

RIJKSINSTITUUT VOOR
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr.771402 019

Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie
Ontwikkelingsonderzoek.

M.H. Broekman, G.A. Rood, E.G. van der Velde,
A.J. Orbons*, W. van Gils*

mei 1996

Aan dit rapport werkten verder mee: P.G.M. de Wilde, P. Masereeuw

* IWACO B.V., Rotterdam

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem in het kader van projectnr.771402

This investigation has been performed in order and for the account of the Directorate-General for Environmental Protection, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment within the framework of project 771402

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,
tel.030-274911, fax 030-2742971

VERZENDLIJST

- 1-6 Directie Bodem, Directoraat-Generaal Milieubeheer
- 7 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.ir. B.C.J. Zoeteman
- 8 Mr. A.B. Holtkamp, Directie Bodem
- 9 Mr.drs. L.J.J. Gravesteijn, Directie Bodem
- 10 Drs. A.J.C.W.M. de Kort, Directie Afvalstoffen
- 11 Ir. R.T. Eikelboom, Directie Bodem
- 12-25 Normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
- 26-35 Taakgroep Voorschriften
- 36 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 37 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 38 Ir. F. Langeweg
- 39 Drs. L.H.M. Kohsiek
- 40 Dr. Th.G. Aalbers
- 41 Dr. P van Zoonen
- 42 Dr. H.A. van't Klooster
- 43 Dr.ir. C. Zevenbergen, IWACO B.V.
- 44-50 Auteurs en medewerkers
- 51 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 52 Bureau Rapportenregistratie
- 53-54 Bibliotheek RIVM
- 55-75 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
LIJST VAN AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN	4
ABSTRACT	5
SAMENVATTING	6
1. INLEIDING	8
1.1. Opzet van het project 'Uitloging van organische componenten'	8
1.2. Uitloogonderzoek voor PAK	10
1.3. Ontwikkelingsonderzoek minerale olie - leeswijzer deelrapporten	10
2. DEELRAPPORT 1	15
Onderzoek naar extractie van minerale olie middels solid phase extractie (SPE) en onderzoek naar verliezen van minerale olie in eluaten ten gevolge van adsorptie, vervluchtiging en afbraak	
3. DEELRAPPORT 2	51
Ontwikkelingsonderzoek naar methoden voor de afscheiding van deeltjes groter dan 0.45 μm uit minerale olie bevattende eluaten	
4. DEELRAPPORT 3	95
Onderzoek naar de kolom- en cascadeproef voor diverse met minerale olie verontreinigde materialen	
LITERATUUR	156

LIJST VAN AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN

BTEX	Benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylene
Demi-water	Gedemineraliseerd water
Eluaat	Uitloogvloeistof
EOX	Niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogenenverbindingen, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.
GC	Gaschromatografie
LLE	Liquid-Liquid extraction
NEN	Nederlandse norm
OCB	Organochloorbestrijdingsmiddelen
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenylen; voor het onderscheid tussen de 209 PCB wordt de zogenaamde IUPAC-nummering gehanteerd.
PCTFE	Polychloortrifluorethyleen (ook wel KEL-F genoemd)
PTFE	Polytetrafluorethyleen
Recovery	Terugvindingspercentage
SPE	Solid phase extraction
TSP	Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
VPR	Voorlopige praktijk richtlijnen

ABSTRACT

Within the framework of the Terms of Reference Plan for normalization commission 390 11 on 'Leaching characteristics of building and waste materials', a set of leaching tests for various organic compounds has to be developed.

This document contains results of investigations performed for the development of leaching tests for mineral oil (the definition of mineral oil used in these investigations is derived from Dutch Standard NEN 5733). This document is a series of documents issued as RIVM-report no. 771402019, containing the sub-reports no.1, no.2 and no.3. An evaluation report with a summary of the experimental results will be published as RIVM-report 771402020.

In sub-report no.1 experiments were performed in order to develop a suitable Solid Phase Extraction method (SPE) to extract mineral oil from leaching eluates. A Liquid/Liquid Extraction (LLE) of mineral oil from eluates was investigated using standardized protocols. Losses of mineral oil as a result of adsorption, degradation and volatilization were investigated. Methods were examined to improve the on-line filtration procedure of the column test.

In sub-report no.2 experiments were performed in order to find a suitable method to remove particles larger than $0.45\ \mu\text{m}$ from leaching eluates containing mineral oil. Losses of mineral oil as a result of adsorption and volatilization during both filtration and centrifugation were investigated.

In sub-report no.3, several leaching tests were investigated:

- column and serial batch tests according to the existing test methods for PAHs, in which leaching eluates were filtrated;
- column and serial batch tests according to modified test methods, in which leaching eluates were centrifuged. In these experiments mineral oil was differentiated in fractions (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} , C_{18} - C_{40} or total C_{10} - C_{40});
- the influence of pH on the leaching behaviour, investigated using the Dutch test method for the determination of maximum leachability of inorganic constituents.

SAMENVATTING

Het project 'Uitloging van organische componenten' wordt door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) uitgevoerd in het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'(TSP). Het doel van het project is het ontwikkelen van een set van uitloogproeven voor organische componenten.

Onderzoek naar uitloogproeven voor minerale olie heeft binnen het RIVM plaatsgevonden in de periode 1991-1995. In het voor u liggende RIVM-rapport 771402019 wordt het uitgevoerde ontwikkelingsonderzoek beschreven in drie deelrapporten.

In deelrapport 1 wordt onderzoek beschreven waarin de geschiktheid van Solid-Phase Extraction (SPE) en Liquid-Liquid Extraction (LLE) voor de bepaling van het gehalte aan minerale olie in eluaten wordt onderzocht. Bij beide technieken zijn de extracten geanalyseerd met behulp van capillaire gaschromatografie.

De verliezen van minerale olie uit eluaten zijn onderzocht aan de hand van een reeks experimenten waarin adsorptie, afbraak en vervluchtiging werden bepaald. De experimenten zijn dusdanig opgezet dat de resultaten als maatgevend kunnen worden beschouwd voor de verliezen die optreden bij de uitvoering van uitloogproeven.

Een aantal voorfiltermaterialen zijn onderzocht op hun geschiktheid om (de uit onderzoek naar kolomproeven voor PAK gebleken) verstoppingsproblemen bij toepassing van on-line filtratie bij de kolomproef tegen te gaan.

In deelrapport 2 is onderzoek beschreven naar het kwantificeren van de verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten van uitloogproeven. Twee methoden voor afscheiding van deeltjes zijn onderzocht: filtratie over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter en centrifugeren onder condities waarbij deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit de oplossing verwijderd worden.

Voor waterige oplossingen van minerale olie, bereid uit een oliestandaard, is de recovery van minerale olie vastgesteld na filtreren over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter.

Tevens is van deze waterige oplossingen de recovery na centrifugeren vastgesteld.

Eluaten met minerale olie zijn bereid met schud- en roerproeven op grond en bouw- en sloofafval. De opbrengst van minerale olie uit deze eluaten is bepaald na filtreren en na centrifugeren.

Om de optredende verliezen van minerale olie tijdens centrifugeren eenduidig toe te kennen aan vervluchtiging of adsorptie, zijn massabalansen over de centrifuge procedure opgesteld. De massabalansen werden zowel opgesteld voor standaardoplossingen van minerale olie, als voor suspensies met minerale olie.

In deelrapport 3 wordt onderzoek beschreven naar een aantal verschillende uitloogproeven:

- kolom- en cascadeproeven volgens het voorschrift voor PAK, waarbij eluaten worden gefiltreerd;

- kolom- en cascadeproeven volgens een aangepast voorschrift, waarbij eluaten worden gecentrifugeerd. Bij deze proeven is bij analyse van minerale olie onderscheid gemaakt tussen de fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} ;
- de invloed van de pH op de uitloging, uitgevoerd aan de hand van de beschikbaarheidsproef voor anorganische contaminanten.

In het evaluatie rapport (RIVM-rapportnr. 771402020) zal met name ingegaan worden op de uiteindelijke vorm en richting die standaard uitloogproeven voor minerale olie zullen moeten krijgen.

1. INLEIDING

1.1. Opzet van het project 'Uitloging van organische componenten'

Het project 'Uitloging van organische componenten' wordt door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) uitgevoerd in het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'(TSP) [1]. Het doel van het project is het ontwikkelen van een set van uitloogproeven voor organische componenten. Binnen de grote verscheidenheid aan organische componenten werden uitloogproeven voor de volgende groepen bij de start van het onderzoek het meest relevant geacht:

- PAK;
- PCB;
- EOX;
- minerale olie;
- fenolen;
- BTEX.

De te ontwikkelen uitloogproeven voor organische componenten zullen worden gebaseerd op de reeds bestaande testmethodieken voor anorganische stoffen [2]. Uitgangspunt hierbij is dat de uitloogproeven voor anorganische stoffen als basis dienen, maar in technisch opzicht tekort zullen schieten voor organische componenten.

Het einddoel van het project 'Uitloging van organische componenten' is het beschikbaar krijgen van ontwerp NEN(NVN)-voorschriften voor standaard uitloogproeven op de bovengenoemde stofgroepen. Een belangrijke randvoorwaarde voor het onderzoek is dat de te ontwikkelen uitloogproeven bruikbaar moeten zijn om in de praktijk materialen te toetsen aan de (nog op te stellen) normen van het Bouwstoffenbesluit. Het is dan ook noodzakelijk dat de uitloogproeven op routinematige basis uitvoerbaar zijn in commerciële produktie laboratoria.

Om tot deze voorschriften te komen wordt het volgende traject afgelegd:

- 1 ontwikkeling van geschikte analysemethoden voor eluaten;
- 2 ontwikkeling van uitloogproeven;
- 3 materialenonderzoek;
- 4 beperkte rondzendonderzoeken.

ad 1. ontwikkeling van geschikte analysemethoden voor eluaten

De bepaling van de concentratie van de te onderzoeken stofgroepen zal bij voorkeur plaats vinden volgens de (ontwerp-)normvoorschriften voor water. Indien noodzakelijk zullen deze normvoorschriften worden aangepast voor eluaten.

ad 2. ontwikkeling van uitloogproeven

De te ontwikkelen uitloogproeven voor organische componenten zullen worden gebaseerd op de reeds bestaande testmethodieken voor anorganische stoffen [2]. Uitgangspunt hierbij is, dat de uitloogproeven voor anorganische stoffen als basis dienen maar in technisch opzicht tekort zullen schieten voor organische componenten. Met name onderzoek naar het verlies aan organische componenten ten gevolge van adsorptie aan de testopstelling, vervluchtiging en afbraakprocessen wordt noodzakelijk geacht.

Op grond van de resultaten van dit ontwikkelingsonderzoek zullen aanpassingen van de uitloogproeven worden voorgesteld teneinde het verlies aan organische componenten tijdens de uitloogproeven tot een minimum te beperken.

ad 3. materialenonderzoek

Met behulp van de ontwikkelde uitloogproeven worden voor elke stofgroep een aantal materialen onderzocht in een materialenonderzoek. Op grond van deze materialenonderzoeken wordt vastgesteld of de ontwikkelde uitloogproef geschikt is om de uitloging van contaminanten uit de onderzochte materialen vast te stellen. Op grond van de uitkomsten van het materialenonderzoek kunnen eventueel aanpassingen in de uitloogproeven doorgevoerd worden.

Een tweede doel van de materialenonderzoeken is het verkrijgen van inzicht in de aard en de grootte van de uitloging van organische contaminanten uit diverse materialen.

ad 4. beperkte rondzendonderzoeken

De prestatiekenmerken van de ontwikkelde uitloogproeven worden vastgesteld aan de hand van beperkte rondzendonderzoeken.

Ten behoeve van de bepaling van het uitlooggedrag van organische componenten zijn naast uitloogproeven eveneens specifieke voorschriften nodig voor de monsterneming, monstervoorbehandeling en analyse van organische componenten in vaste stoffen. Deze onderdelen maken geen deel uit van het project 'Uitloging van organische componenten', maar zijn in andere projecten binnen het TSP fase I ondergebracht of zijn, voor wat betreft de monsterneming en -voorbehandeling van materialen waarin vluchtige organische componenten moeten worden bepaald, opgenomen in het voorstel voor TSP fase II [1].

1.2. Uitloogonderzoek voor PAK

De eerste stofgroep die binnen het project 'Uitloging van organische componenten' is onderzocht was de groep Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK). Dit onderzoek heeft onder andere geresulteerd in een analysemethode waarmee PAK in eluaten via SPE kan worden bepaald [3][4]. Daarnaast zijn verschillende voorfilters getest op filtratie en adsorptie van PAK om zodoende een goede filtratiemethode voor eluaten met PAK te verkrijgen. Maatregelen zijn ook getroffen om verlies ten gevolge van blootstelling aan licht en verdamping van PAK tegen te gaan [5]. Op basis van deze resultaten zijn concept-voorschriften van de kolom- en cascadeproef en van de analyse van PAK opgesteld, waarmee de uitloogemissies van PAK uit een aantal bouw- en afvalstoffen zijn bepaald in de periode 1990-1991 [5]. De voorschriften van de kolomproef voor PAK en van de analysemethode zijn in 1991 ook getest in een beperkt ringonderzoek [6]. In de periode 1993-1994 is een vervolgonderzoek voor PAK uitgevoerd met het doel de uitloogproeven voor PAK te verbeteren. Hierin is de adsorptie van PAK aan diverse onderdelen van de testopstelling bepaald [7].

De resultaten van het onderzoek naar uitloogproeven voor PAK zijn richtinggevend geweest voor de ontwikkeling van uitloogproeven voor de overige stofgroepen.

1.3. Ontwikkelingsonderzoek minerale olie - leeswijzer deelrapporten

Ten behoeve van het ontwikkelingsonderzoek voor uitloogproeven is minerale olie gedefinieerd als in hoofdzaak zwak polaire niet vluchtige verbindingen met alifatische en/of aromatische C-H bindingen. De verbindingen zijn met hexaan extraheerbaar, adsorberen niet aan florasil en chromatograferen met retentietijden die liggen tussen de retentietijden van n-decaan ($C_{10}H_{22}$) en n-tetracontaan ($C_{40}H_{82}$). Deze definitie is overgenomen uit de bodemnorm ontwerp-NEN 5733 [8].

Onderzoek naar uitloogproeven voor minerale olie heeft binnen het RIVM plaatsgevonden in de periode 1991-1995. Gedurende dit traject zijn diverse veranderingen in de onderzoeksopzet doorgevoerd, al naar gelang de voortschrijdende inzichten in de mogelijkheden en onmogelijkheden bij het beoordelen van de emissie van minerale olie door middel van standaarduitloogproeven. Diverse deelonderzoeken zijn (in enkele gevallen gelijktijdig) uitgevoerd, en ten behoeve van de ontwikkeling van uitloogproeven zijn in enkele gevallen meerdere sporen gelijktijdig uitgevoerd. De kennis die is gegenereerd bij de ontwikkeling van uitloogproeven voor andere organische componenten heeft hierbij een belangrijke sturende rol gespeeld.

Met name het literatuuronderzoek naar uitloogproeven voor vluchtige organische stoffen (VOS) [9] heeft een grote invloed gehad, evenals de aan dit rapport gerelateerde RIVM-notitie "Uitloging vluchtige organische stoffen" [10].

In deze documenten wordt gesignaleerd dat een belangrijk en vooralsnog onoplosbaar obstakel bij de ontwikkeling van uitloogproeven voor VOS wordt gevormd door vervluchtigingsverliezen van VOS. Deze vervluchtigingsverliezen zijn onder meer bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten zeer hoog. Deze conclusies zijn opgesteld voor BTEX en vluchtige minerale olie $\text{C}_6\text{-C}_{10}$.

Tijdens de uitvoering van het onderzoek voor minerale olie is het inzicht gerezen dat deze problematiek ook speelt bij de lichte fracties van minerale olie, $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ en $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$. Op grond hiervan is het zwaartepunt van het ontwikkelingsonderzoek voor minerale olie verschoven naar de verliezen bij het filtreren en centrifugeren van eluaten.

Om redenen van overzichtelijkheid is door de auteurs besloten het ontwikkelingsonderzoek te rapporteren onder één RIVM-rapportnummer, bestaande uit drie deelrapportages. De deelrapportages zijn niet chronologisch ingedeeld, maar geordend op basis van inhoudelijke samenhang van de onderwerpen. In rapport 771402020 worden de resultaten van het uitgevoerde onderzoek samengevat en geëvalueerd.

De inhoud en de onderlinge samenhang tussen de verschillende deelrapportages van RIVM-rapport 771402019 is weergegeven in onderstaand schema.

Deelrapport 1 beschrijft het onderzoek naar de ontwikkeling van analysemethoden, het eerste onderdeel van het in paragraaf 1.1 van deze inleiding beschreven traject voor het beschikbaar krijgen van concept-ontwerp NEN(NVN)-voorschriften. Tevens wordt in deelrapport 1 het onderzoek naar optredende verliezen beschreven, en worden de mogelijkheden voor on-line filtratie beschreven. Beide onderwerpen behoren tot het tweede onderdeel van het traject voor het beschikbaar krijgen van voorschriften.

Het onderzoek naar de optredende verliezen is voortgezet in deelrapport 2, waarbij specifiek is gericht op de verliezen die optreden bij het verwijderen van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$.

Deelrapport 3 beschrijft diverse typen uitgevoerde uitloogproeven.

Opzet en indeling van RIVM-rapporten 771402019 en 771402020	
dokument	inhoud
771402019 deelrapport 1	analysemethoden voor minerale olie in eluaten solid-phase extractie liquid-liquid extractie verliezen van minerale olie tijdens uitloogproeven adsorptie afbraak vervluchtiging mogelijkheden voor on-line en off-line filtratie
771402019 deelrapport 2	verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan 0.45 μm recoveries van minerale olie bij het filtreren van standaardoplossingen recoveries van minerale olie bij het centrifugeren van standaardoplossingen opbrengsten van minerale olie bij het filtreren en centrifugeren van eluaten massabalansen voor minerale olie over de centrifugeprocedure
771402019 deelrapport 3	kolom- en cascadeproeven kolomproeven met filtreren van eluaten cascadeproeven met filtreren van eluaten roerproeven en invloed van de pH op de uitloging kolomproeven met centrifugeren van eluaten cascadeproeven met centrifugeren van eluaten
771402020	evaluatie-rapport samenvatting resultaten 771402019 evaluatie

In de deelrapportages is duidelijk herkenbaar dat het gehele traject voor de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie door een "niemandsland" liep: zowel nationaal als internationaal bestonden (en bestaan) grote lacunes in de kennis van het gedrag van minerale olie in een complex systeem van vaste fase / waterfase / gasfase, zoals dat bestaat tijdens de uitvoering van een uitloogproef. Hierbij speelt een zeer grote rol dat minerale olie geen "component" is in de strikte zin van het woord. De in de Nederlandse regelgeving gebruikte definitie van minerale olie beschrijft een aantal van ruim 200 stoffen, die sterk verschillen in bijvoorbeeld vluchtigheid, oplosbaarheid en adsorptiegedrag. Deze spreiding van de voor uitloogproeven relevante eigenschappen is vele malen groter dan binnen stofgroepen als PAK, PCB, BTEX of fenolen.

