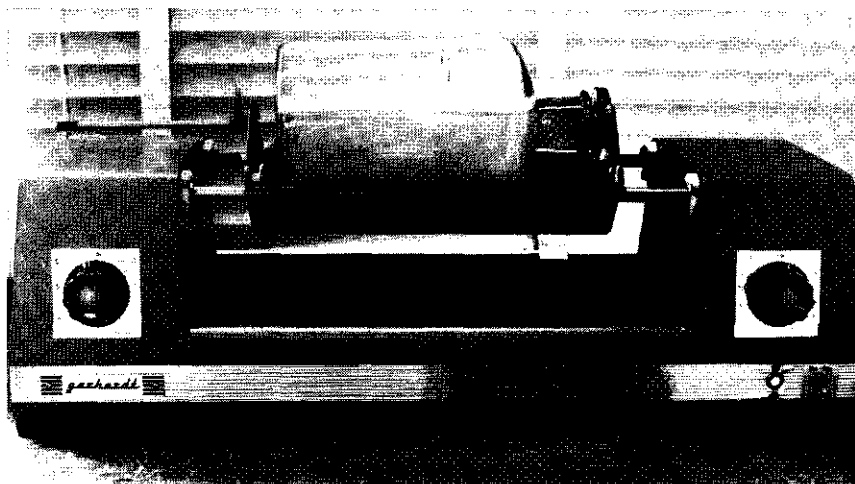
In de door Concawe [4] beschreven directe extractie van 3 liter water, gevolgd door een gaschromatografische bepaling, wordt aangegeven, dat voor het behalen van een gevoeligheid van 0,1 ppm olie met een factor 7500 dient te worden geconcentreerd. Deze factor wordt verkregen door de helft van het gebruikte extractiemiddel tot 0,2 ml in te dampen. Het gevaar voor verliezen van de laagstkokende oliefracties is ons inziens dan te groot, reden waarom de auteurs niet verder gingen dan 1 ml restvolume.

Voor de door ons gestelde eis aan de aantoonbaarheidsgrens, 0,01 ppm, moest dan 10 liter water in bewerking genomen worden.

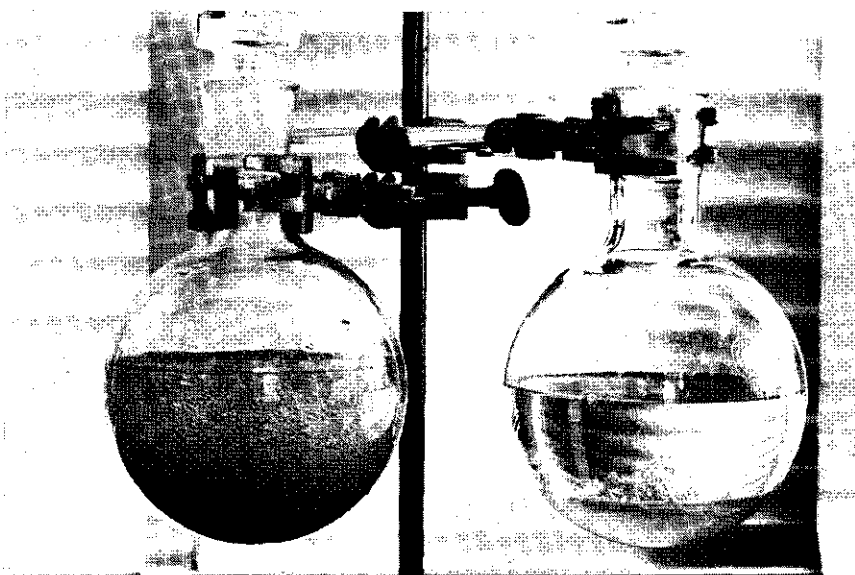
De grotere concentreringsfactor (t.o.v. de vriesconcentrering) stelt hoge eisen aan de kwaliteit van het extractiemiddel wegens het gevaar van te hoge blancowaarden.

Voorts dient het extractiemiddel zo selectief mogelijk te zijn, reden waarom het door de Concawe voorgestelde tetrachloorkoolstof werd verworpen. Hexaan is een veel selectiever extractiemiddel, zozeer zelfs dat in de literatuur olie vaak identiek wordt gesteld aan „hexane extractables”. Om praktische redenen hebben wij petroleum-ether verkozen, die scherp werd gerectificeerd tussen 40° en 60° C.

