

METING VAN CHEMISCHE VERONTREINIGING IN WATER EN BODEM
GEILLUSTREERD AAN OLIE

Door: Drs. R. Jeltjes, Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek TNO

Samenvatting

Voor het verzamelen van gegevens over aard, kwantiteit en herkomst van chemische verontreiniging in water en bodem kunnen diverse meetmethoden worden ingezet. Dit geldt zowel voor continue bewaking als bij incidentele ongevallen en lozingen.

Eén en ander zal aan de hand van olieverontreiniging worden toegelicht.

Inleiding

De meting van water- en bodemverontreiniging wordt hier behandeld aan de hand van het voorbeeld olieverontreiniging. Olie is om verschillende redenen een interessant modelverontreiniging. Het is (nog steeds) een kwantitatief gezien belangrijk produkt in onze maatschappij en daardoor dito verontreiniger. Verder zijn olie en zijn derivaten samengesteld uit een groot aantal componenten van diverse aard, welke velerlei effecten op het milieu kunnen hebben. Er zijn verder diverse interessante toepassingsvoorbeelden te geven van de mogelijkheden van de moderne, veelal instrumentele, analysetechnieken met betrekking tot olieverontreiniging.

Methodieken, analoog aan die hieronder beschreven, worden ook ten behoeve van onderzoek van andere verontreinigingen toegepast. Dit geldt in sterke mate voor verontreinigingen van organisch chemische aard.

Aan de metingen van anorganische verontreinigingen wordt in enkele van de voorgaande hoofdstukken aandacht geschonken (Hfdst. 15 en 17).

Achtereenvolgens zullen hier worden behandeld: effecten, bronnen en oorzaken van verontreiniging, meettechnische aspecten en toepassingen van meetmethoden.

Effekten van organische verontreinigingen (o.a. olie) in het milieu

Meting van organische verontreinigingen, zoals olie, kan gewenst zijn vanwege de mogelijke ongewenste (schadelijke en hinderlijke) effecten op het milieu (tabel 1).

Tabel 1. Mogelijke schadelijke en hinderlijke effecten van olie en andere organische verontreinigingen op het milieu

Oppervlaktewater	- Storing van de zelfreiniging; stankoverlast.
Grondwater	- Ongunstige invloed op drinkwaterbereiding (reuk, smaak, kleur).
Bodem	- Verontreiniging grondwater; invloed toxische stoffen op gewas en micro-organismen.
Bodem in steden	- Brand- en ontploffingsgevaar; stankhinder.
Opgespoten bagger	- Stank; andere effecten?
Drink- en sproeiwater	- Reuk- en smaakafwijkingen; toxische componenten.
Afvalwater	- Storing van de zuivering.
Natuur, landschap	- Bevuiling (onestetisch).
Fauna en Flora	- Invloed toxische frakties.
Visserij	- Bevuiling netten; smaakafwijkingen vangst; invloed toxische frakties op vis en/of voedsel van de vis; zuurstofverbruik.
Recreatie (stranden, zwemwater)	- Vervuiling strand/water; bevuiling mens (o.a. toxische stoffen aan de huid).
Kaden, sluisen, schepen, scheepswerven	- Bevuiling (reinigingskosten).

Bronnen en oorzaken van olieverontreiniging

Zonder minerale olie(producten) en alle mogelijke andere chemische producten is onze huidige maatschappij vrijwel ondenkbaar. Olie b.v. wordt in miljoenen tonnen gewonnen, vervoerd, geraffineerd en verbruikt. Hierbij zijn procentueel gezien geringe verliezen onvermijdelijk. Schattingen lopen van 0,1 - 0,5%. Dit is "ruim voldoende" voor het optreden van gevallen van ernstige vervuiling. Tabel 2 geeft een overzicht van de voornaamste bronnen en oorzaken voor wat betreft olieverontreiniging.

Tabel 2. Bronnen en oorzaken van olieverontreiniging

Winning	- Ongelukken, morsen
Havens	- Ongelukken, lekkages
Raffinaderijen	- Afvalwater, lekkages
Schepen (o.a. tankers)	- Aanvaringen, lozingen, morsen, lekkages schoonmaak, vergaan
Pijpleidingen	- Breuk, lekkages
Tankauto's, - treinen	- Ongevallen, lekkages
Tanks	- Doorroesten, overvullen, scheuren
Industrieel afvalwater	- Lekkages; onvoldoende zuivering
Afvalolie	- Lozingen, dumpen

Chemische samenstelling van olie en andere complexe chemische stoffen en producten.