DEELRAPPORTEN

Deelrapport 1:

Onderzoek naar extractie van minerale olie uit eluaten middels solid phase extraction (SPE) en onderzoek naar verliezen van minerale olie in eluaten ten gevolge van adsorptie, vervluchtiging en afbraak.

M.H. Broekman, G.A. Rood, P.G.M de Wilde,
A.J. Orbons*

* IWACO B.V., Rotterdam

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	18
SAMENVATTING	19
1. INLEIDING	21
2. ANALYSEMETHODE	22
2.1. Inleiding	22
2.2. Materiaal en methoden	22
2.2.1. Materialen	22
2.2.2. Methoden	23
2.3. Experimenteel / Uitvoering	25
2.3.1. Gaschromatografische analyse	25
2.3.2. SPE	25
2.3.3. LLE van minerale olie in water	27
2.4. Resultaten	28
2.4.1. Gaschromatografische analyse	28
2.4.2. SPE	28
2.4.3. LLE	33
2.5. Conclusie	34
3. VERLIEZEN VAN MINERALE OLIE	35
3.1. Inleiding	35
3.2. Materiaal en methoden	37
3.2.1. Materialen	37
3.2.2. Methoden	38
3.3. Experimenteel	38
3.3.1. Adsorptie	38
3.3.2. Afbraak	40
3.3.3. Vervluchtiging	40
3.4. Resultaten	41
3.4.1. Adsorptie	41
3.4.2. Afbraak	42
3.4.3. Vervluchtiging	44
3.5. Conclusie	45

4.	FILTRATIEPROEVEN	46
4.1.	Inleiding	46
4.2.	Materialen	46
4.3.	Experimenteel	47
4.4.	Resultaten	48
4.5.	Conclusie	48
5.	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	49

ABSTRACT

In this sub-report experiments were performed in order to develop a suitable Solid Phase Extraction method (SPE) to extract mineral oil from leaching eluates. A Liquid/Liquid Extraction (LLE) of mineral oil from eluates was investigated using standardized protocols. Losses of mineral oil as a result of adsorption, degradation and volatilization were investigated in the second part of this research.

In the third part of the investigations, methods were examined to improve the on-line filtration procedure of the column test.

The laboratory research resulted in the following conclusions and recommendations.

Conclusions

- a useful SPE method for the extraction of mineral oil from leaching eluates was not found;
- the investigated LLE-method is suitable for application in leaching tests;
- losses of mineral oil were shown due to adsorption, volatilization and degradation;
- adsorption and volatilization of different fractions of mineral oil (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} , C_{18} - C_{40}) were shown to vary strongly. Biological degradation is expected to show the same difference between the oil fractions;
- none of the investigated alternative on-line filtration techniques was successful.

Recommendations

- LLE is recommended for analysis of mineral oil in leaching eluates;
- the use of plastics and/or teflon related materials in leaching apparatus should be minimized in favour of glass components;
- leaching extracts have to be filtered (or centrifuged) off-line;
- leaching extracts have to be analyzed as soon as possible, in a maximum of five days in case of cooling to 5 °C.
- mass-balances should be investigated in order to discriminate between the various mechanisms through which losses of mineral oil can occur. Subsequently, methods to prevent these losses may be developed;
- any future research into the development of leaching tests for mineral oil should discriminate between the various fractions of mineral oil.

SAMENVATTING

Het onderzoek waarvan de resultaten in het voor u liggende Deelrapport 1 zijn vermeld, is in drie onderdelen uitgevoerd.

De geschiktheid van Solid-Phase Extraction (SPE) en Liquid-Liquid Extraction (LLE) voor de bepaling van het gehalte aan minerale olie in eluaten is onderzocht. Bij beide technieken zijn de extracten geanalyseerd met behulp van capillaire gaschromatografie. De verliezen van minerale olie uit eluaten zijn onderzocht aan de hand van een reeks experimenten waarin adsorptie, afbraak en vervluchtiging werden bepaald. De experimenten zijn dusdanig opgezet dat de resultaten als maatgevend kunnen worden beschouwd voor de verliezen die optreden bij de uitvoering van uitloogproeven. Een aantal voorfiltermaterialen zijn onderzocht op hun geschiktheid om (de uit onderzoek naar kolomproeven voor PAK gebleken) verstoppingsproblemen bij toepassing van on-line filtratie bij de kolomproef tegen te gaan.

Op basis van de resultaten van het onderzoek zijn de onderstaande conclusies en aanbevelingen opgesteld:

Conclusies

- op grond van de lage extractierendementen van de onderzochte SPE methoden is SPE niet geschikt voor de analyse van minerale olie in eluaten;
- de onderzochte LLE methode met hexaan als extractiemiddel, gevolgd door kwantificering door middel van capillaire gaschromatografie met vlammionisatie detectie (VPR C85-19 en o-NEN 5733), is geschikt voor de analyse van minerale olie in eluaten;
- verliezen van minerale olie uit eluaten treden op ten gevolge van adsorptie, afbraak en vervluchtiging;
- zowel de vervluchtiging als de adsorptie verschilt sterk voor de verschillende fracties van minerale olie. Op basis van de bestaande kennis van microbiologische afbraakprocessen in grondwater, kan aangenomen worden dat ook de afbraak van minerale olie in eluaten sterk verschilt voor de verschillende fracties;
- de kans op verstoppingen bij on-line filtratie van eluaten van kolomproeven wordt niet verkleind door toepassing van de onderzochte alternatieve voorfilter materialen.

Aanbevelingen

- de analyse van minerale olie in eluaten dient uitgevoerd te worden door LLE extractie, gevolgd door GC-FID (VPR C85-19, o-NEN 5733);

- het gebruik van kunststof materialen in opstellingen voor uitloogproeven dient zoveel mogelijk beperkt te worden. Glas verdient de voorkeur als constructie materiaal;
- eluaten van de kolomproef dienen off-line opgewerkt te worden;
- eluaten van uitloogproeven dienen zo snel mogelijk op het gehalte minerale olie geanalyseerd te worden om verliezen te voorkomen. De eluaatfracties kunnen tot maximaal 5 dagen bij een temperatuur van 5°C bewaard worden. De zevende eluaatfractie van de kolomproef dient in 2 deelfracties opgevangen te worden;
- om de verliezen van minerale olie eenduidig toe te schrijven aan een bepaald mechanisme (en het mogelijk te maken deze verliezen tegen te gaan met gerichte maatregelen) dienen massabalansen opgesteld te worden;
- gezien de geconstateerde verschillen in het gedrag van de verschillende fracties van minerale olie, dient in het vervolgtraject voor de ontwikkeling van uitloogproeven bij analyse onderscheid gemaakt te worden tussen de verschillende fracties.

1. INLEIDING

Het laboratoriumonderzoek waarvan de resultaten in dit Deelrapport 1 zijn vermeld, is in drie onderdelen uitgevoerd.

In hoofdstuk 2 is het onderzoek beschreven dat is verricht naar een geschikte methode voor de gehaltebepaling van minerale olie in eluaten.

Voor de extractie van minerale olie is de toepassing van SPE onderzocht. De extractie door middel van LLE en de kwantificering van minerale olie door middel van capillaire gaschromatografie is onderzocht, waarbij bestaande analysevoorschriften (VPR C85-19 en o-NEN 5733) zijn toegepast.

Met behulp van de in hoofdstuk 2 als meest geschikt aangewezen analysemethode, is onderzoek verricht naar de mogelijke verliezen van minerale olie ten gevolge van adsorptie, afbraak en vervluchtiging onder omstandigheden die maatgevend zijn voor uitloogproeven. Dit onderzoek is beschreven in hoofdstuk 3.

Hoofdstuk 4 beschrijft onderzoek dat is verricht naar een geschikte on-line filtratie methode voor eluaatfracties ten behoeve van de kolomproef.

2. ANALYSEMETHODE

2.1. Inleiding

Voor de gehaltebepaling van minerale olie in eluaten is het noodzakelijk een extractie uit te voeren. De twee meest toegepaste methoden hiervoor zijn Solid Phase Extraction (SPE) en Liquid-Liquid Extraction (LLE). De voordelen van SPE ten opzichte van LLE zijn:

- verminderd verbruik van oplosmiddelen;
- tijdbesparing door automatisering;
- de mogelijkheid van on-line toepassing bij kolomproeven;
- de mogelijkheid om in één kolomproef zowel organische als anorganische componenten te bepalen.

Met name de mogelijkheid van on-line toepassing biedt grote voordelen: door een SPE-kolom on-line aan de kolomuitgang te koppelen, wordt het optreden van verliezen van de te bepalen component sterk beperkt. De aan de SPE-kolom geadsorbeerde componenten worden vervolgens in de verdere opwerking geanalyseerd en gekwantificeerd.

Het eluaat dat het SPE-kolommetje passeert kan worden geanalyseerd op anorganische componenten. Op deze wijze is het mogelijk het uitlooggedrag van zowel organische als anorganische componenten met één kolomproef te kwantificeren.

Een bruikbare SPE-methode dient in het voor uitloogproeven relevante concentratie gebied reproduceerbare en hoge extractie-opbrengsten te leveren.

In dit hoofdstuk is het onderzoek naar een SPE-methode voor minerale olie beschreven. Tevens is de extractie met LLE en de bepaling van minerale olie door middel van gaschromatografie onderzocht, waarbij de analysevoorschriften VPR C85-19 en o-NEN 5733 zijn toegepast.

De resultaten van beide onderzochte methoden worden vergeleken. Op grond van deze vergelijking wordt een keuze gemaakt voor de meest geschikte techniek voor toepassing bij uitloogproeven.

2.2. Materiaal en methoden

2.2.1. Materialen

Voor het onderzoek naar een geschikte extractiemethode is gebruik gemaakt van waterige oplossingen, bereid door middel van additie van een standaardoplossing aan demiwatermengsels met additieven. De verschillende gebruikte standaardoplossingen en demiwatermengsels zijn hieronder weergegeven.

standaardoplossingen

- mengsel van 9 n-alkanen, C₁₂-C₃₆, in ethylacetaat (concentratie van 2.5 mg/l per alkaan);
- mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden benzine, dieselolie en motorolie in ethylacetaat (concentratie minerale olie 0.15 en 0.85 mg/l);
- gecertificeerde minerale olie standaard in ethylacetaat (concentratie 0.75 mg/l)
De gecertificeerde minerale olie bestaat volgens het certificaat uit een mengsel van diesel- en motorolie zonder additieven zoals metaalverbindingen, alcoholen, emulgatoren en anti-oxidantia.

demiwatermengsels

- demi-water (vrij van organische microverontreinigingen);
- mengsel demi-water en methanol in volume/volume verhouding 9/1;
- mengsel demi-water en isopropanol in volume/volume verhouding 9/1;
- mengsel demi-water en methanol in volume/volume verhouding 7/3.

In het onderzoek is voor SPE gebruik gemaakt van de volgende apparatuur:

- SPE kolommetje, 500 mg C₁₈ (octadecyl) adsorbens (Baker);
- Adaptors voorzien van teflon slangen;
- Centrifuge, tafel model;
- Vacuüm manifold kolomprocessor (Baker).

2.2.2. Methoden

Solid phase extraction (SPE)

SPE is uitgevoerd door het adsorbens van het SPE kolommetje, voorafgaand aan de extractie, te activeren met hexaan en vervolgens te conditioneren met achtereenvolgens methanol en demi-water. Tijdens de conditioneringsfase is voorkómen dat het adsorbens droogvalt. Een waterige oplossing met de te extraheren componenten is bij een gecontroleerde flow over het SPE kolommetje gebracht. Na de extractie is het adsorbens gewassen met demi-water. Het adsorbens is gedroogd met behulp van vacuüm en centrifugatie. De geadsorbeerde componenten zijn gedesorbeerd met hexaan. Het opgevangen hexaanextract is tot een bekend volume geconcentreerd door indamping met behulp van zuiver stikstof. Het extract is daarna geanalyseerd met behulp van gaschromatografie.

Liquid-liquid extraction (LLE)

Het onderzoek naar LLE is uitgevoerd op basis van de extractiemethode beschreven in VPR C85-19. LLE is uitgevoerd door een waterige oplossing twee maal te extraheren met hexaan. De hexaanextracten zijn bij elkaar gevoegd, gedroogd met watervrij natriumsulfaat (5 uren verhit bij 500° C) en geconcentreerd door indamping met behulp van Kuderna Danish indamptoeestellen. Op het ingedampte extract is een clean-up behandeling toegepast met behulp van florisil om de polaire verbindingen te verwijderen. Het hexaanextract is tot een bekend volume ingedampt met behulp van zuiver stikstof en geanalyseerd met behulp van gaschromatografie.

Gaschromatografische analyse

De gaschromatografische analyse van de extracten is uitgevoerd op basis van condities beschreven in VPR C85-19 en ontwerpnorm NEN 5733. De belangrijkste analysecondities waren:

- cold on-column injectie (injectievolume tussen 1.0 en 5.0 μ l);
- detectie door middel van vlamionisatie (FID);
- scheiding n-alkanen over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen 1m * 0.53mm) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte 0.27 μ m en afmetingen 25m * 0.25mm);
- scheiding minerale olie over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen 2m * 0.53mm) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte 0.12 μ m en afmetingen 10m * 0.25mm);
- dragergas gezuiverd stikstof;
- oventemperatuur geprogrammeerd (van 60° C naar 300° C).

Het lineaire meetgebied is vastgesteld aan de hand van standaardoplossingen van de betreffende verbindingen op verschillende concentratieniveaus. Het gehalte van n-alkanen en minerale olie is berekend met behulp van kalibratiestandaardoplossingen, volgens de externe standaardmethode. Voor de identificatie en kwantificering van minerale olie is de totale integratieoppervlakte tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan gehanteerd, conform de definitie van minerale olie. Een standaardoplossing van een n-alkanenmengsel is gebruikt voor het vaststellen van de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan.

2.3. Experimenteel / Uitvoering

2.3.1. Gaschromatografische analyse

De GC-meting is, na vaststelling van de lineariteit van het te onderzoeken meetgebied, gevalideerd met behulp van gecertificeerd minerale olie standaardoplossingen in hexaan op de herhaalbaarheid. De herhaalbaarheid is berekend volgens ISO NEN 5725 ¹.

2.3.2. SPE

SPE is onderzocht aan de hand van een serie van vijf experimenten.

experiment 1) Keuze van het elutiemiddel

Een waterige oplossing van 9 n-alkanen (C_{12} - C_{36}) in een mengsel van water en methanol (volume/volume verhouding 9/1) met concentratie van 2.5 mg/l per alkaan is in tweevoud over een octadecyl kolommetje geleid. Het kolommetje is geëluëerd met twee keer 0.5 ml ethylacetaat. Het eluaat is met behulp van gaschromatografie geanalyseerd op de afzonderlijke alkanen. De proef is in tweevoud herhaald met dichloormethaan en hexaan. Het rendement van de SPE is bepaald door de integratieoppervlakte van de componenten in de eluaten te vergelijken met die in standaardoplossingen. Het rendement van SPE is in procenten uitgedrukt.

experiment 2) Massabalans

Eenzelfde¹ waterige oplossing als genoemd onder punt 1 is in tweevoud over een octadecyl kolommetje geleid. Het kolommetje is geëluëerd met 2 keer 0.5 ml hexaan. Het eluaat is geanalyseerd op de afzonderlijke alkanen. De opgevangen waterige oplossing is samen met het waswater geëxtraheerd met 10 ml hexaan. Het rendement van SPE van de wateroplossing en LLE van de opgevangen waterige oplossingen met het waswater is in procenten uitgedrukt.

experiment 3) Het effect van methanol en isopropanol

Een waterige oplossing van minerale olie in demiwater, met een concentratie van 3300 $\mu\text{g/l}$, is in tweevoud over een octadecyl kolommetje geleid. Het kolommetje is geëluëerd met drie keer 0.5 ml hexaan. Het eluaat is geanalyseerd op minerale olie. Het rendement van SPE is bepaald door de hoeveelheid minerale olie in het eluaat te vergelijken met de hoeveelheid minerale olie in de waterige oplossing. Het rendement is uitgedrukt in procenten. De bereidingsfles van de waterige oplossing is in enkelvoud gespoeld met 10 ml hexaan. De hexaan spoelfractie is geanalyseerd op minerale olie.

¹ In plaats van methanol is isopropanol toegepast als modifier. Keuze voor één van deze twee modifiers heeft geen invloed op de meetresultaten (zie hoofdstuk 2.4.2).

De proef is herhaald met identieke waterige oplossingen waarbij de minerale olie is opgelost in een mengsel van demi-water met methanol en demi-water met isopropanol in volume verhouding 9/1.

experiment 4) Elutie

Een waterige oplossing van minerale olie in een mengsel demiwater en methanol (volume verhouding 9/1) met een concentratie van 3300 µg/l is 8 maal geëxtraheerd over een octadecyl kolommetje. De 8 proeven, in enkelvoud uitgevoerd, verschillen ten opzichte van elkaar met betrekking tot:

- de wijze van drogen van het octadecyl adsorbens;
- 1 of meerstaps elutie;
- de keuze van het elutiemiddel.

De eluaten zijn geanalyseerd op minerale olie. Het rendement van SPE is uitgedrukt in procenten. Van twee proeven is de opgevangen waterige oplossing (effluent) en het waswater geëxtraheerd met 10 ml hexaan. Deze extracten zijn eveneens geanalyseerd op minerale olie. Een overzicht van de elutie experimenten is weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 2.1, *SPE-elutie experimenten*

exp	SPE elutie	Werkwijze
4a	1*0.5ml ipa + 2*0.5ml hex	gedroogd door 1 minuut vacuüm en 20 minuten centrifugeren, fracties gemengd en geanalyseerd
4b	2*0.5ml ipa + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, fracties afzonderlijk geanalyseerd
4c	2*0.5ml aceton + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, acetonfractie ingedampt, hexaanfractie toegevoegd en geanalyseerd
4d	2*0.5ml aceton + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, acetonfractie geëxtraheerd met hexaanfractie, hexaanfractie geanalyseerd
4e	3*0.5ml hex	hexaanfractie gedroogd met watervrij natriumsulfaat en geanalyseerd
4f	3*0.5ml hex	gedroogd door 20 minuten centrifugeren, hexaanfractie geanalyseerd
4g	3*0.5ml hex	gedroogd door 1 minuut vacuüm, niet gecentrifugeerd, hexaanfractie geanalyseerd
4h	3*0.5ml hex	als exp 4g, in plaats van 1 minuut 10 minuten gedroogd door vacuüm, hexaanfractie geanalyseerd

hex = hexaan

ipa = isopropanol

exp = experiment

experiment 5) Effect van water/methanol verhouding, concentratie minerale olie en extractievolume

Er zijn 8 SPE experimenten uitgevoerd met oplossingen van minerale olie in water. Een overzicht van de experimenten is weergegeven in tabel 2.2. De eluaten zijn geanalyseerd op minerale olie, waarbij het rendement van SPE is uitgedrukt in procenten.