Hiervoor werd een Oldershaw destillatiekolom met 30 schotels gebruikt bij een produkt/terugvloeiverhouding van 1 : 4. Uiteraard moesten nu opnieuw de *uitschudcondities*, te weten het percentage oplosmiddel, de schudtijd en de invloed van herhaalde extractie, worden geoptimaliseerd. De extractie vond plaats op een schudmachine (afb. 2) met 120 slagen per minuut en een slaglengte van 6,5 cm. In de volgende tabel zijn oriënterende proeven met rivierwater van de Nieuwe Maas weergegeven. Voor de berekening van de oliegehalten wordt naar



Afb. 2 - De extractie van 3,3 liter water met behulp van een schudmachine.



Afb. 3 - De emulsie in het extract voor en na opkoken.

TABEL IV - Directe extractie van monsters van de Nieuwe Maas op 15 januari 1971. Schudtijd: 15 minuten

Aantal extracties x hoeveelheid petroleum-ether (v/v)	oliegehalte mg/l
1 x 2 %	0,37
2 x 2 %	0,47
3 x 2 %	0,54
3 x 5 %	0,69

het hoofdstuk Gaschromatografie verwezen.

Bij deze proeven is aangenomen, dat een driemaal herhaalde extractie met 5 % petroleum-ether een volledige extractie zou geven voor de „hexane extractables”. Toepassing van 2 % extractiemiddel gaf ook na herhaaldelijk uitschudden nog niet het gewenste rendement. Bovendien bleek bijna het gehele extract uit emulsie te bestaan, hetgeen de verwerking compliceert. Bij toepassing van 5 % extractiemiddel was de emulsievorming aanzienlijk minder. In de volgende proeven-serie werden de uitschudcondities uitge-

breider onderzocht. De resultaten hiervan zijn in tabel V vermeld.

Duidelijk bleek een schudtijd van 30 minuten optimaal te zijn.

Moeilijker is de keuze van het percentage extractiemiddel en het aantal malen extraheren. Bij extraheren met 2 % petroleum-ether ontstond teveel emulsie. Bij meermalige extractie met 5 % oplosmiddel ontstaat door het zeer grote in te

TABEL V - Directe extractie van monsters van de Nieuwe Maas

datum monstername 1971	aantal extracties x hoeveelheid petroleum-ether (v/v)	schudtijd min.	oliegehalte mg/l
28 januari	1 x 5 %	15	0,40
	1 x 5 %	30	0,46
	1 x 5 %	60	0,46
4 maart	1 x 5 %	15	0,34
	1 x 5 %	30	0,50
	1 x 5 %	60	0,46
15 maart	1 x 2 %*)	30	0,23
	2 x 2 %*)	30	0,23
	1 x 5 %	30	0,26
	3 x 5 %	30	0,26

\*) veel emulsie

dampen volume, en door het sterk ver-grote aantal tijdrovende handelingen een praktisch niet hanteerbare procedure. Daarbij komt nog het nadeel van de hogere blancowaarden. Mede met het oog op een binnen redelijke tijd uitvoerbare methode, leek het verantwoord te volstaan met éénmalig uitschudden met 5 volumepercent gedurende 30 minuten. Daar de beschreven optimalisering op het te onderzoeken rivierwater is betrokken, zijn hiermee nog geen absolute rendementen bekend. Deze werden bepaald aan de hand van de extractie van modeloplossingen van 2 mg/l huisbrandolie en stookolie. De beschreven procedure leverde voor huisbrandolie een rendement van beter dan 90 % op, voor stookolie circa 80 %, hetgeen voldoende geacht werd.

Naast het beschreven optimaliseringsonderzoek werden nog een aantal factoren en varianten getest.

Veel aandacht werd besteed aan het vermijden, c.q. breken van emulsies. Een extractiemethodiek, welke geen emulsie zou veroorzaken, is de rolmethode. Tevens zou hier een even hoog rendement met minder extractievloeistof haalbaar zijn.

