

Verontreiniging van water door minerale olie; bepaling van sporen olie in water met gaschromatografie*)

1. Inleiding

Het onderzoek naar de verontreiniging van water door olie is in het instituut gestart i.v.m. de tegenwoordig toenemende kans op verontreiniging van oppervlakte- en grondwater, d.w.z. van grondstoffen voor drinkwater, met dit soort producten. Het onderzoek hierover, dat in de Afdeling Water en Bodem (WB) van het instituut is uitgevoerd [1 en 2], betref de migratie van oliehoudend water door zand en de besmetting van water, stromend door met olie verontreinigd zand.

Er wordt aangenomen, dat smaakbezwaren kunnen optreden vanaf 1 p.p.m. olie in water [3], doch ook lagere concentraties zijn genoemd [4]. Olie als zodanig verplaatst zich niet snel door de bodem en voor zover dit het geval is, slechts over een beperkte afstand. Het belangrijkste lijken momenteel i.v.m. smaakbezwaren de in water oplosbare en niet al te vluchtige componenten, dus de lagere aromaten ($C_6 - C_{10}$). Behalve smaakbezwaren van dergelijke stoffen valt nog hun giftigheid te vermelden. Een stof als benzeen bijvoorbeeld is nog aanzienlijk oplosbaar in water. Er is tamelijk veel literatuur over de oplosbaarheid van oliecomponenten in water [5 - 10].

De Groep Analytische Chemie (GAC) van het instituut diende voor het bovengenoemde onderzoek benodigde analysemethoden te verschaffen. In de literatuur werd niet veel gevonden over de bepaling van olie in water. Een verschillende malen beschreven instrumentele analysemethode is de infraroodspectrofotometrie (IR). In 1966, toen met dit onderzoek werd begonnen, was de geldende mening dat IR de methode was voor dit soort bepalingen. Bezwaren zijn echter, dat heel gemakkelijk systematische fouten optreden en dat calibrering moeilijk is. Bovendien is de gevoeligheid vaak onvoldoende en wordt geen scheiding in componenten verkregen [24]. Pas in de laatste jaren wordt gaschromatografie (GC) gebruikt [11 - 18]. De GC-publikaties handelen meestal over twee-fasensystemen van olie en water. Dit is niet moeilijk, want het gaat hier om betrekkelijk grote hoeveelheden gemakkelijk te isoleren olie; kwantitatieve bepaling is niet altijd uitvoerbaar, maar ook niet steeds nodig (heterogene monsters). Slechts een enkele publikatie behandelt de bepaling van olie in ware waterige oplossing. Dit is moeilijker, daar het om lagere gehalten gaat en de opgeloste olie t.o.v. het uitgangsprodukt een zeer afwijkende samenstelling heeft. Aan dit soort bepalingen moest aandacht worden geschonken.

De literatuur over GC-bepaling van olie (al of niet opgelost) in water kwam uit de hoek van de gezondheidstechniek [11, 15 en 18] en verder uit de aardolieresearch (i.v.m. opsporing van olievelden [17] en onderzoek naar het ontstaan van olievelden [16]).

Behalve ten aanzien van grondwater kunnen analysemethoden voor olie in water (GC, IR, massaspectrometrie, atoomabsorptie spectrometrie, dunnelaagchromatografie) ook van belang zijn voor analyse van olie in of op zoet oppervlaktewater, zeewater en stranden.

2. Benzine in water

Het eerste olieprodukt, dat als mogelijke waterverontreiniging werd onderzocht, was benzine. Die is nog tamelijk op-

losbaar in water, waardoor geen al te grote eisen aan de gevoeligheid van de analysemethode werden gesteld. Een nadeel vormde het grote percentage vluchtige bestanddelen: de grote mate van verdamping is storend bij de analyse. Daarom werd de fractie met een kookpunt lager dan $85^\circ C$ afgedestilleerd. In verband hiermee kan worden opgemerkt, dat verontreiniging van water met een vluchtig olieprodukt niet zo nadelig is als die met hoger kokende oliën; de olieconcentratie zal door verdamping snel teruglopen.