Tabel 2.2, *SPE experimenten met verschillende waterige oplossingen*

experiment	waterige oplossing		extractie	
	conc. minerale olie ($\mu\text{g/l}$)	water : methanol (vol:vol)	volume (ml)	flow (ml/min)
5a	3300	9/1	200	3.8
5b	3300	7/3	200	3.7
5c	3750 *	7/3	200	3.5
5d	3750 * (andere dag dan exp.5c)	7/3	200	4.9
5e	4350	7/3	200	5.9
5f	300 *	7/3	500	3.6
5g	1500 *	7/3	500	3.6
5h	3750 *	7/3	500	3.8

* = waterige oplossing met gecertificeerde minerale olie standaard

2.3.3. LLE van minerale olie in water

De recovery van de standaardadditie is bepaald door in tweevoud een waterige oplossing te analyseren door middel van LLE en gaschromatografie.

De waterige oplossing werd bereid door een gecertificeerde minerale olie standaard in ethylacetaat (concentratie 0.75 mg/ml) aan 900 ml demi-water te adderen. Het eindvolume van het hexaan (meet)extract is 1.50 ml, het injectievolume is 2.5 μl .

2.4. Resultaten

2.4.1. Gaschromatografische analyse

In tabel 2.3 zijn de resultaten van de bepaling van de herhaalbaarheid van de gaschromatografische analyse opgenomen. De herhaalbaarheid is weergegeven op zowel vier concentratieniveaus afzonderlijk als over de niveaus als geheel.

Tabel 2.3, *Herhaalbaarheid van de gaschromatografische analyse in %*

concentratie minerale olie in hexaan (mg/ml)	n	Sr (%)	r (%)
0.03	5	4.5	12
0.16	13	1.8	4.9
0.80	11	1.4	4.0
1.60	9	0.6	1.7
alle concentratie niveaus	38	2.1	5.8

n = aantal metingen

Sr = standaarddeviatie

r = herhaalbaarheid

Uit tabel 2.3 blijkt dat de herhaalbaarheid "r" toeneemt naarmate de concentratie van minerale olie in de gemeten standaardoplossing afneemt. De herhaalbaarheid "r" van de gaschromatografische analyse van minerale olie in het onderzochte concentratiegebied is kleiner dan 6%.

2.4.2. SPE

De resultaten van de serie van vijf experimenten met SPE zijn hieronder weergegeven.

experiment 1) Keuze van het elutiemiddel

In tabel 2.4 zijn de opbrengsten van SPE van 9 n-alkanen in water opgegeven.

Tabel 2.4, *Opbrengst van n-alkanen mengsel in water/methanol (9/1) na SPE in %*

component	ethylacetaat		dichloormethaan		hexaan	
	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)
C ₁₂	10	1.5	3.5	0.4	5.3	0.6
C ₁₃	12	1.0	5.2	0.4	6.9	1.1
C ₁₄	13	1.0	5.4	0.7	8.8	2.2
C ₁₆	13	0.9	5.6	1.7	11	4.8
C ₂₆	4.6	0.3	4.8	1.5	9.1	4.1
C ₂₈	3.3	0.4	4.1	1.8	9.4	4.2
C ₃₀	1.7	0.2	3.7	1.4	8.0	3.7
C ₃₂	0.6	0.0	3.7	1.2	6.8	3.3
C ₃₆	<0.1	-	2.2	0.6	6.0	3.0

rec = recovery

sd = standaarddeviatie (n=2)

Voor alle componenten zijn de opbrengsten bij toepassing van de onderzochte elutie-middelen kleiner dan 15 %.

Elutie met hexaan levert relatief de hoogste opbrengsten voor de alkanen C₂₆-C₃₆.

Elutie met ethylacetaat levert relatief de hoogste opbrengst voor de alkanen C₁₂-C₁₆.

Bij het experiment werd geconstateerd dat het feit dat de SPE kolommetjes onvoldoende watervrij zijn gemaakt (in de opgevangen eluaten werden waterdruppels waargenomen).

Mogelijke oorzaken voor de lage recoveries van alkanen zijn:

- adsorptie aan de gebruikte materialen (bijvoorbeeld de binnenwand van de glazen bereidingsfles);
- irreversibele adsorptie aan het octadecyl adsorbens of de SPE-cartridge;
- onvoldoende desorptie bij de toegepaste wijze van wassen, drogen en elueren van het SPE kolommetje;
- onvolledig extractie bij het toegepaste adsorbens van het SPE kolommetje of bij de toegepaste wijze van activeren, conditioneren en extraheren.

Om de oorzaken van de lage recoveries te bepalen is aan de hand van de onderstaande experimenten een massabalans voor de alkanen opgesteld.

experiment 2) Massabalans

Ten behoeve van het opstellen van een massabalans voor de alkanen is een waterige oplossing geëxtraheerd waarbij de methanol is vervangen door isopropanol. Zowel de opgevangen waterige oplossing als het waswater zijn onderzocht op de aanwezigheid van alkanen door middel van LLE met hexaan. De elutie van het SPE kolommetje is uitgevoerd met hexaan op basis van de extractie opbrengsten voor de hogere alkanen C₂₆-C₃₆. De resultaten van het experiment staan vermeld in tabel 2.5.

Tabel 2.5, *Massabalans van n-alkanen mengsel in water/isopropanol (9/1) na SPE in %*

component	SPE (elutie hexaan)		LLE (waterige oplossing + waswater)	
	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)
C ₁₂	12	0.4	33	3.3
C ₁₃	5.9	0.4	49	5.3
C ₁₄	3.0	0.5	56	2.5
C ₁₆	2.2	0.3	63	3.1
C ₂₆	1.1	0.6	69	1.4
C ₂₈	2.0	0.7	75	3.5
C ₃₀	<0.1	-	89	22
C ₃₂	1.4	0.2	80	8.6
C ₃₆	3.5	0.5	64	0.1

rec = gemiddelde recovery

sd = standaarddeviatie (n=2)

Het gebruik van isopropanol in plaats van methanol levert geen verbetering van de SPE opbrengsten van de alkanen. Alle onderzochte alkanen vertonen een lage SPE opbrengst. Uit de LLE opbrengst van de waterige oplossing en het waswater blijkt dat de massabalans van de geteste alkanen niet sluitend is. Met uitzondering van C₂₈, C₃₀ en C₃₂, is minder dan 75% teruggevonden.

experiment 3) Effect van methanol en isopropanol

Om te beoordelen of het gedrag van de n-alkanen gelijkenis vertoont met minerale olie zijn waterige oplossingen met minerale olie door middel van SPE geëxtraheerd.

In tabel 2.6 staan opbrengsten vermeld van SPE van minerale olie in water, mengsel water/methanol en mengsel water/isopropanol. Het gebruik van methanol of isopropanol als modifier in te extraheren waterige oplossingen wordt veel toegepast bij SPE.

Methanol of isopropanol in een waterige oplossing verbetert de interactie tussen de te extraheren component (minerale olie), de waterige oplossing met de te extraheren component en het octadecyl adsorbens van het SPE kolommetje. Een verandering in de

interactie tussen de drie genoemde elementen kan de SPE opbrengst voor minerale olie verbeteren.

Tabel 2.6, *Opbrengst en adsorptie van minerale olie na SPE in %*

experiment	waterige oplossing met minerale olie samenstelling	SPE (elutie hexaan)		adsorptie glazen fles (%)	
		rec(%)	sd	rec	sd
3a	demi-water	32	5.1	75	-
3b	demi-water/methanol (9/1)	15	3.5	< 1.5	-
3c	demi-water/isopropanol (9/1)	19	1.6	< 1.5	-

rec = gemiddelde recovery

sd = standaarddeviatie (n=2)

De in tabel 2.6 weergegeven SPE-opbrengsten zijn maximaal 30%. De opbrengst van de waterige oplossing zonder modifier (experiment 3a) is significant hoger dan voor de oplossingen waaraan geen modifier is toegevoegd (3b en 3c).

De massabalans van minerale olie is enkel voor experiment 3a sluitend. Uit de gemeten adsorptie van minerale olie aan de glaswand van de bereidingsfles blijkt dat het gebruik van methanol of isopropanol deze adsorptieverliezen aanzienlijk beperkt.

Op basis van de uitgevoerde experimenten en de proeven met het alkanenmengsel kunnen twee mogelijke oorzaken voor de verliezen van minerale olie gegeven worden:

- desorptie van de minerale olie na elutie met hexaan is niet volledig;
- minerale olie wordt door het gebruik van methanol of isopropanol in de onderzochte volume verhouding met demi-water onvoldoende gebonden aan het adsorbens van het SPE kolommetje, waardoor het grootste deel van de minerale olie tijdens de extractie het SPE kolommetje passeert.

experiment 4) Elutie

De in tabel 2.1 weergegeven acht verschillende elutie methoden zijn met elkaar vergeleken. Hierbij is methanol gekozen als modifier in de volume verhouding water/methanol 9/1. In tabel 2.7 staan de opbrengsten van SPE van minerale olie in water/methanol weergegeven.

Tabel 2.7, *Opbrengst van minerale olie na verschillende SPE-elutiemethoden in %*

exp	SPE elutie	Werkwijze	opbrengst (%) (n=1)
4a	1*0.5ml ipa + 2*0.5ml hex	gedroogd door 1 minuut vacuüm en 20 minuten centrifugeren, fracties gemengd en geanalyseerd	20
4b	2*0.5ml ipa + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, fracties afzonderlijk geanalyseerd	9.8
4c	2*0.5ml aceton + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, acetonfractie ingedampt, hexaanfractie toegevoegd en geanalyseerd	27*
4d	2*0.5ml aceton + 3*0.5ml hex	niet gedroogd, acetonfractie geëxtraheerd met hexaanfractie, hexaanfractie geanalyseerd	12
4e	3*0.5ml hex	hexaanfractie gedroogd met watervrij natrium-sulfaat en geanalyseerd	17
4f	3*0.5ml hex	gedroogd door 20 minuten centrifugeren, hexaanfractie geanalyseerd	21
4g	3*0.5ml hex	gedroogd door 1 minuut vacuüm, niet gecentrifugeerd, hexaanfractie geanalyseerd	25
4h	3*0.5ml hex	als exp 4g, in plaats van 1 minuut 10 minuten gedroogd door vacuüm, hexaanfractie geanalyseerd	23

hex = hexaan

ipa = isopropanol

exp = experiment

* = beïnvloed door verontreinigingspieken

De in tabel 2.7 weergegeven SPE opbrengsten zijn voor alle 8 uitgevoerde experimenten laag. Drogen van het SPE-kolommetje voorafgaand aan de elutie lijkt noodzakelijk. Het gebruik van 1 of meer elutiemiddelen (aceton, isopropanol en hexaan) en de wijze van drogen van het elutiemiddel levert geen verbetering van de SPE opbrengst voor minerale olie. De opgevangen waterige oplossingen en het waswater van experiment 4a en 4b zijn geëxtraheerd met 10 ml hexaan. De gevonden opbrengst bedraagt respectievelijk 59% en 50%.

Op basis van de resultaten van experiment 4 kan vastgesteld worden dat minerale olie in water/methanol (bij een volumeverhouding 9/1) tijdens de extractie grotendeels het SPE kolommetje passeert.

experiment 5) Effect van water/methanol verhouding, concentratie minerale olie en extractievolume

In tabel 2.8 staan de opbrengsten van minerale olie met SPE weergegeven waarbij de invloed van de samenstelling van de waterige oplossing, het concentratieniveau van minerale olie in de waterige oplossing, de samenstelling van de minerale olie (wel of niet gecertificeerd) en het extractievolume van de waterige oplossing onderzocht is.

Tabel 2.8, *Opbrengst van minerale olie in waterige oplossingen na SPE in %*

experiment	waterige oplossing		extractie		opbrengst	
	minerale olie ($\mu\text{g/l}$)	water:methanol (V/V)	volume (ml)	flow (ml/min)	rec (%)	sd (%)
5a	3300	9/1	200	3.8	25	1.7
5b	3300	7/3	200	3.7	113	8.7
5c	3750 *	7/3	200	3.5	23	1.7
5d	3750 *	7/3	200	4.9	37	-
5e	4350	7/3	200	5.9	67	-
5f	300 *	7/3	500	3.6	53	-
5g	1500 *	7/3	500	3.6	48	-
5h	3750 *	7/3	500	3.8	66	-

* = waterige oplossing met gecertificeerde minerale olie standaard

rec = gemiddelde recovery

sd = standaarddeviatie (n=2) voor experiment 5c (n=5)

Een verandering van de water/methanol verhouding in volumedelen van 9/1 (exp.5a) naar 7/3 lijkt een verbetering van de opbrengst op te leveren bij exp. 5b. In exp.5e (waar de flow hoger is dan bij 5a en 5b) wordt deze verbetering echter slechts ten dele waargenomen.

Het gebruik van een niet-gecertificeerde minerale olie standaard (exp 5e) en een gecertificeerde minerale olie standaard (exp.5c en 5d) is onder gelijke experimentele omstandigheden vergeleken. De opbrengst van SPE bij gebruik van een gecertificeerde minerale olie standaard is een factor 2 lager.

Het verschil in concentratie van minerale olie (exp. 5f, 5g en 5h) lijkt geen invloed uit te oefenen op de opbrengst van SPE.

De opbrengst in procenten waarbij 500 ml is geëxtraheerd (exp.5h) is ruim 2 keer zo groot als die waarbij 200 ml is geëxtraheerd (exp.5c en 5d). Dit duidt er op dat het doorbraakvolume van de SPE kolom bij 500 ml nog niet bereikt is.

2.4.3. LLE

In tabel 2.9 is de recovery weergegeven van de analyse van minerale olie in een waterige oplossing. De analyse is uitgevoerd door een vloeistof/vloeistof extractie van de waterige oplossing met hexaan (LLE) en kwantificering van de extracten met capillaire gaschromatografie. De additiestandaardoplossing van minerale olie in ethylacetaat is vooraf geanalyseerd op het gehalte minerale olie. Het hieruit resulterende gehalte is gebruikt voor de berekening van de recovery van minerale olie.

De recovery van minerale olie blijkt bij LLE beduidend hoger (86%) dan bij SPE.

Tabel 2.9, *Recovery van minerale olie in water na LLE in %*

component	Recovery	
	x (%)	sd (%)
minerale olie	86	3.0
detectiegrens	< 10 µg/l	-

x = gemiddelde

sd = standaarddeviatie (n=2)

2.5. Conclusie

Om te komen tot een voorschrift waarmee de emissie van minerale olie aan de hand van een uitloogproef beoordeeld kan worden, dient de opbrengst van een extractie-methode voor minerale olie 80% of hoger te zijn.

Op basis van de extractieopbrengsten die bereikt zijn bij toepassing van SPE wordt geconcludeerd dat er geen geschikte SPE methode voor minerale olie is gevonden. Op grond hiervan wordt toepassing van on-line SPE voor de kolomproef vooralsnog niet mogelijk geacht.

De onderzochte LLE methode gevolgd door GC-FID (VPR C85-19) lijkt geschikt voor de analyse van minerale olie in eluaten van uitloogproeven. De gaschromatografische analyse is lineair voor de concentratie minerale olie in hexaan tussen 0.03 mg/ml en 1.60 mg/ml. De herhaalbaarheid van de gaschromatografische analyse van standaarden in het genoemde concentratiegebied is kleiner dan 6%. De detectiegrens van de analysemethode in de waterige oplossing is 10 µg/l (1.5%). De recovery van de standaardadditie van de analysemethode is 86% met een standaarddeviatie van 3.0%.

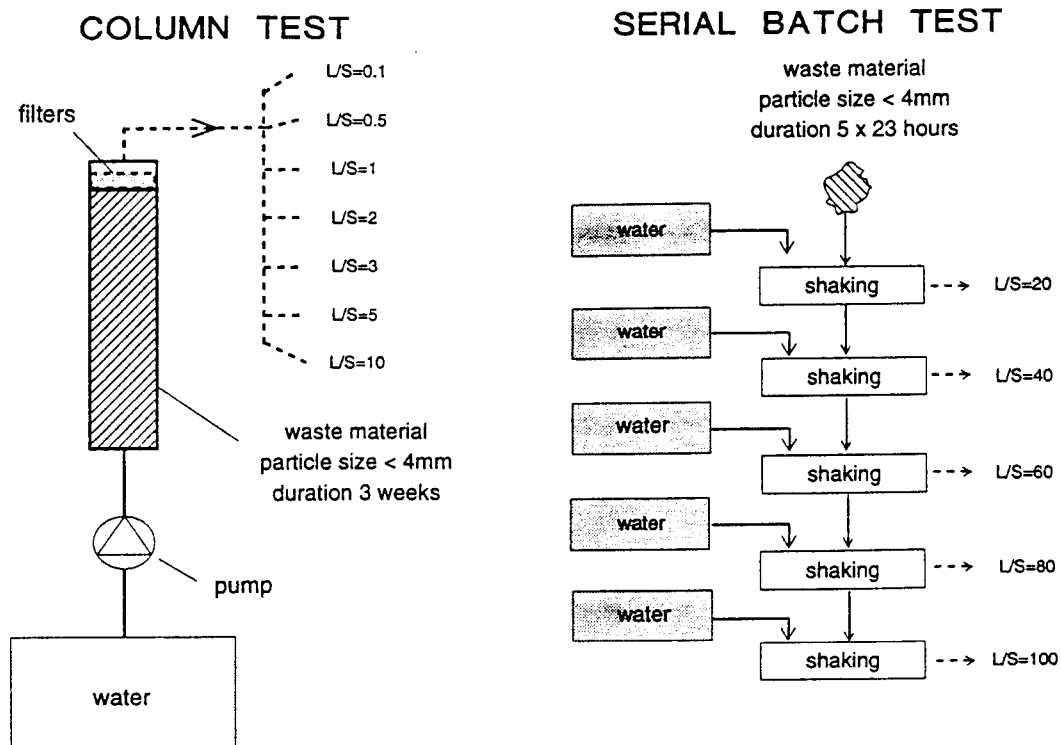
3. VERLIEZEN VAN MINERALE OLIE

3.1. Inleiding

In dit hoofdstuk wordt het onderzoek beschreven dat is verricht naar de mogelijke verliezen van minerale olie ten gevolge van:

- 1 - adsorptie aan onderdelen van de testopstelling;
- 2 - afbraakprocessen;
- 3 - vervluchtiging.

Het onderzoek is specifiek gericht op de uitvoeringsomstandigheden en materialen zoals die gehanteerd worden bij de kolomproef en de cascadeproef. Als uitgangspunt is de reeds voor PAK ontwikkelde kolom- en cascadeproef genomen, zoals weergegeven in figuur 1.



Figuur 1. Schematische weergave van de kolomproef (column test) en de cascadeproef (serial batch test).

Bij deze kolomproef wordt korrelvormig materiaal (95 gewichtsprocent < 4 mm) upflow doorgespoeld met tot pH 4 aangezuurd gedemineraliseerd water. Het eluaat verlaat de kolom via een slang en wordt verzameld in glazen flessen. Het percolaat

wordt in de kolom gefiltreerd door drie filters. De filters worden ondersteund door een teflongaasje bovenin de kolom en geklemd met twee ringen (on-line filtratie). De drie filters zijn een 10 μm nylonfilter, een voorfilter en een membraanfilter. In het geval van off-line filtratie wordt alleen het 10 μm filter in de kolom geklemd. De eluaten worden achteraf gefiltreerd in een vacuümfiltratie opstelling die is voorzien van een voorfilter en membraanfilter, ondersteund door een glazen frit.