Ten behoeve van het chemisch onderzoek van complexe chemische verontreinigingen is kennis omtrent de samenstelling daarvan onontbeerlijk. Wanneer van een bepaald complex chemisch produkt de aanwezigheid in water en bodem wordt verondersteld of bekend is, dan wordt bij de keuze van de te gebruiken analysemethodiek hiermee rekening gehouden. Verder is met name i.v.m. de mogelijke ongunstige effecten kennis van de bestanddelen van complexe stoffen gewenst.

Olie bestaat in hoofdzaak uit een groot aantal koolwaterstoffen, zowel schadelijk als onschadelijk, maar ook andere verbindingen komen er in voor waaronder ook toxische en hinderlijke stoffen. In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van bestanddelen en additieven van oliën (1,2).

In tabel 4 wordt de samenstelling van ons aardgas gegeven (36). Ook andere chemische stoffen of frakties die in het milieu kunnen geraken kunnen een meer of minder complexe samenstelling hebben. Men kan hierbij denken aan polychloorbifenylen (PCB's), polynucleaire aromaten, oplosmiddelen, vette oliën, pesticiden en hun omzettingsprodukten en/of oplosmiddelen enz.

Tabel 3. Chemische samenstelling van olie (produkten).

Koolwaterstoffen	Thiofenolen	} lage geurdrempel
Alifatische	Mercaptanen	
Cyclisch alifatische	Sulfonzuren	} agressief
Aromaten (lagere; polycyclische)	Zwavelzuur	
	Cyaniden	} toxisch
	Loodverbindingen	
Nafteenzuren (emulgerend)		
Fenolen (toxisch, lage smaakdrempel)		

Tabel 4. Samenstelling Nederlands aardgas (in vol. %).

Methaan	- 81,3
Ethaan	- 2,74
Propaan	- 0,39
Butanen	- 0,14
Pentanen	- 0,04
Hexanen	- 0,02
Benzeen	- 0,01
Heptanen en zwaarder	- 0,02
Stikstof	- 14,40
Kooldioxide	- 0,88
Zuurstof	- 0,01
Helium	- 0,05

Meting van olie in water en bodem.

Voor de isolering en concentrering van olie uit water zijn diverse methodieken mogelijk. Tot nog toe wordt hiervoor echter in de meeste gevallen extractie geprefereerd. Dit geldt trouwens tot op zekere hoogte voor de meeste andere organisch chemische verontreinigingen.

Ook voor de meeste bodemverontreinigingen wordt voor de isolering en concentrering als regel gebruik gemaakt van extractietechnieken. Voor een bodemverontreiniging als aardgas dienen technieken als voor de luchtanalyse te worden gebruikt. Zie bijvoorbeeld (37).

Voor het meten van olieverontreiniging richt men zich veelal op de koolwaterstoffractie of op bepaalde koolwaterstof-subfracties. Soms worden andere fracties gemeten, bv. in geval van interesse in bepaalde toxische componenten of voor bepaling van de herkomst. Hiervoor dienen dan geschikte specifieke methoden te worden ingezet.

Voor andere complexe chemische stoffen geldt een ongeveer analoge beschouwing.

De complexe samenstelling van olie kan door de analiticus worden benut voor "fingerprinting". Diverse meetmethoden leveren n.l. karakteristieke spektra van oliën, die gebruikt kunnen worden om de herkomst van olie-verontreiniging te bepalen en zo dus de dader van de vervuiling vast te stellen.

Ook voor andere complexe chemische verontreinigingen kunnen "fingerprinting" - technieken in dergelijke gevallen van nut zijn.

Over de bepaling van de herkomst van olieverontreiniging is door Duckworth (B.P.) terecht opgemerkt (3) :

"Any improvement in the speed, frequency and certainty of source identification will assist the detection and stoppage of accidental leakage, deter deliberate offenders and facilitate enforcement of punitive legislation".