Allereerst is directe GC-bepaling van benzine in water geprobeerd. Dit ging niet gevoelig genoeg; bij concentraties lager dan ongeveer 100 mg per liter trad er veel „ruis” op, veroorzaakt door het water. Extractie van water gevolgd door GC-analyse van het verkregen extract bleek tenslotte wel bruikbaar [13], zie ook afb. 1. Nitrobenzeen was een geschikt extractiemiddel. De methode werd op zijn bruikbaarheid getest m.b.v. standaardoplossingen van koolwaterstoffen in water. Deze werden verkregen met de methode van Melpolder [19]; zie ook [6]. M.b.v. azijnzuur werden de koolwaterstoffen in water opgelost. Voor de GC-scheiding werd een polaire kolom gebruikt (polyethyleenglycol — PEG — 1500). Deze heeft de volgende voordelen:

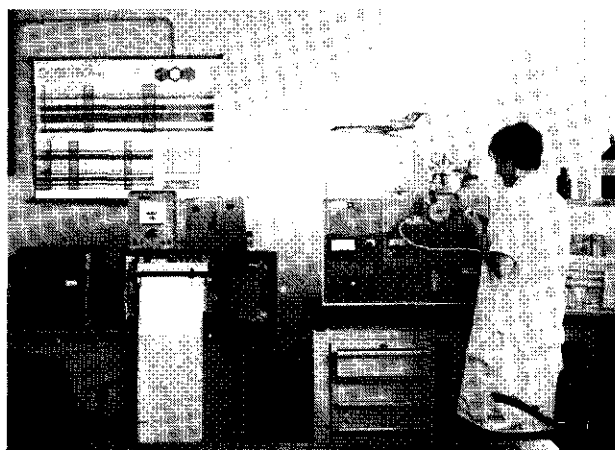
1. geeft voor benzine een groepscheiding van alifaten en aromaten;
2. de aromaten, de belangrijkste componenten in geval van oplossingen, worden ook onderling goed gescheiden. Dit geeft een „fingerprint” van het monster. De alifaten worden onderling slecht gescheiden, maar zijn bij ware oplossingen in de regel in mindere mate aanwezig dan aromaten;
3. de met de oplossingen verkregen chromatogrammen kunnen goed met die van de benzine zelf worden vergeleken. Met een apolaire kolom zou dit niet gelukken.

3. Hoger kokende oliën in water

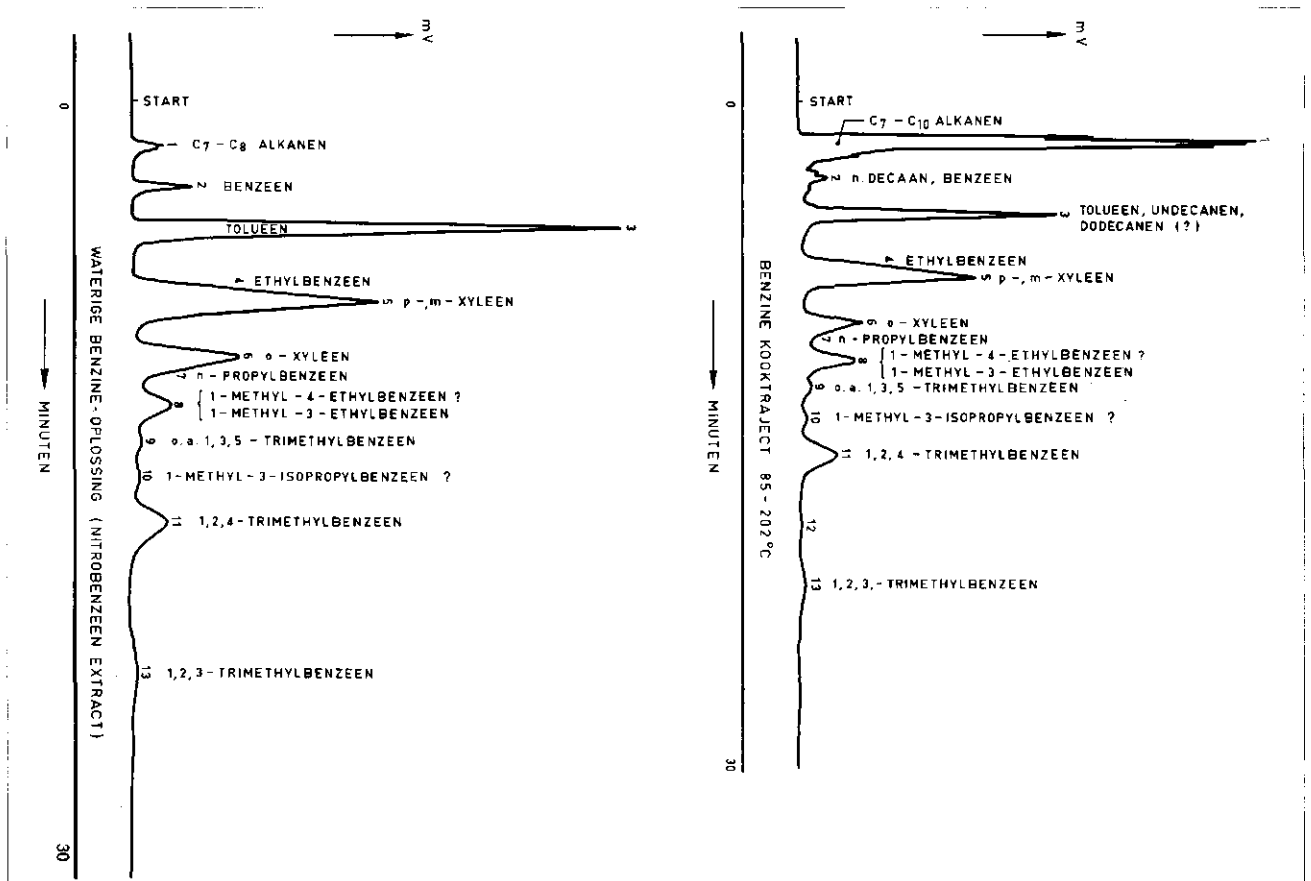
Als mogelijkheden voor de analyse van hoger kokende oliën in water zagen wij [26]:

- a. nitrobenzeenextractie gevolgd door isotherme GC als in [13];

De bij het onderzoek gebruikte gaschromatografische apparatuur.

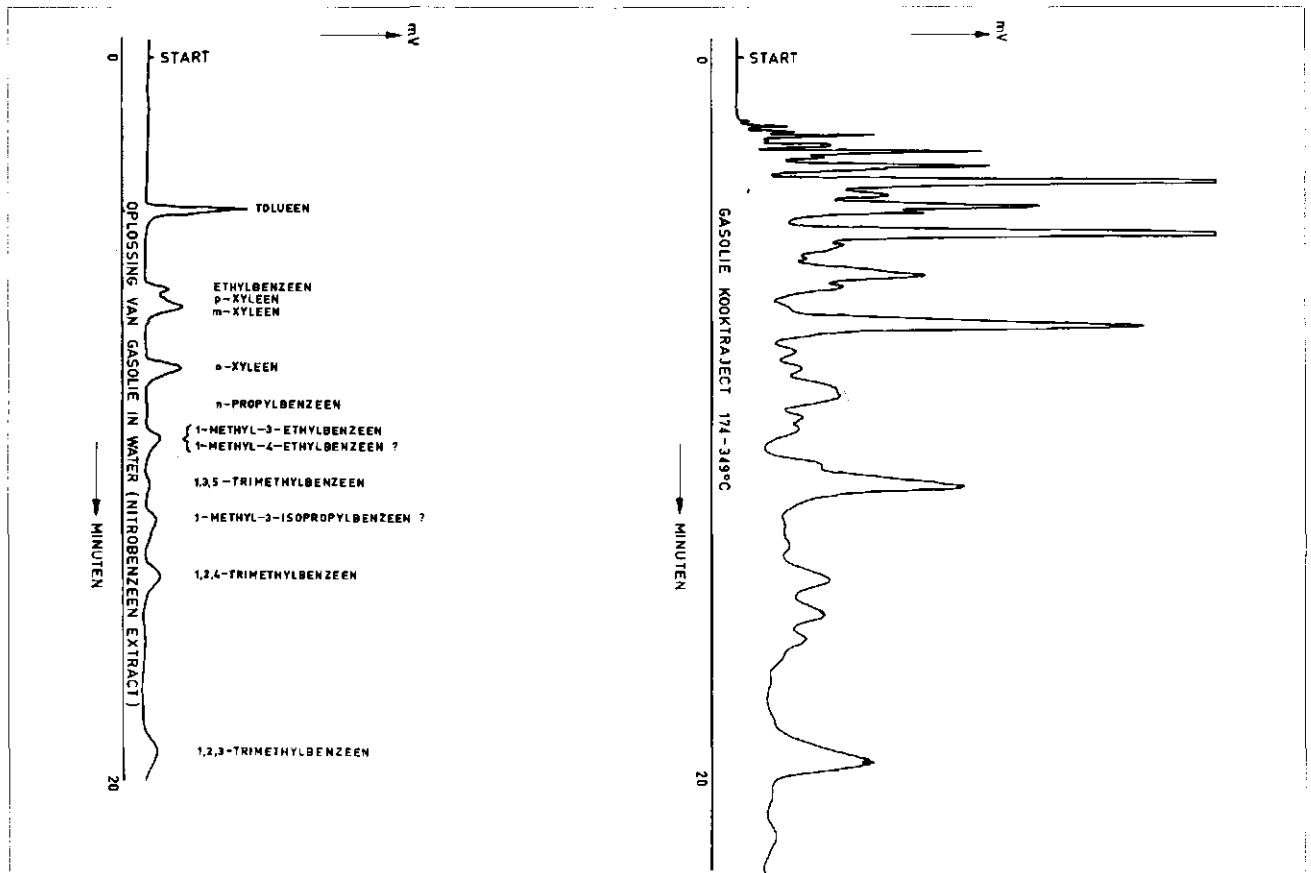


*) Publikatie nr. 326 van het Instituut voor Gezondheidstechniek TNO.



Afb. 1 - Chromatogrammen van benzine opgelost in water. Het selectief oplossen van aromatische koolwaterstoffen wordt hieruit zichtbaar.

Afb. 2 - Chromatogrammen van gasolie en gasolie opgelost in water. Van de vele componenten van gasolie gaat slechts een gering aantal in oplossing.



b. tetra-extractie gevolgd door geprogrammeerde temperatuur GC (PTGC) als in [18]. Hierbij moet worden aangegeven, dat in geval van sporenanalyse bij PTGC storingen kunnen optreden t.g.v. septum- en kolom-, „bleeding”.

Voor ware oplossingen zagen wij het meeste in de eerste mogelijkheid. Voor GC-scheiding is hiervoor PEG-1500 als stationaire fase gebruikt. Bij oplossingen gaat het weer om aromaten, gezien de hogere oplosbaarheden in water hiervan. De verkregen chromatogrammen vertonen kwalitatief overeenkomst met die van extracten van benzine in water. Kwantitatief zijn er echter verschillen. Het gaat hier namelijk vooral om C_9 en hogere aromaten; C_6 - C_8 -aromaten zijn niet of in mindere mate aanwezig. De hogere aromaten lossen veel slechter op dan de lagere. De gehalten die worden gevonden liggen dan ook veel lager dan bij het onder 2 besproken geval van benzine. Zie ook afb. 2.