Bij de cascadeproef wordt het korrelvormig materiaal in een glazen fles geschud met aangezuurd gedemineraliseerd water ($\text{pH} = 4$). De eluaatfracties van de cascadeproef worden gefiltreerd in een vacuümfiltratie opstelling voorzien van een voorfilter en membraanfilter, ondersteund door een glazen frit.

ad 1. verliezen ten gevolge van adsorptie aan onderdelen van de testopstelling

Minerale olie is in water zeer slecht oplosbaar en heeft affiniteit tot vaste materialen. Om inzicht te krijgen in de verliezen tijdens de uitloogproeven door adsorptie van minerale olie aan de proefopstelling, zijn een aantal adsorptieproeven uitgevoerd met waterige oplossingen en (gefiltreerde) eluaten, waarin een bekende hoeveelheid minerale olie is opgelost. De hoeveelheid minerale olie die reversibel is geadsorbeerd aan het te onderzoeken onderdeel is vergeleken met de concentratie in de waterige oplossing. De procentuele adsorptie is berekend met de volgende formule:

$$\text{Adsorptie (\%)} = \frac{\text{hoeveelheid van de component aan het te onderzoeken onderdeel}}{\text{hoeveelheid van de component in de uitgangsooplossing}} * 100\%$$

De recovery is berekend door de concentratie van minerale olie in de waterige oplossing na afloop van een test te vergelijken met de beginconcentratie. De recovery is in procenten berekend volgens onderstaand formule:

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{hoeveelheid van de component die in de wateroplossing achterblijft}}{\text{hoeveelheid van de component in de uitgangsooplossing}} * 100\% \quad (2)$$

Bij de adsorptie experimenten is telkens òf de adsorptie, òf de recovery van minerale olie bepaald. Massabalansen zijn niet opgesteld.

ad 2. afbraakprocessen

De afbraak van minerale olie is onderzocht in experimenten waarin de afname van de concentratie minerale olie uit eluaten in de tijd is gekwantificeerd. Tevens zijn enkele conserveringsmethoden onderzocht.

ad 3. verliezen ten gevolge van vervluchtiging

Verliezen van minerale olie ten gevolge van vervluchtiging zijn onderzocht aan de hand van experimenten waarin de afname van de concentratie minerale olie uit een waterige oplossing die in contact staat met de lucht, in de tijd gekwantificeerd is. Als referentie werd genomen de afname van de concentratie minerale olie in gesloten flessen.

3.2. Materiaal en methoden

3.2.1. Materialen

Voor de in dit hoofdstuk beschreven experimenten is gebruik gemaakt van zowel waterige oplossingen van minerale olie, als van eluaten.

Waterige oplossingen zijn bereid door additie van 1.00 ml van een gecertificeerde minerale olie standaard in ethylacetaat (concentratie 0.75 mg/ml) aan demi-water. De verhouding van de minerale olie fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} is in de gebruikte standaard respectievelijk 4%, 41% en 55%.

Eluaten zijn bereid door een roerproef uit te voeren op met minerale olie verontreinigde grond. De grond is vooraf gespiked met een mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden motorolie, dieselolie en benzine. De roerproef is uitgevoerd door circa 65 gram verontreinigde grond gedurende drie uren te roeren met 3 liter demi-water in een met aluminiumfolie afgesloten 5 liter bekerglas. Hiervoor is een roerbank gebruikt voorzien van een glazen roerstaaf en een teflon roerblad bij een instelling van 400 toeren per minuut. De suspensie is tijdens het roeren op pH=10 gehouden. Na afloop van de roerproef is de suspensie na een bezinktijd van 40 minuten door drukfiltratie gefiltreerd over een glasvezel-voorfilter en een 0.45 μ m geregenereerd cellulose membraanfilter. De eluaten zijn voor aanvang van de experimenten (zie §3.3) geanalyseerd op het gehalte minerale olie.

De diverse eluaten verschillen van elkaar in concentratie minerale olie, het materiaal waarop de roerproef is uitgevoerd (grond of slib) en de verhouding van de minerale olie fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} .

De volgende onderdelen van de uitloogproeven zijn onderzocht op adsorptie van minerale olie:

- glasvezel voorfilter, poriegrootte 0.75-1.5 μ m, diameter 45 mm (Schleicher & Schull nr.8);
- membraanfilter, geregenereerd cellulose, poriegrootte 0.45 μ m, diameter 50 mm (Schleicher & Schull RC 55);
- polyamide (nylon) filter, poriegrootte 10 μ m, diameter 50 mm (Pharmacia Biotech Benelux);

- perfluoralkoxy* (Hostaflon) ondersteuningsgaasje, maaswijdte 1 mm, diameter 45 mm (Peter Groenendijk b.v.);
- PCTFE * klemringen, diameter 43 mm en 48 mm (Peter Groenendijk b.v.);
- PCTFE * plunjers (Peter Groenendijk b.v.);
- Tefzel* effluentslang, lengte 2 m, interne diameter 1.2 mm (Pharmacia Biotech Benelux);
- teflon kolombuis, lengte 60 cm, interne diameter 5.0 cm;
- drukfiltratie apparaat (Schleicher & Schull MD 142/7/3). De delen die in contact komen met de te filtreren vloeistof zijn van teflon gemaakt. Het apparaat is voorzien van een glasvezel voorfilter GF-92 met diameter 135 mm en een geregenereerd cellulose membraanfilter met diameter 142 mm en poriegrootte 0.45 μm .

* Hostaflon, PCTFE en tefzel zijn teflonachtige materialen.

3.2.2. Methoden

Analysemethode voor waterige oplossingen

Voor de in dit hoofdstuk beschreven experimenten is gebruik gemaakt van de analyse-methode die in hoofdstuk 2 als meest geschikt werd beoordeeld (opwerking volgens LLE en kwantificering met GC, VPR C85-19).

3.3. Experimenteel

3.3.1. Adsorptie

Kolomproefopstellingen werden in tweevoud gebouwd. In de opstellingen zijn de volgende onderdelen toegepast:

- teflon kolombuis;
- KEL-F klemringen;
- nylon filter;
- glasvezel voorfilter;
- membraanfilter;
- KEL-F plunjer;
- tefzel effluentslang.

De teflon kolombuizen zijn elk gevuld met 1 liter van een waterige oplossing (bereid door additie van minerale olie in ethylacetaat aan demi-water). Aan de twee effluent-slangetjes is door middel van een PVC-slang een peristaltische slangenpomp gekoppeld. Vervolgens is gedurende 48 uren gepercoleerd met een snelheid van 20 ml/uur.

De opgevangen waterige oplossingen zijn niet geanalyseerd op het gehalte minerale olie, vanwege de verwachte sterke adsorptie van minerale olie aan het stukje PVC-slang van de slangenpomp².

Na afloop van de percolatie zijn de onderdelen van de kolomproeven gespoeld met gedemineraliseerd water, en gedroogd bij kamertemperatuur. De binnenwand, de plunjer met de klemringen en de filters zijn elk afzonderlijk gespoeld met 2 * 100 ml hexaan. De verzamelde extracten zijn opgewerkt en geanalyseerd op de gehalten aan minerale olie.

Het tefzel effluentslangetje is in tweevoud op adsorptie getest. Twee effluentslangetjes zijn met één uiteinde in 900 ml waterige oplossing (bereid door additie van minerale olie in ethylacetaat aan demi-water) geplaatst. De andere uiteinden van de slangetjes zijn gekoppeld aan een stukje PVC-slang van de slangenpomp. De slangenpomp zuigt bij een snelheid van 28 ml/uur de oplossing eerst door de effluentslangetjes en vervolgens door het stukje PVC-slang in een opvangvat. De effluentslangetjes zijn gespoeld met demi-water en bij kamertemperatuur gedroogd. Vervolgens zijn de slangetjes gespoeld met 2 * 100 ml hexaan. De verzamelde extracten zijn opgewerkt en geanalyseerd op de gehalten aan minerale olie.

Het drukfiltratie apparaat is in enkelvoud getest op adsorptie door een eluaat (bereid door middel van een roerproef met minerale olie verontreinigde grond) bij een constante (over)druk te filtreren over een glasvezelvoorfilter en een 0.45 µm geregenereerd cellulose membraanfilter. De proef is herhaald met een blanco (demi-water). De adsorptie is bepaald door de recovery van minerale olie in het filtraat, gecorrigeerd voor de blanco, te bepalen.

Adsorptie aan glas is getest door 2 liter van een afgefiltreerd eluaat (bereid door middel van een roerproef met minerale olie verontreinigde grond) gedurende 4 dagen bij kamertemperatuur te bewaren in een gesloten niet lichtdoorlatende glazen fles (2.5 l). De adsorptie van minerale olie is bepaald door de lege fles achtereenvolgens te spoelen met demiwater, te drogen bij kamertemperatuur en te spoelen met 2 * 100 ml hexaan. De verzamelde hexaanfracties zijn opgewerkt en geanalyseerd op de gehalten aan minerale olie.

De aldus vastgestelde adsorptie van minerale olie wordt maatgevend geacht voor de adsorptie van minerale olie aan een glazen uitloogkolom.

² Van teflonslang wordt een geringere adsorptie van minerale olie verwacht. Het is echter niet mogelijk teflon slang toe te passen in een peristaltische pomp.

3.3.2. Afbraak

De afbraak van minerale olie ten gevolge van microbiologische activiteit is middels een experiment in enkelvoud bestudeerd. Een eluaat met minerale olie, verkregen door een roerproef met minerale olie verontreinigde grond, is opgesplitst in twee deelfracties waarvan één deelfractie direct is opgewerkt en geanalyseerd. De andere deelfractie is 6 dagen bij kamertemperatuur in een afgesloten niet-lichtdoorlatende fles bewaard, en vervolgens opgewerkt en geanalyseerd op het gehalte aan minerale olie. Het verlies van minerale olie is bepaald door de concentratie van minerale olie van de waterige oplossing op de 6^e dag te vergelijken met de beginconcentratie minerale olie.

Verschillende conserveringsmethoden zijn onderzocht aan de hand van twee (gefiltreerde) eluaten die zijn bereid door een roerproef op twee verschillende met minerale olie verontreinigde grondmaterialen. De oplossingen zijn elk verdeeld in vijf fracties van 600 ml en op de onderstaande wijze behandeld en bewaard gedurende 10 - en 19 dagen in gesloten, niet-lichtdoorlatende glazen flessen met een inhoud van 1 liter:

- 1) koelen bij een temperatuur van 5°C;
- 2) met geconcentreerd salpeterzuur aanzuren tot pH=2;
- 3) 750 milligram natriumazide toevoegen (concentratie 20 mmol/l);
- 4) bewaren bij kamertemperatuur.

De afbraak van minerale olie is bepaald door de concentratie van minerale olie in de op bovenstaande wijze behandeld eluaten te vergelijken met de beginconcentraties.

3.3.3. Vervluchtiging

Vervluchtiging van minerale olie is in tweevoud onderzocht aan de hand van waterige oplossingen bereid door additie van minerale olie in ethylacetaat aan demi-water. De waterige oplossingen zijn aangemaakt in 10 lichtdoorlatende glazen flessen. De oplossingen zijn op de volgende manieren behandeld:

- 1) 2 referentieoplossingen, direct na bereiding geanalyseerd;
- 2) 2 waterige oplossingen, 1 dag bewaard in open flessen;
- 3) 2 waterige oplossingen, 5 dagen bewaard in open flessen;
- 4) 2 waterige oplossingen, 12 dagen bewaard in open flessen;
- 5) 2 waterige oplossingen, 12 dagen bewaard in gesloten flessen.

Behalve de vervluchtiging van minerale olie als som van C_{10} tot C_{40} , is ook de vervluchtiging van drie fracties van minerale olie afzonderlijk onderzocht (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40}).

Bij dit experiment is aangenomen dat afbraak van minerale olie minimaal is in waterige oplossingen die bereid zijn op basis van een minerale olie standaard.

3.4. Resultaten

3.4.1. Adsorptie

In tabel 3.1 zijn de resultaten weergegeven van de percolatie van een waterige oplossing met minerale olie door de in paragraaf 3.3.1 beschreven kolomopstelling.

Tabel 3.1, *Adsorptie van minerale olie aan onderdelen van de kolom*

kolomonderdeel	adsorptie vanuit:	adsorptie (%)	adsorptie (%)	gemiddelde (A/B) (%)
		kolom A (n=1)	kolom B (n=1)	
binnenwand van teflon kolom	waterige oplossing	32	34	33 ± 1.4
KEL-F plunjer en - ringen	waterige oplossing	5.0	-	2.5 ± 2.5
filters	waterige oplossing	23	28	26 ± 2.5
totaal	waterige oplossing	60	62	61 ± 1.0

Uit tabel 3.1 blijkt dat in totaal circa 60 % van de minerale olie reversibel is geadsorbeerd aan de verschillende kolomonderdelen. Van de afzonderlijke kolomonderdelen is de adsorptie aan de binnenwand van de teflonbuis met 33% het hoogst.

In tabel 3.2 zijn de resultaten van de adsorptieproeven op het effluentslangetje, het drukfiltratie apparaat en de glazen fles weergegeven.

Tabel 3.2, *Adsorptie van minerale olie aan diverse onderdelen*

onderdeel	adsorptie vanuit:	adsorptie		recovery (%)
		x (%)	sd (%)	
slangetje	waterige oplossing	2.7	1.1	-
drukfiltratie apparaat	eluaat	-	-	120
glazen fles (2.5 l)	eluaat	< 2.5	-	-

x = gemiddelde

sd = standaarddeviatie (n=2)

Uit tabel 3.2 blijkt dat de adsorptie van minerale olie aan het effluentslangetje gering is.

Op grond van de recovery, vastgesteld na filtratie in het drukfiltratie apparaat, blijkt minerale olie niet te adsorberen aan de teflon onderdelen van het filtratie apparaat. Dit resultaat lijkt in tegenspraak te zijn met de in tabel 3.1 gegeven adsorptie van minerale olie aan een teflon kolom.

Een mogelijk oorzaak voor deze verschillen in adsorptiegedrag is gelegen in de fractieverdeling van de minerale olie in de bij de experiment toegepaste eluaten en oplossingen. Deze fractieverdelingen zijn weergegeven in tabel 3.3.

Tabel 3.3, *Fractieverdeling van minerale olie in waterige oplossingen en eluaten.*

	concentratie $C_{10}-C_{40}$ ($\mu\text{g/l}$)	percentage $C_{10}-C_{12}$	percentage $C_{12}-C_{18}$	percentage $C_{18}-C_{40}$	percentage $C_{10}-C_{40}$
eluaat (grond)	1011	85 %	15 %	0 %	100 %
eluaat (slib)	1210	86 %	12 %	2 %	100 %
waterige oplossing (standaard)	-	4 %	41 %	55 %	100 %

Het bij de adsorptieproef op het filtratie apparaat gebruikte eluaat bevat met 85% hoofdzakelijk de lichte minerale olie fractie $C_{10}-C_{12}$, terwijl de waterige oplossing die werd gebruikt in het experiment op de teflon kolombuis in hoofdzaak de zwaardere fracties minerale olie bevat. Op grond van de verschillen in fysisch-chemische eigenschappen tussen de verschillende fracties van minerale olie, wordt verwacht dat de zware fracties beduidend sterker adsorberen dan de lichte fracties. Dit vormt een mogelijke verklaring voor de verschillen in adsorptiegedrag die zijn vastgesteld bij de teflon kolombuis en de teflon filtratie opstelling.

De in tabel 3.2 opgegeven adsorptie van minerale olie aan een glazen fles is zeer laag (gemeten gehalte kleiner dan de detectiegrens). Hierbij dient opgemerkt te worden dat deze adsorptie is vastgesteld op basis van een eluaat bereid uit grond, na een periode van vier dagen. Het kan niet uitgesloten worden dat gedurende deze periode (microbiologische) afbraak van minerale olie is opgetreden, waardoor de adsorptie onderschat wordt (zie ook paragraaf 3.4.2).

3.4.2. Afbraak

In tabel 3.4 zijn de verliezen van minerale olie in een eluaat ten gevolge van afbraak bij kamertemperatuur weergegeven.

Tabel 3.4, *Afbraak van minerale olie in een eluaat (bereid door middel van een schudproef op grond)*

	concentratie ($\mu\text{g/l}$)	afbraak (%)
eerste dag	209	0
zesde dag	111	47

Uit de resultaten blijkt dat het verlies van minerale olie na 5 dagen 47% bedraagt.

Een aantal conserveringsmethoden om microbiologische afbraak tegen te gaan zijn onderzocht. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.5.

Tabel 3.5, *Afbraak van minerale olie na verschillende conserveringsmethoden in gefiltreerde eluaten*

conserveringsmethode		eluaat (na 10 dagen)		eluaat (na 19 dagen)	
		na roerproef met grond		na roerproef met slib	
		x (%)	sd (%)	x (%)	sd (%)
1	koelen	2	2	35	1
2	aanzuren pH=2	21	9	59	6
3	natriumazide	11	12	41	13
4	kamertemperatuur	20	6	69	18

x = gemiddelde afbraak in %

sd = standaarddeviatie (n=2)

Uit tabel 3.5 blijkt dat conservering door middel van koelen de kleinste verliezen van minerale olie geeft.

Het eluaat bereid uit slib vertoont bij alle conserveringsmethoden meer verlies van minerale olie dan het eluaat bereid uit grond. Mogelijk duidt dit op een hogere microbiologische activiteit in de slibmatrix ten opzichte van de grondmatrix.

De langere bewaartijd (19 dagen voor de slib matrix, tegen 10 dagen voor de grond matrix) is eveneens een mogelijke verklaring voor de geconstateerde verschillen.

Verwacht mag worden dat de lichte fracties van minerale olie beter microbiologisch afbreekbaar zijn dan de zware fracties. Uit tabel 3.3 blijkt echter dat de fractieverdeling in de eluaten van de grond en het slib nauwelijks verschilt.

3.4.3. Vervluchtiging

In tabel 3.6 zijn de resultaten van de experimenten met betrekking tot een kwantificering van vervluchtiging van minerale olie uit open glazen flessen weergegeven. De experimenten zijn uitgevoerd op basis van een waterige oplossing van minerale olie met de fractieverdeling: C₁₀-C₁₂ 4%, C₁₂-C₁₈ 41%, C₁₈-C₄₀ 55%. Als referentie is gebruik gemaakt van dezelfde oplossingen, bewaard in gesloten flessen.