Ter vergemakkelijking van de bepaling van de herkomst van olieverontreiniging is er onderzoek gedaan naar de mogelijkheden van het merken van partijen oliën met bepaalde verbindingen of materialen, "active tagging" (4,5). Economische overwegingen maken toepassing echter niet mogelijk, verder geven relatief eenvoudige analyse-technieken, enig detective werk en wat "boerenverstand" in dergelijke gevallen vaak toch al voldoende informatie.

De meetmethoden kunnen worden verdeeld in handmethoden en automatische methoden. Met de handmethoden kan in incidentele gevallen van de olievervuiling aard, herkomst en hoeveelheid of concentratie worden bepaald. Automatische methoden, waarbij dus continu werkende meet-instrumenten ("monitors") worden gebruikt, kunnen worden toegepast voor bewaking van de kwaliteit van afvalwater-en oppervlaktewaterstromen. Bepaalde methoden uit de eerste categorie kunnen hiervoor geschikt worden gemaakt.

In de tabellen 5 en 6 wordt een overzicht gegeven van diverse beschikbare methoden.

Tabel 5 Niet-automatische meetmethoden voor olie in water en bodem.

<u>Method</u>	<u>Opbrengst</u>	<u>Opmerkingen</u>	<u>Lit.</u>
1 Gaschromatografie (GC) + Vlamdetectie (FID)	kwalitatieve) kwantitatieve) herkomst) "fingerprintings" kooktraject n-alkanen	Voor macro-en micro- verontreiniging. Niet vens voor teerachtige frac- ties met te lage damp- spanning	(6)-(14), (17)(33) (35)
2 GC+Vlamfotometrie (F.P.D.)	Kwalitatieve gege- vens "Fingerprintings"	kostbare detector Voor macro-verontr.	(9),(15)
3 GC+"Electron Capture Detection" (EGD)	Kwalitatieve gege- vens "Fingerprintings"	Bewerkelijk Voor macro-verontr.	(16)
4 Dunne laag chromato- grafie (DLC)	(Semi-)kwantitatieve gegevens Kwalitatieve gege- vens	Voor macro-en micro- verontr. Eenvoudig, goedkoop	(17) (18)
5 Vloeistofchromatografie	Kwalitatieve en kwantitatieve gege- vens	Voor macro- verontr. Isolering fracties	(19)
6 Was-gehalte en smelt- punt* (gravimetrie)	Kwalitatieve gege- vens	Voor macroverontr.	(6),(7)
7 Asfaltene (gravimetrie)	Kwalitatieve gege- vens	Voor macroverontr.	(6),(7) I.P.143/47
8 Zwavelgehalte verbranden + titr. Röntgenfluorescentie	Kwalitatieve gege- vens	Voor macroverontr.	ASTM, D1551-68
9 Metalen (sporen) Atoomabsorptiespectro- scopie (AAS) Emissiespectroscopie Röntgenfluorescentie Neutronenactivering	Kwalitatieve gege- vens. Herkomst gege- vens "Fingerprintings"	Voor macroverontr. Voor ruwe oliën (Ni, V) Voor producten (additieven)	(6),(7) (20),(21) (23),(29)
10 Infraroodspectrometrie (IR)	Kwantitatieve en kwa- litatieve gegevens	Voor macro- en micro- verontr.	(11),(17) (22),(23)
11 Fluorimetrie en Ultra- violetspectrometrie	Kwalitatieve en kwan- titatieve gegevens (aromaten)	macroverontr. Beperkt bruikbaar (alleen aromaten)	(24),(25) (26),(27) (23),(29)
12 Indicatorpapier Machery & Nagel	(Semi-) kwantitaieve gegevens	Gevoeligheid ≥ 10 ppm	

<u>Methode</u>	<u>Opbrengst</u>	<u>Opmerkingen</u>	<u>Lit.</u>
13 "Airborne Multispectral Sensor System" Meting gereflecteerde en geëmitteerde energie	Semi-kwantitatieve gegevens	Op afstand bruikbaar. Voor olie op water	(31)
14 Fotografie	Semi-kwantitatieve gegevens	Op afstand bruikbaar. Voor olie op water	
15 Radar	Semi-kwantitatieve gegevens	Op afstand bruikbaar. Voor olie op water	
16 "Laser-Excited Raman Spectroscopy"	Detectie, semi-kwantitatieve gegevens	Op afstand bruikbaar. Voor olie op water.	(30)

Tabel 6 Automatische meetmethoden voor olie in water.