Voor twee-fasensystemen is gebruik gemaakt van de tweede mogelijkheid (tetra-extractie). PTGC vormt dan niet zulk een bezwaar, want het gaat hierbij niet meer om sporenanalyse. Kwantitatieve analyse is vaak onnodig en/of onmogelijk (heterogene systemen). Concentreren van monsters door indampen is meestal onnodig. Watermonsters van 3 liter worden met 50 ml tetra geëxtraheerd. Zijn slechts kleine monsters beschikbaar, bv. van 100 ml, dan wordt met 25 tot 1 ml tetra geëxtraheerd, afhankelijk van de noodzakelijk gevaste mate van concentratie.

Eventueel nog optredende storing van de PTGC door septum „bleeding” kan worden tegengegaan door de injector uit te bouwen (koeling) en beter tegen hitte bestand zijnde septums te gebruiken.

4. Toepassingen

De uitgewerkte analysemethode bleek inderdaad goed bruikbaar bij het reeds in de inleiding genoemde onderzoek in de Afdeling Water en Bodem van ons instituut. De gevoeligheid wordt (voorzichtig) geschat op 0,01-0,1 mg olie/l water. Er werd een zowel kwalitatief („fingerprint”) als kwantitatief beeld verkregen van de verontreiniging van water door een laag- of een hoogkokend olieproduct (benzine of gasolie), aanwezig in zand [2]. Van gasolie bleek kwalitatief als kwantitatief veel minder in oplossing te gaan dan van benzine (maximaal 1-2 mg/l, tegenover 100 mg/l voor benzine). Vergelijk afb. 1 en 2.