Tabel 3.6, *Kwantificering van de vervluchtiging van minerale olie uit een waterige oplossing. Recoveries zijn uitgedrukt als percentages van de berekende uitgangskonzentraties.*

olie fractie	Referentie		Referentie 12 dagen		Wst. 1 dag		Wst. 5 dagen		Wst. 12 dagen	
	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)	rec (%)	sd (%)
C ₁₀ - C ₁₂	60	4.5	59	0.6	24	3.3	11	2.0	3.1	0.7
C ₁₂ - C ₁₈	79	1.8	76	0.6	62	1.3	44	2.7	27	1.6
C ₁₈ - C ₄₀	89	3.3	88	1.2	92	1.4	90	2.2	84	1.4
C ₁₀ - C ₄₀	85	3.0	82	1.0	79	0.4	71	0.4	61	0.4
detectiegrens	<1.5	-	<1.5	-	<1.5	-	<1.5	-	<1.5	-

Wst = waterige oplossing met minerale olie

rec = gemiddelde recovery

sd = standaarddeviatie (n=2)

Uit de resultaten in tabel 3.6 blijkt dat duidelijke verliezen van minerale olie optreden. Gezien het feit dat is gewerkt met een "schone" waterige oplossing kan uitgesloten worden dat de afname van het minerale olie gehalte wordt veroorzaakt door microbiële afbraak. Afbraak door invloed van licht is niet aannemelijk gezien de hoge recoveries voor de referentie.

Gezien het feit dat in de referentie experimenten voor de zware fracties na 12 dagen recoveries van 80% of hoger zijn gemeten, is het eveneens onwaarschijnlijk dat sterke adsorptie aan de glaswand van de flessen is opgetreden.

De gemeten afnames van de minerale oliegehalten zijn naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt door vervluchtiging. Deze aanname wordt ondersteund door het feit dat de afname duidelijk sterker is voor de (relatief vluchtige) lichte fracties dan voor de (relatief weinig vluchtige) zware fracties.

3.5. Conclusie

Uit het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek blijkt dat verliezen van minerale olie optreden vanuit de waterfase ten gevolge van adsorptie, microbiologische afbraak en vervluchtiging.

Adsorptieverliezen treden met name op aan kunststoffen (teflonachtige materialen, KEL-F) en aan filtermaterialen. De adsorptie aan glas is beduidend geringer. Er zijn aanwijzingen dat de adsorptieverliezen voor de zware fracties van minerale olie hoger zijn dan voor de lichte fracties.

In eluaten bereid uit een tweetal matrices is microbiologische afbraak van minerale olie aangetoond. Van de onderzochte conserveringsmethoden bleken koelen tot 5° C en toevoeging van natriumazide de beste resultaten te geven. Afbraak onder invloed van licht is niet aangetoond.

Vervluchtigingsverliezen treden met name op voor de lichte fracties. Fractie C₁₀-C₁₂ gaat na vijf dagen in een geopende fles vrijwel volledig verloren. Het verlies aan de fractie C₁₂-C₁₈ bedraagt na vijf dagen circa 50%.

4. FILTRATIEPROEVEN

4.1. Inleiding

Bij de kolomproefopstelling geniet on-line filtratie van de percolaten de voorkeur boven off-line filtratie of centrifugeren vanwege een tweetal redenen.

Op de eerste plaats levert on-line filtratie een belangrijke tijdwinst op vergeleken met off-line filtreren of centrifugeren. Deze tijdwinst is van groot belang voor de uitvoerbaarheid van kolomproeven op routinematige basis.

Op de tweede plaats zal toepassing van on-line filtratie noodzakelijk zijn voor een eventuele toepassing van on-line SPE. De voordelen van SPE zijn verwoord in paragraaf 2.1 van deelrapport 1.

Bij de uitvoering van kolomproeven op PAK is gebleken dat bij toepassing van on-line filtratie in veel gevallen verstoppingen van de filters optreden. Ten gevolge van deze verstoppingen treden lekkages in de kolomopstelling op. De verstoppingen werden niet tegengegaan door toepassing van een glasvezel voorfilter.

Gezien de voordelen van on-line filtratie is besloten een aantal alternatieve voorfilter materialen te onderzoeken aan de hand van filtratieproeven. De materialen worden beoordeeld op hun geschiktheid voor toepassing in on-line filtratie opstellingen. De onderzochte voorfilter materialen zijn:

- zeezand;
- glaspereels;
- glaswol.

4.2. Materialen

Bij uitvoering van de filtratieproeven is gebruik gemaakt van de volgende voorfilter materialen:

- zeezand, gewassen en gegloeid (Baker);
- glaspereels;
- glaswol ("superfijn");
- polyamide (nylon) voorfilter, poriegrootte 10 μm , diameter 50mm (Pharmacia Biotech Benelux).

4.3. Experimenteel

Tien glazen kolommen (lengte ca 30 cm, inwendige diameter ca 5 cm) zijn gevuld met elk circa 300 gram grond (verontreinigd, afkomstig van een pompstation).

Zes kolommen zijn voorzien van een voorfiltermateriaal. De materialen zijn elk in twee verschillende laagdikten bovenop het bed geplaatst.

Bij twee kolommen is de bovenplunjer op twee verschillende afstanden ten opzichte van het bed geplaatst zonder voorfiltermateriaal, waardoor een dood volume ontstaat.

Bij twee kolommen zijn de bovenplunjers zonder voorfilters precies boven op het grondbed geplaatst. Deze kolommen dienen als referentie.

In alle gevallen zijn de bovenplunjers voorzien van een 10 μm nylonfilter en een ondersteuninggaasje.

Gedurende 5 dagen is gepercoleerd met een snelheid van 20 ml/uur. De eluaten zijn opgevangen en off-line gefiltreerd m.b.v. vacuümfiltratie over een 0.45 μm geregeneerd cellulose membraanfilter. De filtratie van de opgevangen eluaten is uitgevoerd bij constante onderdruk met behulp van een glazen vacuümfiltratieapparaat.

De effectiviteit van het voorfilter materiaal is beoordeeld door te meten welk volume aan filtraat opgevangen wordt na een constante filtratietijd van 10 minuten.

Aanvullend is het effect van centrifugeren als behandeling voorafgaand aan filtratie onderzocht. Hiertoe is in enkelvoud 100 ml van een deelfractie van het opgevangen eluaat van één van de twee referentiekolommen gedurende 15 minuten bij een toerental van 3500 toeren/minuut gecentrifugeerd. De maximale sedimentatie afstand in de deelfractie is 5.5 cm en de afstand van de rotoras tot de bodem van de centrifugebuis (indien de centrifuge in bedrijf is) is 13.0 cm. Na de centrifugatie is het supernatant onder dezelfde condities gefiltreerd.

De toepassing van centrifugeren als voorbehandeling is niet mogelijk bij on-line filtratie. Het doel van het centrifuge experiment is om vast te stellen of centrifugeren wellicht nuttig kan zijn als voorbehandeling voor off-line filtratie, wanneer een eluaat dermate veel zwevende stof bevat dat ook bij off-line filtratie verstoppingen optreden.

4.4. Resultaten

In tabel 4.1 zijn de resultaten weergegeven van filtratie experimenten op verschillende voorfiltermaterialen.

Tabel 4.1, *Filtratieproeven*

kolom	voorfilter	volume filtraat opgevangen na 10 minuten (ml)
1	referentie (géén voorfilter)	21.0
2	referentie (géén voorfilter)	15.4
3	zeezand 1.5 cm laagdikte	26.9
4	zeezand 6.5 cm laagdikte	26.7
5	glasparels 3.0 cm laagdikte	22.7
6	glasparels 9.0 cm laagdikte	25.8
7	glaswol 1.5 cm laagdikte	24.7
8	glaswol 4.5 cm laagdikte	27.3
9	doodvolume 1.0 cm	24.2
10	doodvolume 10.0 cm	26.0
	gecentrifugeerde fractie van referentiekolom	44.1

Uit tabel 4.1 blijkt dat het filtratievolume voor de verschillende voorfiltermaterialen slechts weinig afwijkt ten opzichte van de referentiekolommen.

Het vooraf centrifugeren van eluaten blijkt een gunstige invloed te hebben op de filtratie.

4.5. Conclusie

Op grond van de geringe verschillen die gemeten zijn in de uitgevoerde filtratie experimenten, wordt niet verwacht dat toepassing van een van de onderzochte alternatieve voorfiltermaterialen de verstoppingsproblemen bij on-line filtratie kan voorkomen.

Bij moeilijk filtreerbare eluaten kunnen deeltjes groter dan 0.45 μm niet door middel van on-line filtratie afgescheiden worden.

In geval van off-line filtratie kan de filtreerbaarheid van eluaten worden verbeterd door gebruik te maken van centrifugeren als voorbehandeling.

5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het doel van het in dit deelrapport beschreven laboratoriumonderzoek ten behoeve van de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie was driedelig:

- 1 - het onderzoeken van een geschikte methode voor de gehaltebepaling van minerale olie in eluaten;
- 2 - het verkrijgen van inzicht in de mogelijke verliezen van minerale olie ten gevolge van adsorptie, afbraak en vervluchtiging onder omstandigheden die maatgevend zijn voor uitloogproeven;
- 3 - het vaststellen van een geschikte on-line filtratiemethode voor eluaatfracties ten behoeve van de kolomproef.

ad 1. analysemethode

Op grond van de lage extractierendementen van de onderzochte SPE methoden wordt geconcludeerd dat SPE niet geschikt is voor de analyse van minerale olie in eluaten.

De onderzochte LLE methode met hexaan als extractiemiddel, gevolgd door kwantificering door middel van capillaire gaschromatografie met vlamionisatie detectie (VPR C85-19 en o-NEN 5733), is wél geschikt voor de analyse van minerale olie in eluaten.

ad 2. verliezen van minerale olie

Op grond van de uitgevoerde experimenten naar verliezen van minerale olie uit waterige oplossingen wordt geconcludeerd dat verliezen optreden ten gevolge van adsorptie, afbraak en vervluchtiging.

Adsorptieverliezen treden met name op voor de zwaardere fracties aan kunststofachtige materialen en filters. De adsorptie aan glas lijkt beduidend geringer.

In eluaten is microbiologische afbraak van minerale olie geconstateerd. Het verlies ten gevolge van afbraak kan beperkt worden door koelen tot 5°C of door toevoeging van natriumazide aan het eluaat.

Vervluchtiging van minerale olie is waargenomen uit waterige oplossingen die in open flessen zijn bewaard. Vervluchtiging treedt met name op voor de lichte fracties van minerale olie.

In de uitgevoerde experimenten zijn geen massabalansen opgesteld. Hierdoor kan in enkele gevallen niet uitgesloten worden dat de geconstateerde verliezen van minerale olie meerdere oorzaken hebben (bijvoorbeeld zowel vervluchtiging als adsorptie).

Uit experimenten blijkt dat de vervluchtiging en adsorptie sterk verschilt voor de verschillende fracties van minerale olie. Op basis van de bestaande kennis van microbiologische afbraakprocessen in grondwater, kan aangenomen worden dat ook de afbraak van minerale olie in eluaten sterk verschilt voor de verschillende fracties.

ad 3. on-line filtratie

Naar aanleiding van de verstoppingsproblemen die zijn geconstateerd bij toepassing van on-line filtratie in kolomproeven voor minerale olie, zijn diverse voorfiltermaterialen onderzocht.

Toepassing van de onderzochte voorfilter materialen bleek niet te leiden tot een verhoogde filtratie snelheid. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat de kans op verstoppingen bij on-line filtratie van eluaten van kolomproeven niet verkleind wordt door toepassing van alternatieve voorfilter materialen.

Op basis van de resultaten en conclusies van het in dit rapport beschreven onderzoek worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- de analyse van minerale olie in eluaten dient uitgevoerd te worden door LLE extractie, gevolgd door GC-FID;
- het gebruik van kunststof materialen in opstellingen voor uitloogproeven dient zoveel mogelijk beperkt te worden. Indien mogelijk verdient het de voorkeur om glas als constructiemateriaal toe te passen;
- eluaten van de uitloogproeven dienen zo snel mogelijk op het gehalte minerale olie geanalyseerd te worden om verliezen te voorkomen. De eluaatfracties kunnen tot maximaal vijf dagen bij een temperatuur van 5°C bewaard worden. Op basis van het uitgevoerde onderzoek wordt dan ook voorgesteld om de zevende eluaatfractie van de kolomproef in twee deelfracties op te vangen;
- on-line technieken voor de opwerking van eluaten van de kolomproef worden niet haalbaar geacht. Ondanks de grote voordelen van on-line technieken wordt aanbevolen hier geen onderzoek of verdere inspanningen voor te verrichten;
- om de verliezen van minerale olie eenduidig toe te schrijven aan een bepaald mechanisme (en mogelijk te maken deze verliezen tegen te gaan met gerichte maatregelen) dienen massabalansen opgesteld te worden;
- gezien de geconstateerde verschillen in het gedrag van de verschillende fracties van minerale olie, dient in het vervolgtraject voor de ontwikkeling van uitloogproeven bij analyse onderscheid gemaakt te worden tussen de verschillende fracties.

Deelrapport 2:

Ontwikkelingsonderzoek naar methoden voor de afscheiding van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit minerale olie bevattende eluaten

A.J. Orbons*, G.A. Rood, W.van Gils*, M.H.Broekman

* IWACO B.V., Rotterdam

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	54
SAMENVATTING	55
1. INLEIDING	57
2. RECOVERY BIJ HET FILTREREN VAN STANDAARDOPLOSSINGEN	58
2.1. Inleiding	58
2.2. Materiaal en methoden	58
2.2.1. Materialen	58
2.2.2. Methoden	59
2.3. Experimenteel	60
2.4. Resultaten	60
2.5. Conclusie	63
3. RECOVERY BIJ HET CENTRIFUGEREN VAN STANDAARDOPLOSSINGEN	64
3.1. Inleiding	64
3.2. Materiaal en methoden	64
3.2.1. Materialen	64
3.2.2. Methoden	64
3.3. Experimenteel	64
3.4. Resultaten	66
3.5. Conclusie	67
4. OPBRENGST BIJ HET FILTREREN EN CENTRIFUGEREN VAN ELUATEN	68
4.1. Inleiding	68
4.2. Materiaal en methoden	68
4.2.1. Materialen	68
4.2.2. Methoden	70
4.3. Experimenteel	70
4.4. Resultaten	71
4.5. Conclusie	74

5.	VERGELIJKING TUSSEN FILTEREREN EN CENTRIFUGEREN	75
6.	MASSABALANSEN VOOR DE CENTRIFUGE PROCEDURE	
6.1.	Inleiding	78
6.2.	Materiaal en methoden	78
6.2.1.	Materialen	78
6.2.2.	Methoden	78
6.3.	Experimenteel	78
6.4.	Resultaten	80
6.5.	Conclusie	88
7.	CONCLUSIES	89
Bijlage 1	Massabalansen voor de centrifugeprocedure, uitkomsten van de afzonderlijke experimenten	91

ABSTRACT

In this sub-report experiments were performed in order to find a suitable method to remove particles larger than $0.45\ \mu\text{m}$ from leaching eluates containing mineral oil. Losses of mineral oil as a result of adsorption and volatilization during both filtration and centrifugation were investigated.

The laboratory research resulted in the following conclusions and recommendations.

Conclusions

- both filtration and centrifugation result in losses of mineral oil C_{10} - C_{40} from standard solutions of more than 50%. Light oil (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18}) is lost due to volatilization, while heavy oil (C_{18} - C_{40}) is lost due to adsorption;
- losses of mineral oil C_{10} - C_{40} from standard solutions differ greatly depending on both the fraction (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} or C_{18} - C_{40}), and the initial concentrations;
- centrifugation of leaching eluates leads to higher concentrations of mineral oil than filtration, especially in case of longer filtration times;
- mass balances for centrifugation show that most of C_{10} - C_{12} and C_{12} - C_{18} fractions were lost due to volatilization. For C_{18} - C_{40} fractions, volatilization and adsorption losses are both 20%. Presence of suspended particles shows no influence on these losses.

Recommendations

- although losses of mineral oil are large both for filtration and centrifugation, centrifugation is to be preferred, especially in the case of leaching eluates which lead to longer filtration times;
- the recovery of the fraction C_{18} - C_{40} is much better than the recovery of the lighter fractions. It should be considered to aim specifically at this heavy fraction in the development of leaching tests for mineral oil.

SAMENVATTING

Het onderzoek waarvan de resultaten in Deelrapport 2 zijn vermeld, is gericht op het kwantificeren van de verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten van uitloogproeven. Twee methoden voor afscheiding van deeltjes zijn onderzocht: filtratie over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter, en centrifugeren onder condities waarbij deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit de oplossing verwijderd worden.

Voor waterige oplossingen van minerale olie, bereid uit een oliestandaard, is de recovery van minerale olie vastgesteld na filtreren over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter. Tevens is van deze waterige oplossingen de recovery na centrifugeren vastgesteld.

Eluaten met minerale olie zijn bereid met schud- en roerproeven op grond en bouw- en sloopafval. De opbrengst van minerale olie uit deze eluaten is bepaald na filtreren en na centrifugeren.

Om de optredende verliezen van minerale olie tijdens centrifugeren eenduidig toe te kennen aan vervluchtiging of adsorptie, zijn massabalansen over de centrifuge procedure opgesteld. De massabalansen werden zowel opgesteld voor standaardoplossingen van minerale olie, als voor suspensies met minerale olie.

Op basis van de resultaten van het onderzoek zijn de onderstaande conclusies en aanbevelingen opgesteld:

Conclusies

- bij zowel filtreren als centrifugeren van standaardoplossingen treden grote verliezen van minerale olie op. Ruim de helft van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) gaat verloren;
- de aard van de verliezen van minerale olie verschilt sterk voor de verschillende fracties. De lichte fracties (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18}) gaan met name verloren door vervluchtiging, de zware fractie (C_{18} - C_{40}) met name door adsorptie;
- de verliezen van minerale olie bij filtreren en centrifugeren zijn (niet-lineair) afhankelijk van de uitgangskoncentraties;
- bij filtratie nemen de vervluchtigingsverliezen sterk toe met de filtratietijd;
- bij centrifugeren van standaardoplossingen is de recovery van minerale olie totaal hoger dan bij filtreren. Gezien de fractieverdeling van de in het onderzoek gebruikte olie is de invloed van de verliezen van de lichte fracties op de recovery van minerale olie totaal relatief gering;
- bij centrifugeren van eluaten zijn de opbrengsten hoger dan bij filtreren. Dit geldt in sterke mate voor moeilijk filtreerbare monsters met lange filtratietijden;
- uit de voor standaardoplossingen opgestelde massabalansen blijkt, dat de lichte fracties minerale olie (C_{10} - C_{12} en C_{12} - C_{18}) tijdens centrifugeren vrijwel volledig

- verloren gaan ten gevolge van vervluchtiging. Van de zware fractie (C_{18} - C_{40}) gaat circa 20% verloren door vervluchtiging, terwijl ruim 30% adsorbeert aan de wand van de centrifugebuis;
- uit de massabalansen voor suspensies blijkt dat de aanwezigheid van gronddeeltjes geen significante invloed heeft op de adsorptie van minerale olie aan de glaswand of op de vervluchtiging;
 - uit een aantal experimenten blijkt dat oplossingen van minerale olie in veel gevallen niet homogeen zijn.