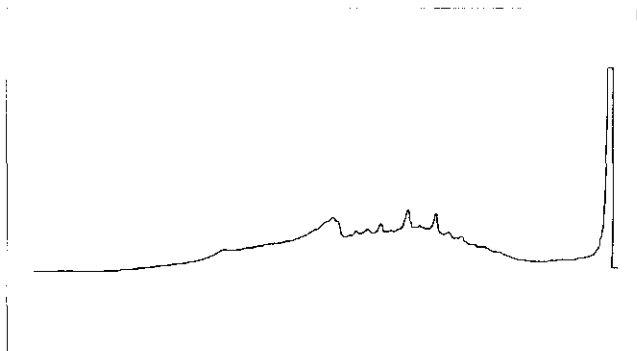
Wij hebben 10 liter watermonsters met petroleum-ether in goed gesloten flessen op een rolbank gedurende 4 uur gerold, met een snelheid van 1,5 omwenteling per minuut.

Voor stookolie werd in Maaswater (van 25 februari 1971) 0,12 mg/l bepaald, en met de schudmethode 0,13 mg/l; voor lichte smeerolie 0,20 mg/l met de rolmethode, echter 0,48 mg/l met de schudmethode.

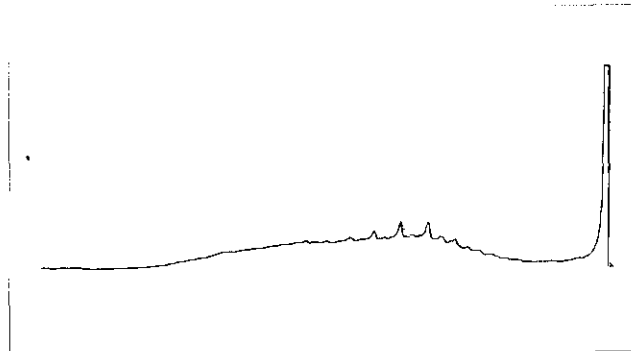
Tevens bleek dat ook bij het rollen van 10 liter water 500 ml petroleum-ether nodig was. Proeven met 100 ml leverden in hetzelfde watermonster slechts 0,08 mg/l stookolie en 0,11 mg/l lichte smeerolie.

Voor deze lage concentraties voldeed blijkbaar de rolmethode niet. Het breken van de emulsie is op verschillende wijzen benaderd, uitzouten, toevoegen van vlokulpmiddel, ferri- of aluminiumzouten, centrifugeren en koken onder reflux.

Het bleek dat opkoken met een terugvloeikoeler het beste voldeed (afb. 3). In dit verband werd ook nog de vroeger in



Afb. 4 - Gaschromatogram van een ongezuiverd petroleum-etherextract van de Nieuwe Maas.



Afb. 5 - Gaschromatogram van een over 1 gram silicagel gezuiverd petroleum-etherextract van de Nieuwe Maas.

het Rotterdamse DWL-laboratorium gebruikte olie bepaling door coagulatie met ijzerhydroxyde, gevolgd door extractie, beproefd.

Weliswaar was er geen emulsieprobleem, doch de totale olieopbrengst beliep slechts 60 % van de directe extractie. Stookolie werd beter in de vlok opgenomen dan huisbrandolie.

#### 6. De zuivering van de extracten

Minerale olieproducten bestaan naast de alifaten uit 20 tot 50 % aromatische koolwaterstoffen. Beide groepen kunnen door vloeistofchromatografie gescheiden worden. Na elutie van een kolom van 10 gram geactiveerde silicagel (Fisher S 662) met 40 ml petroleum-ether bleek 99 % van een dosis van 5 mg paraffinenwas en niets van een dosis van 5 mg koolteer uitgewassen te zijn.

Bij toepassing van deze groepscheiding zou echter een groot deel der aromaten, welke wel tot de minerale olie behoren, mede verwijderd worden. De doelstelling van de hier bedreven olie bepaling was om beide groepen juist gezamenlijk te bepalen.

Daarom werd een tussenweg gezocht in de zodanige vermindering van de hoeveelheid silicagel, dat slechts de niet tot de olie behorende componenten verwijderd werden.