De voor de bepaling van benzine in water ontwikkelde GC-bepaling kwam bij een praktijkgeval van pas. Door een treinramp was dicht bij een waterwingebied in Nederland benzine in de grond gedrongen. Met monsters grondwater uit dit gebied verkregen wij chromatogrammen die inderdaad op benzine wezen; kwantitatieve gegevens, ook over de migratie van de olie in de bodem, konden worden verzameld [20].

5. Conclusies

De uitgevoerde werkzaamheden en de resultaten geven aanleiding tot de volgende conclusies.

1. Met tamelijk eenvoudige GC-methoden kan zowel identificatie (tot op zekere hoogte) als kwantitatieve bepaling van olie (met een kooktraject lager dan 300° C, dus de „beter” in water oplosbare soorten) in water worden uitgevoerd. Het maken van onderscheid bv. tussen benzine en gasolie in water is mogelijk gebleken. Bij totale afwezigheid van aromaten in een olieproduct geldt het bovenstaande niet. Een dergelijke olie is, zo die mocht voorkomen, echter veel minder gevaarlijk (minder oplosbaar, geen giftige stoffen als benzeen).
2. De schadelijkste componenten uit olieproducten die oppervlakte- en grondwater (en daarmee de grondstof voor drinkwater) kunnen verontreinigen, lijken wel de lagere aromaten te zijn (redelijk oplosbaar in water), dit vanwege smaakbezwaren die zij het water kunnen geven en hun giftigheid. Hoewel ook fenolen, stikstof- en zwavelverbindingen,

die in olie kunnen voorkomen, in dit verband een rol kunnen spelen. Er kunnen dus nog andere „smaakbedervers” dan aromaten, en ook afkomstig van olie, in water aanwezig zijn (en wel in veel lagere concentraties), die met onze methode niet te bepalen zijn. Verder onderzoek zou moeten uitwijzen of met een methode als de onze toch een indirecte indicatie te vinden is van andere smaakbedervers. Uit het aantonen van een bepaalde olie zou namelijk de mogelijke aanwezigheid van begeleidende smaakbedervers kunnen worden afgeleid.

6. Onderwerpen voor eventueel toekomstig onderzoek

Voor de toekomst lijken ons de volgende onderzoeken van belang.

- A. Onderzoek met GC (en mogelijk andere technieken) naar smaakbedervers, aromaten en eventueel andere stoffen, afkomstig van olie en aanwezig in water.
- B. Onderzoek van olieresiduen op zee en strand. Hieraan is nog weinig gedaan in Nederland. Een zeer bescheiden onderzoekje zij hier aangeduid. Een experiment in ons instituut, waarbij biodegradatie van olie in water werd onderzocht, is door de Groep Analytische Chemie gevolgd met zowel GC als IR. Met beide methoden kon duidelijk een selectief verdwijnen van normale (onvervaste) alkanen worden geconstateerd, zoals ook bij detergenten optreedt [25].
- C. Verder valt ook te denken aan identificatie van olie-verontreinigingen, zulks zowel in verband met de eliminatie van de verontreiniging als ten behoeve van het opsporen van de vervuiler. Hierbij kan behalve van GC (bepaling van de n-alkanen van de hoogkokende fractie, het olieresidu) echter ook gebruik worden gemaakt van atoomabsorptiespectrometrie (bepaling van sporen vanadium en nikkel in olieresiduen) en IR [21 - 23].

Dankbetuiging

Voor het kritisch doornemen van het manuscript wil ik de heren ir. G. Bergshoeff, dr. ir. D. W. Scholte Ubung en ir. J. A. Somers mijn dank betuigen.