Aanbevelingen

- de verliezen bij zowel centrifugeren als filtreren van waterige oplossingen met minerale olie zijn meer dan 50%. Gezien de duidelijk hogere opbrengsten van minerale olie bij centrifugeren van eluaten (met name bij langere filtratietijden), verdient centrifugeren de voorkeur boven filtreren bij uitloogproeven voor minerale olie;
- de opbrengst van de zware fractie van minerale olie is veel beter dan de opbrengst van de lichte fractie. Overwogen dient te worden om uitloogproeven voor minerale olie specifiek te richten op deze zware fractie (C_{18} - C_{40});
- in verder ontwikkelingsonderzoek voor uitloogproeven dient specifiek aandacht besteed te worden aan de vorming van discrete oliefase, met name bij schudproeven.

1. INLEIDING

Het doel van het in deze deelrapportage 2 beschreven onderzoek is gelegen in het kwantificeren van verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten door middel van centrifugeren en door middel van filtreren.

Voor de filtratieprocedure wordt een recovery vastgesteld aan de hand van filtratieproeven met standaardoplossingen van minerale olie in RO-water. Deze experimenten zijn beschreven in hoofdstuk 2.

Op vergelijkbare wijze, beschreven in hoofdstuk 3, wordt een recovery vastgesteld voor het centrifugeren van standaardoplossingen van minerale olie in RO-water.

In hoofdstuk 4 wordt een vergelijking gemaakt tussen de opbrengsten van minerale olie bij het filtreren en het centrifugeren van eluaten die minerale olie bevatten.

In hoofdstuk 5 wordt, op grond van een vergelijking tussen de bij centrifugeren en filtreren optredende verliezen, een keuze gemaakt voor de meest geschikte techniek, en voor de apparatuur en werkwijze waarmee deze afscheiding uitgevoerd dient te worden. Hoofdstuk 6 behandelt het opstellen van massabalansen over de centrifugeprocedure. Dit onderzoek heeft als doel het vaststellen van de oorzaken van de tijdens de centrifugeprocedure optredende verliezen, om te kunnen komen tot aanbevelingen om deze verliezen te kunnen beperken.

In hoofdstuk 7 wordt onderzocht of door verschuiven van de gehanteerde grenzen voor de fracties van minerale olie (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} , C_{18} - C_{40}) het fractie-bereik van de centrifuge methode verhoogd kan worden bij gelijk blijvende recovery.

2. RECOVERY BIJ HET FILTREREN VAN STANDAARDOPLOSSINGEN

2.1. Inleiding

Op basis van een minerale olie-standaard in ethylacetaat werden in RO-water oplossingen met verschillende gehalten minerale olie bereid. Deze oplossingen werden over twee verschillende filtratie-opstellingen afgefilterd, waarna de recoveries van minerale olie werden vastgesteld.

2.2. Materiaal en methoden

2.2.1. Materialen

Standaardoplossingen

Uitgangspunt voor de bereiding van standaardoplossingen van minerale olie in water was een minerale olie-standaard, betrokken van het RIVM Laboratorium voor Organisch-analytische Chemie (LOC), met als code REF-MO4. De standaard bestond uit een mengsel van diesel en motorolie zonder additieven zoals bijvoorbeeld alcoholen, emulgatoren, anti-oxidantia of (organo-)metaalverbindingen.

Uit deze standaard werd een stockoplossing in ethylacetaat bereid, met een minerale olie gehalte van 0.75 mg/l.

Uitgaande van deze stockoplossing in ethylacetaat werden een aantal oplossingen in RO-water bereid, zoals weergegeven in tabel 2.1.

Tabel 2.1, *Concentraties MO en verdeling over de fracties in de standaardoplossingen*

	concentratie minerale olie (mg/l)						
	C ₁₀ -C ₁₂		C ₁₂ -C ₁₈		C ₁₈ -C ₄₀		ΣC ₁₀ -C ₄₀
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	
oplossing 1	0.01	4.6	0.09	31.3	0.18	64.1	0.28
oplossing 2	0.07	4.6	0.45	31.3	0.91	64.1	1.43
oplossing 3	0.68	4.6	4.63	31.3	9.49	64.1	14.8

Filtratie-opstellingen

Ten behoeven van de filtratie-experimenten werd gebruik gemaakt van een tweetal opstellingen.

Opstelling 1 bestond uit een membraanfilter van het merk Schleicher und Schull, type RC 55, bestaande uit geregenereerd cellulose met een poriediameter van $0.45\ \mu\text{m}$. Als voorfilter werd gebruik gemaakt van een glasvezelfilter van het merk Schleicher und Schull, type nr.8. De poriegrootte van het glasfilter bedroeg $0.75\text{-}1.5\ \mu\text{m}$.

De combinatie van filters werd geplaatst in een van een glasfrit voorzien filterhouder. De filtratie werd uitgevoerd onder vacuüm (waterstraalpompe).

Opstelling 2 werd op dezelfde wijze opgebouwd, met weglating van het membraanfilter.

2.2.2. Methoden

Bepaling van het minerale olie gehalte van de waterige oplossingen werd uitgevoerd door middel van liquid-liquid extractie, gevolgd door gaschromatografische analyse met FID.

Liquid-liquid extraction (LLE)

LLE is uitgevoerd door een wateroplossing twee maal te extraheren met hexaan. De hexaanextracten zijn bij elkaar gevoegd, gedroogd met watervrij natriumsulfaat (5 uren verhit bij 500°C) en geconcentreerd door indamping met behulp van Kuderna Danish indamptoestellen en zuiver stikstof. Op het ingedampte extract is een clean-up behandeling toegepast met behulp van florisil om de polaire verbindingen te verwijderen. Het hexaanextract is tot een bekend volume ingedampt met behulp van zuiver stikstof en geanalyseerd met behulp van gaschromatografie.

Gaschromatografische analyse

De gaschromatografische analyse van de extracten is uitgevoerd op basis van condities beschreven in VPR C85-19 en ontwerpnorm NEN 5733. De belangrijkste condities waren:

- cold on-column injectie (injectievolume tussen 1.0 en $5.0\ \mu\text{l}$);
- detectie door middel van vlamionisatie;
- scheiding n-alkanen over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen $1\text{m} * 0.53\text{mm}$) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte $0.27\ \mu\text{m}$ en afmetingen $25\text{m} * 0.25\text{mm}$);
- scheiding minerale olie over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen $2\text{m} * 0.53\text{mm}$) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte $0.12\ \mu\text{m}$ en afmetingen $10\text{m} * 0.25\text{mm}$);
- dragergas gezuiverd stikstof;
- oventemperatuur geprogrammeerd (van 60°C naar 300°C).

2.3. Experimenteel

De drie in tabel 2.1 beschreven oplossingen van minerale olie werden elk afgefiltreerd in opstelling 1 (membraanfilter + glasfiberfilter) en in opstelling 2 (alleen glasfiberfilter). Alle experimenten werden in drievoud uitgevoerd. Het af te filtreren volume bedroeg in alle gevallen 900 ml. De tijdsduur tussen het bereiden van de waterige oplossingen en het uitvoeren van de filtratie experimenten bedroeg in alle gevallen minder dan 1 uur.

De recovery met betrekking tot het filtreren van waterige oplossingen van minerale olie werd ten behoeve van dit onderzoek gedefinieerd volgens onderstaande vergelijking:

$$recovery = \frac{\text{concentratie in filtraat}}{\text{uitgangskoncentratie}} * 100\%$$

Na het uitvoeren van de filtraties in opstelling 1 werden, voor elk van de oplossingen, éénmaal het membraanfilter en het glasvezelfilter geëxtraheerd met 200 ml hexaan voor verdere opwerking en analyse. Het percentage minerale olie geadsorbeerd aan de filters werd bepaald volgens:

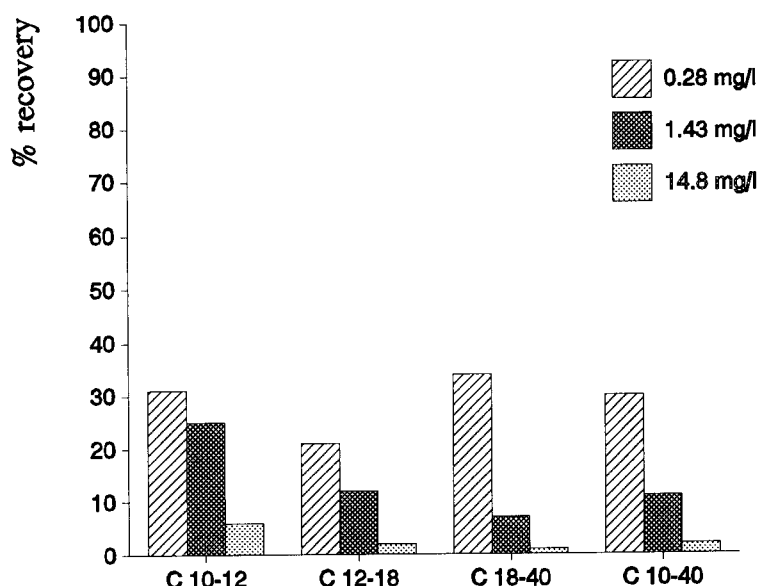
$$\% \text{ geadsorbeerd} = \frac{\text{hoeveelheid MO geëxtraheerd uit filters}}{\text{hoeveelheid MO in uitgangsooplossing}} * 100\%$$

2.4. Resultaten

De resultaten van de filtratieproeven over opstelling 1 (membraanfilter met glasfiber voorfilter) zijn weergegeven in tabel 2.2 en figuur 2.1.

Tabel 2.2, *Filtratie van standaardoplossingen over membraanfilter met glasfiber voorfilter (n=3)*

concentratie MO (mg/l)	% recovery				% geadsorbeerd aan filter
	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₈ -C ₄₀	ΣC ₁₀ -C ₄₀	
0.28	31 ± 16	21 ± 5	34 ± 6	30 ± 3	41
1.43	25 ± 5	12 ± 3	7 ± 1	11 ± 2	7
14.8	6 ± 4	2 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	12



Figuur 2.1 *Percentuele recoveries bij filtratie (membraanfilter + voorfilter) van 3 standaardoplossingen (uitgangskonzentraties 0.28, 1.43 en 14.8 mg/l minerale olie), uitgesplitst naar fracties.*

De recoveries van de filtratieprocedure zijn laag, en nemen af met toenemende uitgangskonzentratie in de te filtreren oplossing. Mogelijk duidt de afnemende recovery op het optreden van oplosbaarheidsbeperkingen.

De lage recoveries kunnen in principe aan drie mogelijke oorzaken worden toegeschreven: afbraak van minerale olie, vervluchtiging of adsorptie.

Het is zeer onwaarschijnlijk dat significante hoeveelheden minerale olie verloren zijn gegaan ten gevolge van (microbiologische) afbraakprocessen. De tijdsduur van de experimenten was hiervoor te kort (minder dan 8 uur van bereiding van de oplossing tot extractie). Tevens werd gewerkt met "schone" standaardoplossingen en RO-water, waarin de microbiologische activiteit zeer gering geacht mag worden.

Het optreden van vervluchtigingseffecten kan niet uitgesloten worden. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de filtratietijden circa 10 minuten bedroegen. In geval van vervluchtiging zou tevens de recovery van de lichte fracties van de minerale olie systematisch lager moeten zijn dan de recovery van de zware fracties. Dit effect werd niet duidelijk waargenomen.

Verliezen ten gevolge van adsorptie treden duidelijk op tijdens de filtratieproeven, zoals blijkt uit de aan de filters geadsorbeerde minerale olie. Er is echter geen eenduidig

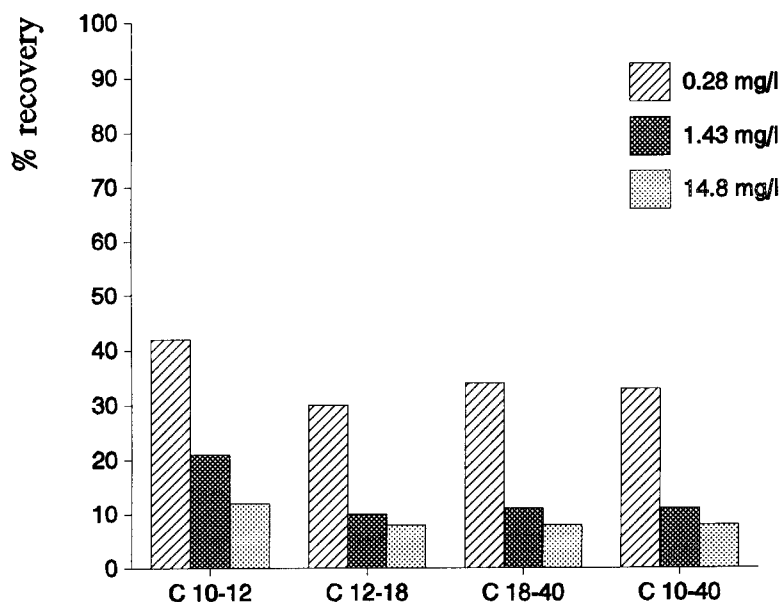
verband tussen de aan de filters geadsorbeerde hoeveelheid en de recovery. Dit duidt er mogelijk op dat ook aan andere delen van de filtratie-opstelling en het gebruikte glaswerk adsorptie optreedt.

Een aanwijzing voor het optreden van adsorptieverschijnselen is eveneens gelegen in het feit dat voor de hogere concentratieranges de opbrengst van de zware fracties duidelijk lager is dan de opbrengst van de lichte fracties.

De resultaten van de filtratieproeven over opstelling 2 (glasfiber filter) zijn weergegeven in tabel 2.3 en figuur 2.2. De uitkomsten geven zowel wat betreft de totale recovery als de verdeling over de fracties een beeld te zien dat niet significant afwijkt van de filtraties over het voorfilter met membraanfilter.

Tabel 2.3, *Filtratie van standaardoplossingen over een glasfiber voorfilter (n=3)*

concentratie MO (mg/l)	% recovery			
	$C_{10}-C_{12}$	$C_{12}-C_{18}$	$C_{18}-C_{40}$	$\Sigma C_{10}-C_{40}$
0.28	42 ± 4	30 ± 5	34 ± 13	33 ± 10
1.43	21 ± 2	10 ± 11	11 ± 1	11 ± 1
14.8	12 ± 4	8 ± 3	8 ± 5	8 ± 4



Figuur 2.2 *Percentuele recoveries bij filtratie over voorfilter van 3 standaardoplossingen (uitgangskoncentraties 0.28, 1.43 en 14.8 mg/l minerale olie), uitgesplitst naar fracties.*

2.5 Conclusie

Bij het filtreren van standaardoplossingen van minerale olie in water treden grote verliezen van minerale olie op. De recovery van minerale olie bedraagt 10-30%. De optredende verliezen lijken het gevolg te zijn van zowel vervluchtiging als van adsorptie van minerale olie aan de filtratie opstelling.

De recovery varieert sterk voor zowel de verschillende concentratie niveaus als voor de verschillende fracties minerale olie.

Op grond van deze waarnemingen lijkt filtratie geen geschikte methode om deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ te verwijderen uit eluaten die minerale olie bevatten.

3. RECOVERY BIJ HET CENTRIFUGEREN VAN STANDAARDOPLOSSINGEN

3.1. Inleiding

Op basis van een minerale olie-standaard in ethylacetaat werden in RO-water oplossingen met verschillende gehalten minerale olie bereid. Deze oplossingen werden gecentrifugeerd volgens een voorschrift waarmee het (in theorie) mogelijk is om deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten te verwijderen. Na de centrifugeprocedure werden de recoveries van minerale olie werden vastgesteld.

3.2. Materiaal en methoden

3.2.1. Materialen

Standaardoplossingen

Bereiding van standaardoplossingen van minerale olie in water werd uitgevoerd volgens dezelfde procedure als beschreven onder paragraaf 2.2.1.

Centrifuge-apparatuur

Ten behoeve van de experimenten werd gebruik gemaakt van een centrifuge van het merk Hereaus, type Varifuge GL 4100. Dit type centrifuge is niet gethermostatiseerd. De gebruikte centrifugebuizen waren van glas, met een (centrifugeerbare) inhoud van 200 ml.

3.2.2. Methoden

Bepaling van het minerale olie gehalte van de waterige oplossingen werd uitgevoerd door middel van liquid-liquid extractie, gevolgd door gaschromatografische analyse. De procedure hiervoor is beschreven in paragraaf 2.2.2.

3.3. Experimenteel

De drie in tabel 2.1 beschreven oplossingen van minerale olie werden elk gecentrifugeerd. Hiertoe werd 600 ml van de oplossing verdeeld over drie centrifugebuizen. De vierde centrifugebuis werd gevuld met RO-water ten behoeve van een blanco-experiment. De tijdsduur tussen het bereiden van de waterige oplossingen en het uitvoeren van de centrifuge experimenten bedroeg in alle gevallen minder dan 1 uur.

De tijdsduur van het centrifugeren bedroeg 75 minuten, bij een snelheid van 5000 toeren per minuut (overeenkomend met een versnelling van 3500 g). Deze centrifuge-instellingen zijn afgeleid uit onderstaande vergelijking. Uit het in RIVM-rapport 771402017 [11]

beschreven onderzoek is gebleken dat onder deze condities deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ even effectief verwijderd worden uit eluaten als met behulp van een membraanfilter.

$$t = \frac{\ln\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right) * 2.5 * 10^9}{n^2}$$

met: t = centrifugetijd (min)
 $r_{\max}$ = afstand onderkant centrifugebuis - rotoras (cm)
 $r_{\min}$ = afstand bovenkant vloeistofniveau - rotoras (cm)
 n = toerental centrifuge (rpm)

Uit bovenstaande vergelijking blijkt dat de tijd die benodigd is om bij een toerental van 5000 rpm deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ te sedimenteren afhankelijk is van tot welk niveau de centrifugebuizen gevuld worden. Bij een in de centrifugebuis gebracht volume van 150 ml en 200 ml bedraagt de benodigde centrifugetijd respectievelijk 52 en 75 minuten.

De recovery met betrekking tot het centrifugeren van waterige oplossingen van minerale olie werd ten behoeve van dit onderzoek gedefinieerd volgens onderstaande vergelijking:

$$\text{recovery} = \frac{\text{concentratie in supernatant}}{\text{uitgangskoncentratie}} * 100\%$$

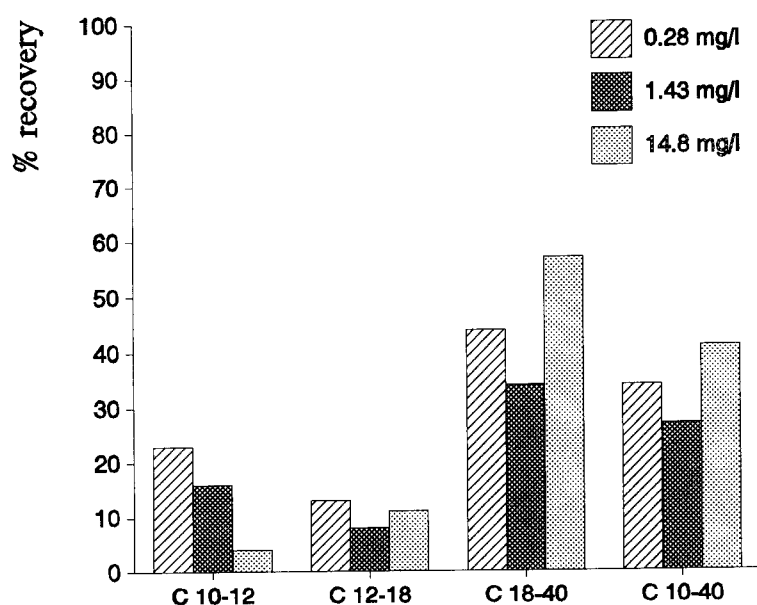
Na centrifugeren werd de inhoud van de drie centrifugebuizen samengevoegd en geëxtraheerd voor verdere opwerking en analyse op minerale olie. De centrifuge experimenten werden voor elk van de drie oplossingen in drievoud uitgevoerd.