Daar in oppervlaktewater nog vele andere lipofiele stoffen als vetten, vetzuren, oxyaromaten, pesticiden terpenen e.d. voorkomen, werd een „clean up” van het extract gewenst, welke zoveel mogelijk deze stoffen terughield, doch de aromaten van de minerale olie doorliet.

De eerste scheidingstrap werd reeds gevonden in de selectiviteit van het extractiemiddel zelf. In petroleum-ether lossen aanzienlijk minder oxyverbindingen op dan bv. in tetra of chloroform. Stoffen met een polaire groep, doch met een overwegend lipofiel karakter worden meegeëxtraheerd, maar in veel geringere mate.

Bij de bepaling van het totale oliegehalte (alifaten en aromaten) blijft het gevaar bestaan, dat aromaten, die niet tot de oliebestanddelen behoren, meebepaald worden, zoals chloor- en nitroverbindingen (proefschrift A. P. Meijers, p. 156). De concentratie van deze verbindingen

is evenwel een orde lager dan van de oliecomponenten.

Het bleek dat de zuivering van het tot 200 ml ingedampde extract met 1 gram silicagel een acceptabele verwijdering gaf van niet tot de „oliefingerprint” behorende stoffen, zoals uit een vergelijking van Nieuwe Maaswater-chromatogrammen blijkt (afb. 4 en 5). Oplossingen van 10 mg huisbrandolie en van 10 mg stookolie in 200 ml petroleum-ether bleken voor respectievelijk 100 en 92 % een kolommetje van 1 g silicagel te passeren.

#### 7. Gaschromatografie

Na de zuivering op silicagel en de concentrering van het extract tot 1 ml werd een gaschromatogram op een Pye gaschromatograaf, model 104, opgenomen. De gaschromatografische condities zijn in tabel VI weergegeven.

Vanwege de moeilijke instelling van de basislijn van het gaschromatogram bij programmeren tot 300° C, werd bij een tamelijk ongevoelige stand van het detectiesignaal gewerkt (1000 x afgezwakt). Niettemin ligt de gevoeligheid van de bepaling van de hoogkokende oliefracties, mede door de grote concentrerings-

TABEL VI - De condities van de gaschromatografie

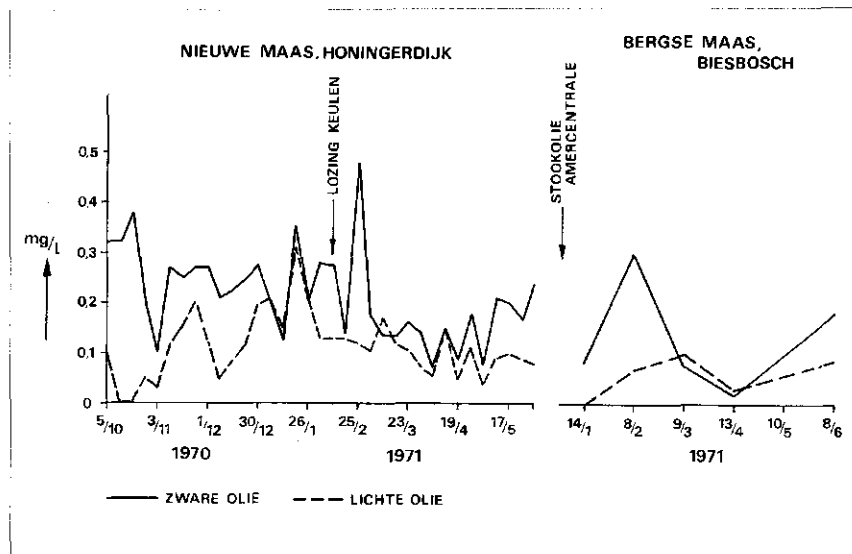
kolom	: 5% SE 30 op Chromosorb W, HMDS, 60-80 mesh, 1/8" x 6", RVS
temperatuur	: 5 min. op 75° C, geprogr. 6°/min, tot 300° C, 20 min. op 300° C
injectie	: 5 microliter
gasstroom	: 40 ml/min. stikstof