Literatuur

1. Somers, J. A., *Verontreiniging van de bodem en het grondwater door minerale oliën*. TNO-nieuws 21 (1966), p. 246.
2. Somers, J. A., *Laboratorium tussen theorie en praktijk III*. Symposium Bescherming van grondwater tegen olieverontreiniging. H₂O 1 (1968), p. 409.
3. Zimmermann, W., *Pollution of water and soil by miscellaneous petroleum products*. General Report No. 2. International Water Supply congress and exhibition, Stockholm 1964. International Water Supply Ass. London 1964.
4. Hoiluta, J., *Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Trinkwassers*. Ursachen und Bekämpfung. Das Gas- und Wasserfach 101 (1960), p. 1018 en 1070.
5. Bohon, R. L., en Claussen, W. F., *The solubility of aromatic hydrocarbons in water*. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), p. 1571.
6. Eilers, H., *Minerale olie in drinkwater*. Water, Bodem, Lucht 50 (1960), p. 58.
7. Franks, F., *Solute-water interactions and the solubility behaviour of long-chain paraffin hydrocarbons*. Nature 210 (1966), p. 87.
8. Ladendorf, P., *Untersuchungen zur Methodik der quantitativen Bestimmung von Heizölen und Flüssigen Treibstoffen in Wasser*. Dissertation, Technische Hochschule, Aachen 1961, p. 15.
9. McAuliffe, C., *Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cyclo-olefin and aromatic hydrocarbons*. Paper publ. before the Div. of Petroleum Chemists, ACS Chicago Meeting, 1964.
10. Nelson, H. D., *Some applications of gas chromatography in non-organic Chemistry*. Dissertation, Rijksuniversiteit Utrecht, 1967, p. 56.
11. Adams, I. M., *Oil in effluents*. Process Biochem. 1967, p. 33.
12. Ellerker, R., Dee, H. J., Lax, F. G. J. en Sargens, D. A., *Application of chromatography in the examination of sewage*,

- sewage sludge and sewage irrigated land*, Wat. Poll. Control 1968, p. 542.
13. Jeltès, R. en Veldink, R., *The gaschromatographic determination of petrol in water*. J. Chromatog. 27 (1967), p. 242. OECD Water Pollution. *Analysis of hydrocarbons*. Final report by Sub-Group No. 2 of the Group of Experts to study methods of determining the composition and condition of the water streams. Paris 1967, p. 7.
 14. Maehler, C. Z. en Greenberg, A. E., *Identification of petroleum in estuarine waters*. J. of the Sanitary Eng. Div. 95 (1968), p. 969.
 15. Sugar, J. W. en Conway, R. A., *Gas-liquid chromatographic techniques for petrochemical wastewater analysis*, J. Wat. Poll. Contr. Fed. 40 (1968), p. 1622.
 16. Peake, E. en Hodgson, G. W., *Exploratory investigations on the accomodation of C₂₀ - C₃₃ n-alkanes in distilled water and occurrence in natural water systems*. The Journal of the Am. Oil Chemists Soc. 43 (1966), p. 215.
 17. Zarella, W. M., Mousseau, R. J., Coggeshall, N. D., Norris, M. S. en Schrayner, G. J., *Analysis and significance of hydrocarbons in subsurface brines*, Geochimica et Cosmochimica Acta 31 (1967), p. 1155.
 18. 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.
 19. Melpolder, F. W., Warfield, C. W. en Headington, C. E., *Mass spectrometer determination of volatile contaminants in water*. Anal. Chem. 25 (1953), p. 1453.
 20. Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening, Verslag 1967.
 21. Brunnock, J. V., Duckworth, D. F. en Stephens, G. G., *Analysis of beach pollutants*. Scientific Aspects of pollution of the sea by oil. Proceedings of a symposium held on 2 Oct. 1968. The Institute of Petroleum, London 1968, p. 12.
 22. Ramsdale, S. J. en Wilkinson, R. E., *Identification of petroleum sources of beach pollution by gas-liquid chromatography*, Idem, p. 28.
 23. Kawahara, F. K., *Identification and differentiation of heavy residual oil and asphalt pollutants in surface waters by comparative ratios of infrared absorbances*. Env. Sci. and Techn. 3 (1969), p. 150.
 24. Scholten, M. A. en Bergshoeff, G., *De infrarood-spectrofotometrische bepaling van benzine in water*. Werkrapport H 43 van het IG-TNO.
 25. Jeltès, R., Den Tonkelaar, W. A. M. en Bikker, M. A., *De toepassing van gaschromatografie en infraroodspectrofotometrie voor een onderzoek van biodegradatie van olie in water*. Werkrapport H 107 van het IG-TNO.
 26. Jeltès, R., *Gas chromatographic determination of mineral oil in water*. Wordt gepubliceerd.