3.4. Resultaten

De resultaten van de centrifugeproeven zijn weergegeven in tabel 3.1 en figuur 3.1.

Tabel 3.1, *Percentuele recoveries bij het centrifugeren van standaardoplossingen*

concentratie MO (mg/l)	recovery (%)			
	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₈ -C ₄₀	ΣC ₁₀ -C ₄₀
0.28 (n = 3)	23 ± 7	13 ± 4	44 ± 4	34 ± 3
1.43 (n = 3)	16 ± 8	8 ± 3	34 ± 2	27 ± 3
14.8 (n = 2)	4 ± 1	11 ± 1	57 ± 11	41 ± 8



Figuur 3.1 *Percentuele recoveries bij centrifugeren van 3 standaardoplossingen (uitgangskonzentraties 0.28, 1.43 en 14.8 mg/l minerale olie), uitgesplitst naar fracties.*

De recoveries van minerale olie bij de centrifugeproeven zijn voor de zware fractie C_{18} - C_{40} hoger dan de recoveries bij de filtratieproeven. De recovery lijkt minder sterk afhankelijk te zijn van de uitgangskoncentratie dan bij de filtratieproeven.

In tegenstelling tot bij de filtratieproeven zijn de recoveries van de zware componenten hoger dan de recoveries van de lichte componenten. Dit suggereert dat er tijdens het centrifugeren vervluchtigingsverliezen optreden. Hoewel de temperatuur van de water-monsters tijdens het centrifugeren niet significant boven de heersende kamertemperatuur steeg, kan de vervluchtiging van minerale olie versterkt worden door de grote volumina langsstromende lucht over de (niet afgesloten) centrifugebuizen bij de toegepaste hoge centrifugesnelheid (5000 rpm).

3.5 Conclusie

Bij het centrifugeren van standaardoplossingen van minerale olie in water treden verliezen van minerale olie op. De recovery van minerale olie bedraagt circa 30-40%.

De optredende verliezen lijken het gevolg te zijn van vervluchtiging.

De recovery varieert zeer sterk voor de verschillende fracties minerale olie. De verschillen tussen de verschillende concentratieniveaus variëren minder sterk.

4. OPBRENGST BIJ HET FILTREREN EN CENTRIFUGEREN VAN ELUATEN

4.1. Inleiding

Een drietal waterige oplossingen met minerale olie zijn bereid door het uitvoeren van roerproeven en schudproeven op (al dan niet kunstmatig) met MO verontreinigde materialen. Op deze oplossingen zijn zowel filtratie als centrifuge experimenten uitgevoerd. Uit de vergelijking van de gemeten gehalten minerale olie in gecentrifugeerde en gefiltreerde eluaten is bepaald welke methode de hoogste "opbrengst" levert.

4.2. Materiaal en methoden

4.2.1. Materialen

Uitgangsmaterialen voor eluaatbereiding

Grond 1 bestond uit een mengmonster van 22 zandige deelpartijen, afkomstig van het Service Centrum Grondreiniging (SCG). Het gehalte minerale olie aanwezig als historische verontreiniging (zoals opgegeven door SCG) bedroeg 6800 mg/kg ds.

Grond 1 werd in het laboratorium additioneel gespiked met een mengsel van benzine (BP, Euroloodvrij 95), diesel (Q8) en motorolie (BP Visco 2000). De benzinefractie van het mengsel werd hierbij gebruikt als "oplosmiddel" voor de diesel en motorolie, zonder dat van verdere oplosmiddelen gebruik werd gemaakt. De spiking werd uitgevoerd door het mengsel onder voortdurend mengen over Grond 1 uit te druppelen met behulp van een pipet, waarna Grond 1 gedurende 4 dagen onder uitsluiting van licht bij kamertemperatuur geconditioneerd werd. Na spiken bedroeg het gehalte minerale olie van Grond 1 10.900 mg/kg (berekend). Het droge stof gehalte van de grond bedroeg 80.1 %. De samenstelling van Grond 1 is weergegeven in tabel 4.1.

Tabel 4.1, *Gehalte minerale olie van Grond 1*

fractie	oorspronkelijk gehalte MO	MO toegevoegd		uiteindelijk gehalte MO (berekend)	
	mg/kg ds	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%
$\Sigma C_{10}-C_{12}$	2315	366	9.0	2681	24.7
$\Sigma C_{12}-C_{18}$	3247	1024	25.6	4271	39.3
$\Sigma C_{18}-C_{40}$	1300	2616	65.4	3916	36.0
$\Sigma C_{10}-C_{40}$	6862	4006	100.0	10868	100

Grond 2 werd bereid door een klei-achtige grond (79.9 % droge stof, niet verontreinigd met minerale olie of voor analyse storende verbindingen) te spiken met het in paragraaf 4.2.1 beschreven mengsel van benzine, diesel en motorolie tot een gehalte minerale olie van 4000 mg/kg. Het spiken werd uitgevoerd op dezelfde wijze als voor Grond 1. Grond 2 werd eveneens 4 dagen bij kamertemperatuur onder uitsluiting van licht geconditioneerd. De samenstelling van Grond 2 is weergegeven in tabel 4.2.

Tabel 4.2, *Gehalte minerale olie van Grond 2*

fractie	oorspronkelijk gehalte MO	MO toegevoegd		uiteindelijk gehalte MO (berekend)	
	mg/kgds	mg/kgds	%	mg/kgds	%
$\Sigma C_{10}-C_{12}$	-	360	9.0	360	9.0
$\Sigma C_{12}-C_{18}$	-	1024	25.6	1024	25.6
$\Sigma C_{18}-C_{40}$	-	2616	65.4	2616	65.4
$\Sigma C_{10}-C_{40}$	-	4000	100.0	4000	100.0

Ten behoeve van de bereiding van eluaten van bouw- en sloopafval (B&S 1) werd een monster bouw- en sloopafval (87.6 % droge stof, niet verontreinigd met minerale olie of voor analyse storende verbindingen) gespiked met het in paragraaf 4.2.1 beschreven mengsel van benzine, diesel en motorolie tot een minerale olie gehalte van 4000 ppm. Na het spiken, uitgevoerd op de zelfde wijze als voor Grond 1, werd B&S 1 gedurende 4 dagen onder uitsluiting van licht bij kamertemperatuur geconditioneerd. De samenstelling van B&S 1 is weergegeven in tabel 4.3.

Tabel 4.3, *Gehalte minerale olie van B&S 1*

fractie	oorspronkelijk gehalte MO	MO toegevoegd		uiteindelijk gehalte MO (berekend)	
	mg/kgds	mg/kgds	%	mg/kgds	%
$\Sigma C_{10}-C_{12}$	-	360	9.0	360	9.0
$\Sigma C_{12}-C_{18}$	-	1024	25.6	1024	25.6
$\Sigma C_{18}-C_{40}$	-	2616	65.4	2616	65.4
$\Sigma C_{10}-C_{40}$	-	4000	100.0	4000	100.0

Filtratie-opstelling

Ten behoeve van de filtratie experimenten werd gebruik gemaakt van de in paragraaf 2.2.1 beschreven opstelling 1 (membraanfilter met glasfiber voorfilter, vacuüm door middel van waterstraalpomp).

Centrifuge opstelling

Ten behoeve van de centrifuge experimenten werd gebruik gemaakt van de centrifuge van het merk Hereaus, type Varifuge GL 4100.

4.2.2. Methoden

Bepaling van het minerale olie gehalte van de eluaten werd uitgevoerd door middel van liquid-liquid extractie, gevolgd door gaschromatografische analyse. De procedure hiervoor is beschreven in paragraaf 2.2.2.

4.3. Experimenteel

Bereiding van de eluaten

220 gram van Grond 1 werd in een donkergekleurde 10-liter fles gebracht en aangevuld met RO-water tot liquid/solid verhouding (L/S) 10. Het systeem werd geroerd door middel van een bovenroerder met teflon roerblad. Als roeropzet werd gebruik gemaakt van een doorboorde kunststof schroefkop. Na 23 uur werd het roeren gestopt. Na 1 uur bezinken werd de suspensie gedecanteerd naar een tweetal erlenmeyers. Uit elk van deze erlenmeyers werd met behulp van een teflon slang van 60 cm lengte eluaat overgeheveld ten behoeve van filtratie en centrifuge experimenten.

100 gram van Grond 2 werd in een donkergekleurde 1 liter fles gebracht, met RO-water aangevuld tot L/S 10 en gedurende 23 uur geschud in een Turbula schudmachine (drie-dimensionale agitatie). Na 1 uur bezinken werd de suspensie gedecanteerd naar een erlenmeyer. Uit deze erlenmeyer werd met behulp van een teflon slang van 60 cm lengte 400 ml eluaat overgeheveld voor filtratie en 400 ml voor centrifugeren.

Op 100 gram van Grond 2 werden dezelfde handelingen uitgevoerd ter verkrijging van een onafhankelijk duplomonster.

Uitgaande van 100 gram van B&S 1 werd op dezelfde wijze als beschreven voor Grond 2 een suspensie bereid (L/S 10) en gescheiden in twee fracties. 100 gram B&S 1 werd op dezelfde wijze behandeld ter verkrijging van een duplomonster.

Filtreren van de eluaten

De uit Grond 1, Grond 2 en B&S 1 bereide eluaten werden afgefiltreerd over de in paragraaf 4.2.1 beschreven filtratie opstelling. Het afgefilterde volume bedroeg in alle gevallen 400 ml. Over dezelfde opstelling werd 400 ml RO-water afgefiltreerd ten behoeve van een blanco bepaling.

Centrifugeren van de eluaten

De uit Grond 1, Grond 2 en B&S 1 bereide eluaten werden gecentrifugeerd met behulp van de in paragraaf 4.2.1 beschreven centrifuge opstelling. De centrifugesnelheid bedroeg in alle gevallen 5000 rpm. Het gecentrifugeerde volume was niet in alle gevallen gelijk. De centrifugetijden werden aangepast aan het volume in de buizen aan de hand van de in paragraaf 3.3 opgenomen vergelijking 3, met een minimum van 60 minuten en een maximum van 75 minuten.

Na centrifugeren werd de inhoud van de centrifugebuizen samengevoegd voor verdere opwerking en analyse. Eén van de centrifugebuizen werd gevuld met RO-water ten behoeve van een blanco bepaling.

4.4. Resultaten

De resultaten van de filtratie- en centrifugeproeven op suspensies zijn weergegeven in tabel 4.4 en figuur 4.1 De duplo experimenten op Grond 2 en B&S 1 zijn gecodeerd als ...#1 en ...#2.

Bij alle eluaten was zowel voor als na filtreren/centrifugeren in meer of mindere mate een olie-geur waarneembaar.

De pH van de eluaten van de grondmonsters bedroeg (na filtreren/centrifugeren) circa 8. De pH van de bouw- en sloopafvalmonsters bedroeg circa 10. Er werden geen pH-verschillen waargenomen tussen gecentrifugeerde en gefiltreerde monsters groter dan 0.5 pH-eenheid.

Het supernatant van Grond 1#1 leek (ook na 30 minuten aanvullend centrifugeren) niet helder te zijn. Dit effect bleek echter te wijten aan het neerslaan van deeltjes op de zijwanden van de centrifugebuizen. Alle overige eluaten waren na centrifugeren op het oog helder.

Filtreren leidde in alle gevallen tot heldere filtraten. De benodigde tijdsduur voor filtratie bedroeg voor grond 1#1, grond 2#1 en grond 2#2 circa 60 minuten. Eluaten bereid uit B&S 1#1 en B&S 1#2 daarentegen konden in minder dan 5 minuten afgefiltreerd worden.

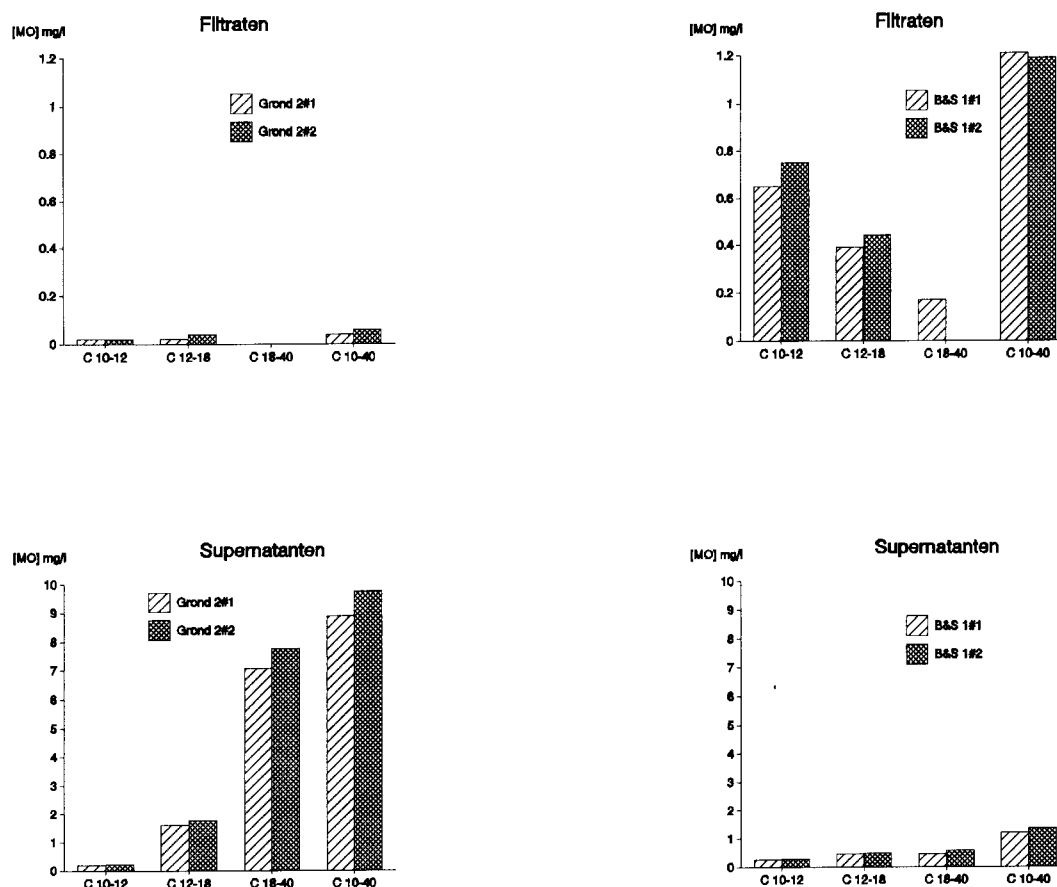
Tabel 4.4, Resultaten van de filtratie- en centrifugeproeven op eluaten

		concentratie minerale olie (mg/l)			
		$C_{10}-C_{12}$	$C_{12}-C_{18}$	$C_{18}-C_{40}$	$\Sigma C_{10}-C_{40}$ *
grond 1#1	supernatant	0.05	1.40	10.80	12.25
roerproef	filtraat	0	0	0.55	0.55
L/S 10	verschil **	0.05	1.40	10.25	11.70
grond 2#1	supernatant	0.20	1.61	7.07	8.88
schudproef	filtraat	0.02	0.02	0	0
L/S 10	verschil **	0.18	1.59	7.07	8.88
grond 2#2	supernatant	0.23	1.76	7.78	9.77
schudproef	filtraat	0.02	0.04	0	0
L/S 10	verschil **	0.21	1.72	7.78	9.77
B&S 1#1	supernatant	0.26	0.47	0.47	1.21
schudproef	filtraat	0.65	0.39	0.17	1.21
L/S 10	verschil **	- 0.39	0.08	0.30	0
B&S 1#2	supernatant	0.29	0.50	0.58	1.37
schudproef	filtraat	0.75	0.44	0	1.19
L/S 10	verschil **	- 0.46	0.06	0.58	0.18

Supernatant = gecentrifugeerd, filtraat = gefiltreerd

* De concentraties $\Sigma C_{10}-C_{40}$ zijn bepaald door middel van integratie van het gehele chromatogram tussen C_{10} en C_{40} ; door afrondingsverschillen is de concentratie MO $\Sigma C_{10}-C_{40}$ niet altijd gelijk aan $C_{10}-C_{12} + C_{12}-C_{18} + C_{18}-C_{40}$;

** Verschil = concentratie supernatant - concentratie filtraat.



Figuur 4.1 Resultaten van de filtratie- en centrifugeproeven op suspensies (de schaalverdeling is verschillend voor filtraten en supernatanten).

Bij het bereiden van de suspensie uit Grond 1 met behulp van een roerproef werd waargenomen dat op onderdelen van de opstelling (de glazen fles en met name de roerstaaf) een discrete oliefase aanwezig was in de vorm van zwarte "druppels", vermengd met vaste stoffen van het monster. Bij het decanteren van de suspensie bleef deze "oliefase" achter aan de gebruikte testopstelling. Er werd na centrifugeren geen drijflaag van minerale olie waargenomen op het vloeistofoppervlak. Het filterresidue van grond 1#1 leek op grond van een waargenomen schittering bedekt te zijn met een oliefilm.

Bij de uitvoering van de schudproeven bleef met name aan de dop van de fles olie-achtig materiaal achter. Na centrifugeren werden geen drijflagen waargenomen op de supernatanten. Op de filterresiduen werden geen oliefilms waargenomen.

De uitkomsten van de duplo experimenten (grond 2#1 en 2#2, B&S 1#1 en 1#2) bleken een spreiding te vertonen van circa 10% voor zowel de gefiltreerde als de gecentrifugeerde monsters. Deze relatieve goede herhaalbaarheid werd op grond van de lage recoveries van de filtratie- en centrifuge-experimenten met standaardoplossingen in RO-water niet verwacht. Mogelijk wijst de goede herhaalbaarheid op de solubilisatie van minerale olie door de invloed van zwevende stof.

In de filtraten van de grondachtige monsters was vrijwel geen minerale olie aantoonbaar. mogelijk is dit te wijten aan de relatief lange tijdsduur benodigd voor de filtraties (± 60 minuten).

De filtratie van de bouw- en sloopafval monsters verliep veel sneller (< 5 minuten). Bij B&S 1#1 en B&S 1#2 was dan ook nauwelijks verschil aantoonbaar in het minerale oliegehalte na filtreren en na centrifugeren.

4.5. Conclusie

Voor de eluaten bereid op basis van grondmonsters is de opbrengst aan minerale olie bij centrifugeren veel hoger dan bij filtreren. Deze verschillen lijken het gevolg van sterke vervluchtigingsverliezen bij filtreren in geval van de lichte oliefracties, en van adsorptie in geval van de zware oliefracties.