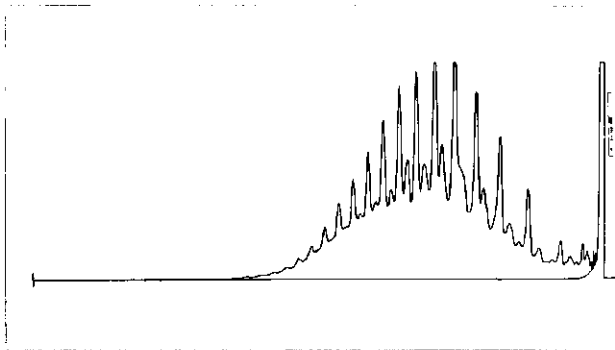
factor (10.000 x) redelijk gunstig: 0,01 mg/l. De lagerkokende oliefracties kunnen nog gevoeliger worden bepaald.

#### 8. De oliegehalten in de Rijn en de Maas

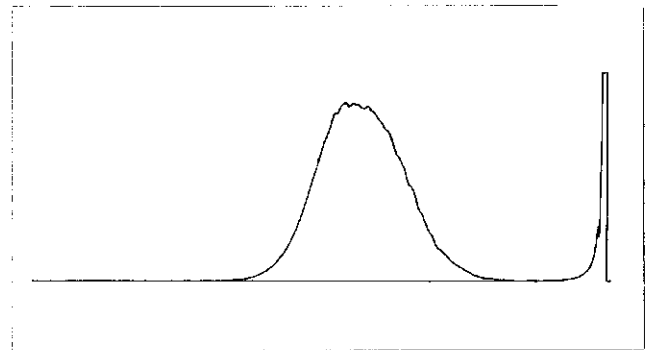
Enkele gaschromatogrammen van in de Rijn aangetroffen oliesoorten zijn in de afb. 6 t/m 9 weergegeven. Het totale oppervlak van pieken tot aan de basislijn werd planimetrisch bepaald en vergeleken met het oppervlak van olieoplossingen van bekende concentratie. De bepaling van de basislijn en van een ijkmonster werd bij elke serie metingen uitgevoerd, hetgeen noodzakelijk is, vanwege de variaties in de gevoeligheid van de detector en de gaschromatografische condities.

Afb. 10 - Het oliegehalte van de Nieuwe Maas en de Bergse Maas in de periode oktober 1970 tot juni 1971.

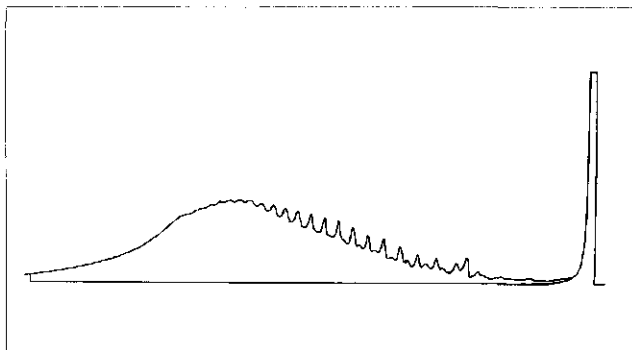




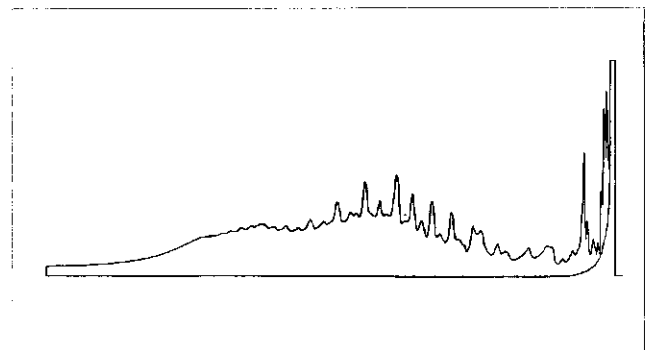
Afb. 6 - Gaschromatogram van huisbrandolie (lichte olie).



Afb. 7 - Gaschromatogram van lichte smeerolie (lichte olie).



Afb. 8 - Gaschromatogram van stookolie (zware olie).



Afb. 9 - Gaschromatogram van olie in de Nieuwe Maas van 18 januari 1971.