<u>Monitor/Methode</u>	<u>Opmerkingen</u>	<u>Lit</u>
I Allg.Ind.Kommerz.München <u>U.V.-monitors (II,III)</u>	Bij aanwezigheid van olie zwelt een blokje plastic (alarm) Meting aromaat-fractie	(27)
II Type Teledyne	Gevoeligheid ≥ 1 ppm	(32)
III Type C.-E.Natco D.O.W. (Dispersed oil in water)	Meetbereik 0 - 150 ppm	(32)
IV Hallikainen oil-on-water Detector Model 1479 (Reflectiemethode)	Bij aanwezigheid van olie op wateroppervlak toename reflectie	(32) zie ook (34)
V Pollution Measurements Inc. Elektrochem. Methode (Oil-in-water detector and monitoring system)	Toename weerstand bij toename oliegehalte Gevoeligheid $\geq 0,5\%$ Voor afvalwater	(32)
VI I.P.M.-Blommers Vlamdetectie-methode	Monster water filtr.; met N ₂ doorblazen; C ₁ -C ₁₅ koolwater- stoffen meten. Gevoeligheid ≥ 0.1 ppb Voor processtroom. Calibrering complex.	Vert. Blommers Den Haug.

<u>Monitor/Methode</u>	<u>Opmerkingen</u>	<u>Lit.</u>
VII Yanagimoto oil-analyzer NDIR	Extractie met tetra; Meting tussen 3,4 - 3,5 . Bereiken: 0-20/0-50 ppm	Vert. Wetzlar A'dam
<u>Fluorescentie-monitors</u> (VIII, IX)		
VIII Fluorescentiemeter Sigris	Voor doorstromend water Gevoeligheid v.a. 0,5 ppm	(27)
IX Int. Comb. Products	Voor bewaking condensaat stoomketels, volle schaal 10 ppm	(27)
X Seres, Spectrofotometrie zichtbaar licht	Continue tetra extractie Bruikbaar als water gekleurde olie bevat	(27)

Waardering meetmethoden

Voor het isoleren en concentreren van olie- en vele andere organische verontreinigingen uit water en bodem, prefereren wij extractiemethoden. Op grond van ervaring binnen TNO en elders geven wij voor kwalitatief onderzoek van olieverontreiniging de voorkeur aan gaschromatografie, de bepaling van sporenelementen (metalen), en in mindere mate IR-analyse. Voor kwantitatief onderzoek naar olieverontreiniging aan IR-analyse. Over automatische meetmethoden geven wij nog geen waarde-oordeel, dit gebied is nog in ontwikkeling.

Toepassingen

Hieronder wordt een aantal belangrijke categorieën toepassingsmogelijkheden gegeven. Deze gegevens dienen slechts als voorbeelden van de mogelijkheden op dit gebied. Voor andere organisch chemische verontreinigingen, met name de samengestelde, zijn er overeenkomstige mogelijkheden. De nummers tussen haakjes verwijzen naar methoden/monitors uit tabel 5 en 6.

1. Vergelijkend onderzoek van olie uit het milieu en olie van verdachte bronnen i.v.m. schadekwesities, aansprakelijkheid, e.d. (1-3, 5-11).
2. Kwalitatief onderzoek van olieverontreiniging (1, 4-11).
i.v.m. vragen, als herkomst en mogelijke effecten.
3. Kwantitatieve meting. Kan gewenst zijn i.v.m. de bewaking van waterwingebieden; i.v.m. te nemen maatregelen (1, 4, 10, 11).

- 4 Meting van de eliminatie van olie uit grond of bodem door verbranden, afpompen of anderszins (1,4,10).
- 5 Onderzoek efficiëntie olie-separatoren (1,4,10).
- 6 "Monitoring" van olie in afvalwaterstromen, riolen, oppervlaktewater (1-X).
- 7 Meting van schadelijke fracties in grond- en oppervlaktewater, in biologische monsters (1,4,9,11).