Tot 9 december 1970 werd olie bepaald met de uitvriestechiek als tussenfase. Daarna werd uitsluitend directe extractie met petroleum-ether toegepast. Daar het rendement van het uitvriezen slechts 40 % bedroeg ten opzichte van de directe extractie, werden alle gemeten waarden tot 8 december 1970 met een factor 2,5 vermenigvuldigd en aldus in afb. 10 weergegeven voor de periode oktober 1970 tot juni 1971.

Reeds voor die tijd zijn regelmatig olie-bepalingen van de Nieuwe Maas uitgevoerd in het Rotterdamse Waterleiding-laboratorium.

Hiervan is door een der auteurs reeds melding gemaakt [15]. De aldaar voorkomende oliegehalten zijn evenwel nog niet gecorrigeerd voor de verliezen tijdens het uitvriezen.

In de week van 9 tot 14 februari 1971 zijn dagelijks olie-bepalingen van de Nieuwe Maas uitgevoerd, als gevolg van een alarmerende oliemelding bij Keulen. Het snel ingetrokken alarm werd pas 2 weken later door een stookoliepiek gevolgd.

De gehalten van stookolie schommelden tussen 0,1 en 0,3 mg/l en van lichte smeerolie tussen 0,05 en 0,2 mg/l, het totaalgehalte derhalve van 0,15 tot 0,5 mg/l. Er kan gesproken worden van een vrij constante oliebelasting op de Nieuwe Maas. Bij een gemiddelde afvoer van 2000 m<sup>3</sup>/sec. van de Rijn, zou een dergelijke concentratie van olie neerkomen op 25.000 ton/jaar waarvan 5.000 ton/jaar op rekening van geloosde bilgeolie geschreven zou kunnen worden.

#### Literatuur

1. Zimmerman, W. *Pollution of water and soil by miscellaneous products*. IWSA-congress. Stockholm 1964.
2. Hellmann, H., Bruns, F. J. *Untersuchungen zur Kohlenwasserstofffracht des Rheins 1968/1969 und Ueberlegungen zu deren Herkunft*. D. Gewäss. Mittn. 14 (1970) 14, 13 (1969) 19.
3. Rübelt, Chr. *Differenzierung zwischen Mineralölprodukten und Kohlenwasserstoffen biogenen Ursprungs bei Mineralölschadensfällen*. Fortschritte in der Wasser- und Abwasseranalytik. Heft 231, 24 okt. 1969, 65-78.
4. Beynon, L. R., Kashnitz, R., Rijnders, G. W. A. *Methodes for the analysis of oil in water and soil*. Stichting Concawe. The Hague, 1968.
5. Holluta, J. *Geruchs- und Geschmackbeeinträchtigung des Trinkwassers. Ursachen und Bekämpfung*. GWf 101 (1960) 1018, 1070.
6. Sontheimer, H. *Rohöl und Trinkwasser, Veröffentlichungen der Abteilung des Lehrstuhls für Wasserchemie*. TH Karlsruhe, 1967.
7. Jahresversammlung des Bilgenentwässerungsverbands, Düsseldorf, Februar 1970.
8. Ladendorf, P. *Untersuchungen zur Methodik der quantitativen Bestimmung von Heizölen und flüssigen Treibstoffen in Wasser*. Dissertation. Aachen 1961.
9. Jeltès, R. *Verontreiniging van water door minerale olie; Bepaling van sporen olie met gaschromatografie*. H<sub>2</sub>O 2 (1969) 403.
10. Höll, K. *Wasser*, 4e Aufl. 1968.
11. *Hydrocarbon Analysis*, ASTM Committee D-2, Philadelphia 1965.
12. Arbeitskreis Wasser und Mineralöl, *Beurteilung und Behandlung von Mineralölnunfällen auf dem Lande im Hinblick auf den Gewässerschutz*. Bad Godesberg 1969.
13. Snoek, O. I., Bouma, J. J., Haaren, F. W. J. van. *De bepaling en identificatie van olie in water*. H<sub>2</sub>O 4 (1971) 227.
14. Meijers, A. P. *Concentreren met behulp van uitvriezen*. H<sub>2</sub>O 2 (1969) nr. 15.
15. Meijers, A. P. *Das Vorkommen von Oel im Rhein bei Rotterdam*, IAWR, 1e Arbeitstagung, Zürich 1970, p. 93-107.