Li teratur

- (1) Marcinowski, H.J., H_2O 3 (1970) 576
- (2) Jones, H.R., "Environmental Control in the Organic and Petrochemical Industries", p.44, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. USA, 1971.
- (3) Duckworth, D.F. in "Water Pollution by Oil" Ed. P. Hepple, The Institute of Petroleum, London 1971.
- (4) Oil Tagging System Study, by Melpar for the Fed. Wat. Poll. Control Adm., Dept. of the Interior 1970.
- (5) Mitchell, B.L., Simmonds P.G. en Shair F.H., Env. Sci. & Techn. 7 (1973) 121.
- (6) Anon., J. Inst. Petroleum 56 (1970) 107
- (7) Brunnock J.V., Dutckworth D.F. en Stephens G.G., in: Scientific Aspects of pollution of the sea by Oil, Proc. of a Symp. held on 2 Oct. 1968. Ed.: P. Hepple, The Institute of Petroleum, London 1968
- (8) Ramsdale, S.J. en Wilkinson, R.E. in: Scientific Aspects of pollution of the sea by Oil.
- (9) Adlard E.R., Creaser L.F. en Matthews P.H.D., Analyt. Chem. 49 (1972) 64
- (10) Cole R.D., Nature 233 (1971) 546
- (11) Kawahara F.K., Laboratory guide for the identification of petroleum products, U.S. Dept. of the Interior (1969)
- (12) Freegarde M., Hatchard C.G. en Parker C.A., Laboratory Practice 20 (1971) 35
- (13) Bober H., Beckman Appl. Report 1763 (1968)
- (14) Marquart J.R., Dellow G.B. en Freitas E.R., Analyt. Chem. 40 (1968) 1633
- (15) Adlard E.R. en Matthews P.H.D., Nature 233 (1971) 83

- (16) Kawahara F.K., *J. Chrom. Sci.* 10 (1972) 629
- (17) Anon., *Methods for the Analysis of oil in water and soil*, Stichting Concawe, Den Haag 1972.
- (18) Matthews P.J., *J. Appl. Chem.* 20 (1970) 87
- (19) Done, J.N., Reid W.K., *Sep. Sci.* 5 (1970) 825
- (20) Guinn V.P., Bryan, D.E. en Lukens H.R., *Symp. on Nucl. Techn. in Env. Poll. Salzburg (1970)*, IAEA/Wenen 1971, P. 347
- (21) Bryan D.E., *Development of nuclear analytical techniques for oil slick identification (phase 1)*. Gulf General Atomic Inc., San Diego, Cal. nr. GA-9889 (1970).
- (22) Matson J.S., *Analyt. Chem.* 43 (1971) 1872
- (23) Kawahara F.K. *Envir. Sci & Techn.* 3 (1969) 150
- (24) Thruston A.D. en Knight R.W., *Envir. Sci. & Techn.* 5 (1971) 64
- (25) Levy E.M. *Water Research* 6 (1972) 57
- (26) Freegarde M., Hatchard C.G. en Parker C.A., *Lab. Practice* 20 (1971) 35
- (27) Snoek O.I., Bouma J.J. en van Haren F.W.J., *H₂O* 4 (1971) 227
- (28) Bauer, K. Driescher H., *Fortschr. der Wasserchemie und Grenzgebiete* (1968) 31
- (29) Zitko V en Carson W.V., *The characterization of petroleum oils and their determination in the aquatic environment*, Tech, Report no.217 Fisheries Research Board of Canada. St. Andrews NB (1970)
- (30) Ahmadjian M. en Brown C.W., *Env. Sci. & Techn.* 7 (1973) 452
- (31) Wezernak C.T. en Polcyn F.C. in: "*Instrumental Analysis for Water Pollution Control*", Ed. K.H. Mancy, Ann Arbor Sci. publ. Inc, 1972 p. 165 e.v.
- (32) Anon. *Pollution Analyzing and Monitoring Instruments*. 1972 Noyes Data Corp. Park Ridge, N.J. USA 1972
- (33) Jeltjes R., *Water Research* 3 (1969) 931
- (34) Goolsby, A.D., *Env. Sci. & Techn.* 5 (1971) 356
- (35) Blumer M., Souza G. en Sass J. *Marine Biology* 5 (1970) 195
- (36) *Chemie en Techniek* 257 (1972) 388.
- (37) Jeltjes R. en Burghardt E., *Atmosph. Environment.* 6 (1972) 793-805.