Voor de eluaten van bouw- en sloopafval zijn de opbrengsten voor de lichte oliefractie bij filtreren hoger dan bij centrifugeren. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het feit dat bij bouw- en sloopafval de voor filtreren benodigde tijd veel korter was dan bij de grondmonsters (< 5 min tegen 60 min), waardoor minder vervluchtigingsverliezen optreden. Voor de eluaten van bouw- en sloopafval zijn de opbrengsten voor de zware oliefractie bij filtreren lager dan bij centrifugeren. Deze fractie gaat met name verloren ten gevolge van adsorptie, een mechanisme dat in mindere mate afhankelijk is van de filtratietijd dan vervluchtiging.

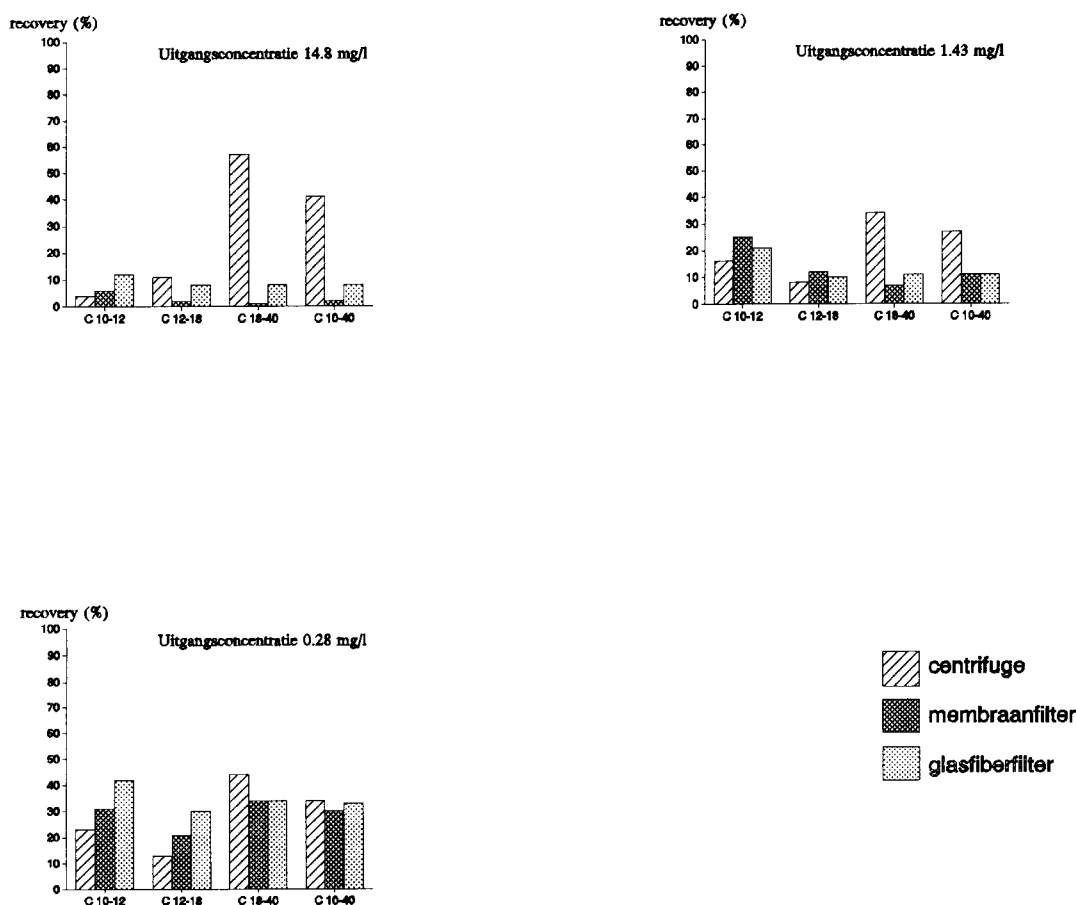
De spreiding tussen de uitgevoerde duplo-experimenten bedraagt circa 10%, zowel voor gefiltreerde als voor gecentrifugeerde eluaten. Dit is beter dan op grond van de experimenten met standaardoplossingen (hoofdstuk 2 en 3) verwacht werd. Mogelijk is dit een gevolg van de solubilisatie van minerale olie door in de eluaten aanwezige zwevende stof.

De waargenomen vorming van discrete oliefasen tijdens de uitvoering van de schud- en roerproeven zal mogelijk problematisch zijn bij de uitvoering van uitloogproeven. Aan dit verschijnsel dient nadere aandacht besteed te worden tijdens het ontwikkelingsonderzoek voor uitloogproeven op minerale olie.

5. VERGELIJKING TUSSEN FILTREREN EN CENTRIFUGEREN

Dit hoofdstuk geeft een samenvatting van de belangrijkste resultaten van hoofdstuk 2, 3 en 4. De resultaten worden met elkaar vergeleken, en op basis van deze vergelijking wordt een keuze gemaakt voor de meest geschikte techniek om deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ af te scheiden uit eluaten van uitloogproeven op minerale olie.

Uit de in figuur 5.1 weergegeven recoveries van filtratie- en centrifugeproeven op standaardoplossingen blijkt dat vooral de recovery van minerale olie C_{18} - C_{40} bij centrifugeren duidelijk hoger is dan bij filtratie.



Figuur 5.1 *Recoveries bij opwerking van drie verschillende concentratieniveaus minerale olie met behulp van centrifugeren, filtreren over een membraanfilter met glasfiber voorfilter en filtratie over enkel een glasfiber voorfilter.*

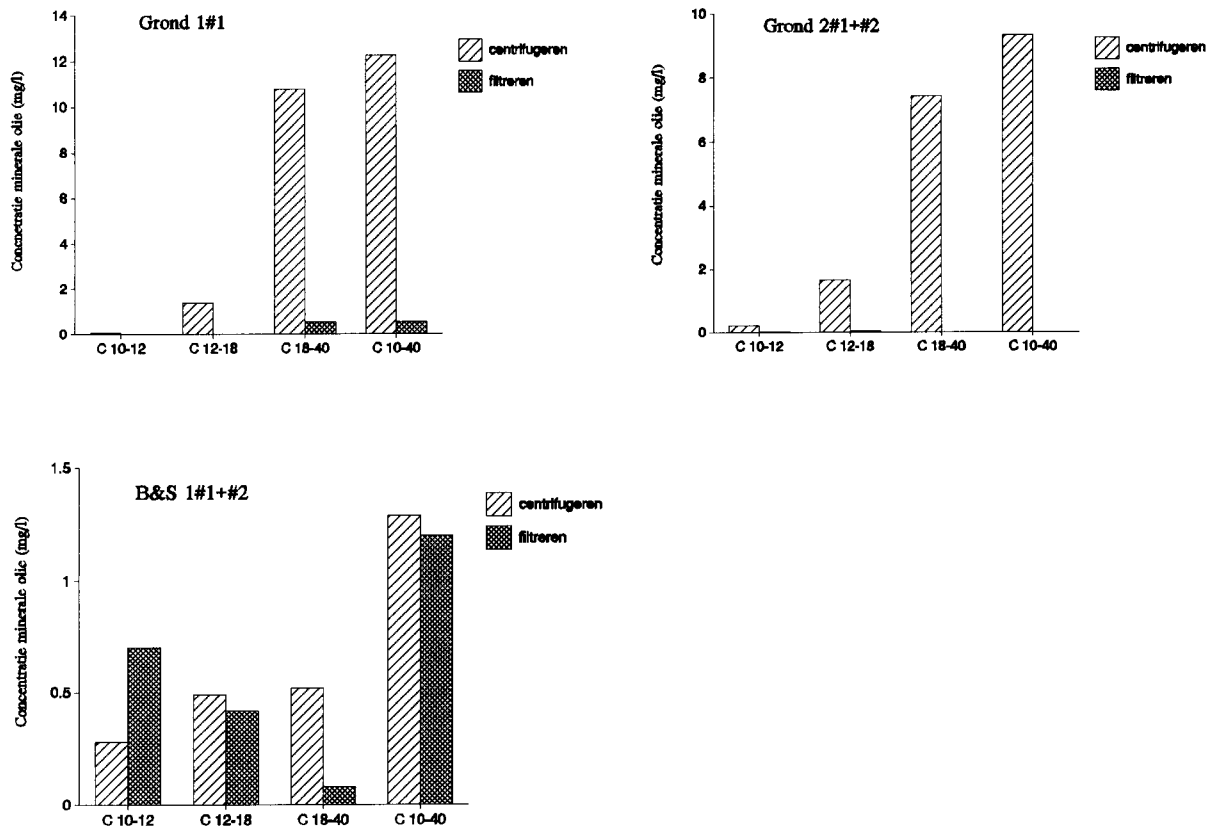
De recovery voor beide methoden is echter beduidend lager dan 100%. De recovery bij filtratie lijkt voor de lichte componenten beter te zijn dan bij centrifugeren. Dit kan verklaard worden uit tijdens centrifugeren optredende vervluchtigingsverliezen. Gezien de voor afscheiding van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ vereiste hoge centrifugesnelheden (5000 rpm) en de relatief grote hoeveelheden die gecentrifugeerd moeten worden, is het toepassen van afsluitbare centrifugebuizen of het afdekken van centrifugebuizen echter praktisch niet uitvoerbaar.

Gezien het feit dat de voor de experimenten gebruikte minerale olie standaard relatief weinig lichte componenten bevat (C_{10} - C_{12} 4.4 wt. %) is de invloed van het verlies van lichte fracties op de recovery van het totaal aan minerale olie relatief gering.

De lage recoveries van de filtratieprocedure lijken veroorzaakt te worden door een combinatie van vervluchtigings- en adsorptieverliezen. Verwacht mag worden dat de vervluchting (en daarmee het verlies van met name de lichte fracties) zal toenemen naarmate de benodigde filtratietijd groter is.

Dit beeld wordt bevestigd door de resultaten van de centrifuge- en filtratieproeven op suspensies, weergegeven in figuur 5.2. Voor de suspensies bereid uit grondmonsters, waarvoor de filtratietijden circa 60 minuten bedroegen, waren de gemeten concentraties na centrifugeren zéér veel hoger dan na filtreren.

Bij de suspensies bereid uit bouw- en sloopafval, waarvoor de filtratietijden slechts enkele minuten bedroegen, is de opbrengst van de lichte componenten na filtratie beduidend hoger dan na centrifugeren. Voor deze lichte componenten spelen adsorptie effecten een relatief geringe rol, en vervluchtigingsverliezen zijn laag door de zeer korte filtratietijd. De opbrengst aan zware componenten is veel groter na centrifugeren dan na filtreren. Dit kan verklaard worden uit het feit dat verliezen aan zware componenten veroorzaakt worden door adsorptie-effecten. Bij filtreren zijn adsorptieverliezen groter dan bij centrifugeren, en de factor tijd speelt hierbij slechts een geringe rol.



Figuur 5.2 *Gemeten concentraties minerale olie na centrifugeren en filtreren van suspensies bereid uit diverse monsters.*

In de praktijk van het routinematig uitgevoerde uitloogonderzoek is het een veel voorkomende situatie dat met name eluaten van grond- en slib-achtige monsters slechts moeizaam afgefilterd kunnen worden, met lange filtratietijden. Aangezien verontreinigingen met minerale olie met name bij deze soorten monsters van maatschappelijk belang zijn, en hierop dus ook de meeste uitloogproeven uitgevoerd zullen worden, verdient centrifugeren van de eluaten de voorkeur boven filtreren.

Het is echter noodzakelijk verder ontwikkelingsonderzoek te verrichten om de opbrengst van de centrifugeprocedure te verbeteren.

6. MASSABALANSEN VOOR DE CENTRIFUGE PROCEDURE

6.1. Inleiding

Massabalansen voor minerale olie zijn opgesteld over de centrifuge-procedure. Er zijn voor twee soorten experimenten massabalansen opgesteld: voor het centrifugeren van oplossingen van minerale olie in RO-water, en voor het centrifugeren van oplossingen van minerale olie waaraan grond is toegevoegd.

Het doel van het opstellen van de massabalansen is tweeledig:

- 1 het vaststellen langs welke route minerale olie verloren gaat (vervluchtiging, adsorptie aan de glaswand van de centrifugebuis of (in geval van eluaten) adsorptie aan de in de suspensie aanwezige zwevende stof);
- 2 het vaststellen van de invloed van de aanwezigheid van (grond)deeltjes in de suspensie op de recovery van de centrifuge-procedure.

6.2. Materialen en methoden

6.2.1. Materialen

Voor de bereiding van standaardoplossingen van minerale olie in water werd gebruik gemaakt van de in paragraaf 2.2.1 beschreven stockoplossing van minerale olie in ethylacetaat.

Voor het bereiden van suspensies werd gebruik gemaakt van OECD standaardgrond.

6.2.2. Methoden

Opwerking en analyse van waterige oplossingen op minerale olie werd uitgevoerd zoals beschreven in paragraaf 2.2.2. Het centrifugeren van oplossingen en suspensies werd uitgevoerd zoals beschreven in paragraaf 3.3.

6.3. Experimenteel

Massabalansen voor standaardoplossingen in RO-water

Voor de uitvoering van centrifugeproeven met standaardoplossingen van minerale olie in RO-water werd 1 ml van de minerale olie stockoplossing (in ethylacetaat) in een drietal centrifugebuizen gebracht. De centrifugebuizen werden met RO-water afgevuld tot 200 ml, waarna de oplossingen gehomogeniseerd werden door handmatig te roeren met een glazen roerstaaf.

Vervolgens werd met behulp van een pipet uit elke centrifugebuis 50 ml van de oplossing overgebracht naar een scheitrechter, waarin de oplossing werd geëxtraheerd met hexaan voor verdere opwerking en analyse. Uit de op deze wijze bepaalde concentraties minerale olie werden de hoeveelheden minerale olie die aanwezig waren in de centrifugebuizen (MO_{in}) berekend.

De drie centrifugebuizen werden vervolgens in de centrifuge (Hereaus Varifuge GL 4100) geplaatst, waarna een vierde buis met RO-water werd bijgeplaatst als blanco. Alle vier de buizen werden vervolgens (in één run van de centrifuge) gedurende 60 minuten gecentrifugeerd bij 5000 rpm.

Na afloop van het centrifugeren werd de inhoud van elke centrifugebuis overgebracht naar een scheitrechter. De buizen werden elk nagespoeld met 2 maal 100 ml RO-water, waarna het spoelwater eveneens werd overgebracht naar de scheitrecters. Het spoelwater en de minerale olie oplossingen werd gezamenlijk geëxtraheerd, waarna de concentratie minerale olie werd bepaald. Uit de op deze wijze bepaalde concentraties minerale olie werden de hoeveelheden minerale olie berekend die na centrifugeren in de oplossing aanwezig waren (MO_{uit}).

De centrifugebuizen werden vervolgens elk nagespoeld met 2 maal 100 ml hexaan. Door de hexaanfracties te analyseren op minerale olie werden de (reversibel) aan de centrifugebuizen geadsorbeerde hoeveelheden minerale olie (MO_{ads}) vastgesteld.

De hoeveelheid minerale olie die tijdens het centrifugeren vervluchtigt (MO_{vl}) wordt berekend volgens $MO_{vl} = MO_{in} - (MO_{uit} + MO_{ads})$. De massabalans voor minerale olie over de centrifugeprocedure luidt:

$$MO_{in} = MO_{uit} + MO_{ads} + MO_{vl}$$

Bovenstaande procedure is in drievoud uitgevoerd: drie runs van de centrifuge (a, b, c) met elk drie centrifugebuizen (a1.....c3). Massabalansen zijn opgesteld voor elk van de negen centrifugebuizen.

Massabalansen voor suspensies met minerale olie

Voor de uitvoering van centrifugeproeven met minerale olie in suspensies werd een minerale olie standaard (in ethylacetaat) in een drietal centrifugebuizen gebracht. De centrifugebuizen werden afgevuld tot 150 ml met een suspensie van OECD-grond in RO-water (3000 mg grond/l). Het systeem werd gehomogeniseerd door handmatig te roeren met een glazen roerstaaf. De concentratie minerale olie in de suspensie (MO_{in}) werd berekend uit de toegevoegde hoeveelheid minerale olie standaard.

De drie centrifugebuizen werden vervolgens in de centrifuge geplaatst, waarna een vierde

buis met RO-water werd bijgeplaatst als blanco. Alle vier de buizen werden vervolgens (in één run van de centrifuge) gedurende 60 minuten gecentrifugeerd bij 5000 rpm.

Na afloop van het centrifugeren werd het supernatant overgebracht naar een voorgewogen scheidtrechter. De hoeveelheid supernatant werd vastgesteld door naweging, en vervolgens geëxtraheerd met hexaan. Uit analyse van de hexaanfractie werden de hoeveelheden minerale olie berekend die na centrifugeren in de suspensie aanwezig waren (MO_{uit}). De vaste resten werden uit de centrifugebuizen gespoeld met 2 maal 100 ml RO-water tot de buis vrij was van gronddeeltjes. Het grond/watermengsel werd geëxtraheerd met hexaan, waarna de hoeveelheden aan de grondfase geadsorbeerde minerale olie (MO_{grond}) werden vastgesteld.

De centrifugebuizen werden elk nagespoeld met 2 maal 100 ml hexaan. Door de hexaanfracties te analyseren op minerale olie werden de (reversibel) aan de centrifugebuizen geadsorbeerde hoeveelheden minerale olie (MO_{ads}) vastgesteld.

De hoeveelheid minerale olie die tijdens het centrifugeren vervluchtigt (MO_{vl}) wordt berekend volgens $MO_{vl} = MO_{in} - (MO_{uit} + MO_{grond} + MO_{ads})$. De massabalans voor minerale olie over de centrifugeprocedure luidt:

$$MO_{in} = MO_{uit} + MO_{grond} + MO_{ads} + MO_{vl}$$

Bovenstaande procedure is in drievoud uitgevoerd: drie runs van de centrifuge (a, b, c) met elk drie centrifugebuizen (a1.....c3). Massabalansen zijn opgesteld voor elk van de negen centrifugebuizen

6.4 Resultaten

Bij het opstellen van massabalansen op standaardoplossingen van minerale olie werd een bekende hoeveelheid van een olie standaard in een centrifugebuis gebracht, en vervolgens met water aangevuld tot 200 ml. Hieruit zijn de beginconcentraties in de buizen berekend. De beginconcentraties zijn tevens gemeten, door 50 ml uit de centrifugebuis te pipetteren en te analyseren op minerale olie.

Bij alle negen in de proeven betrokken centrifugebuizen bleken de gemeten waarden sterk af te wijken van de berekende waarden, terwijl de onderlinge spreiding in de gemeten waarden hoog is. Naar alle waarschijnlijkheid is de bepaling van MO_{in} (door met een pipet monsters te nemen uit de centrifugebuis) niet representatief uitgevoerd. Om deze reden is voor het opstellen van de massabalansen gerekend met gecorrigeerde waarden

voor MO_{in} . De correctie is uitgevoerd door de berekende hoeveelheid MO_{in} te corrigeren voor de hoeveelheid die uit de centrifugebuis is gepipetteerd.

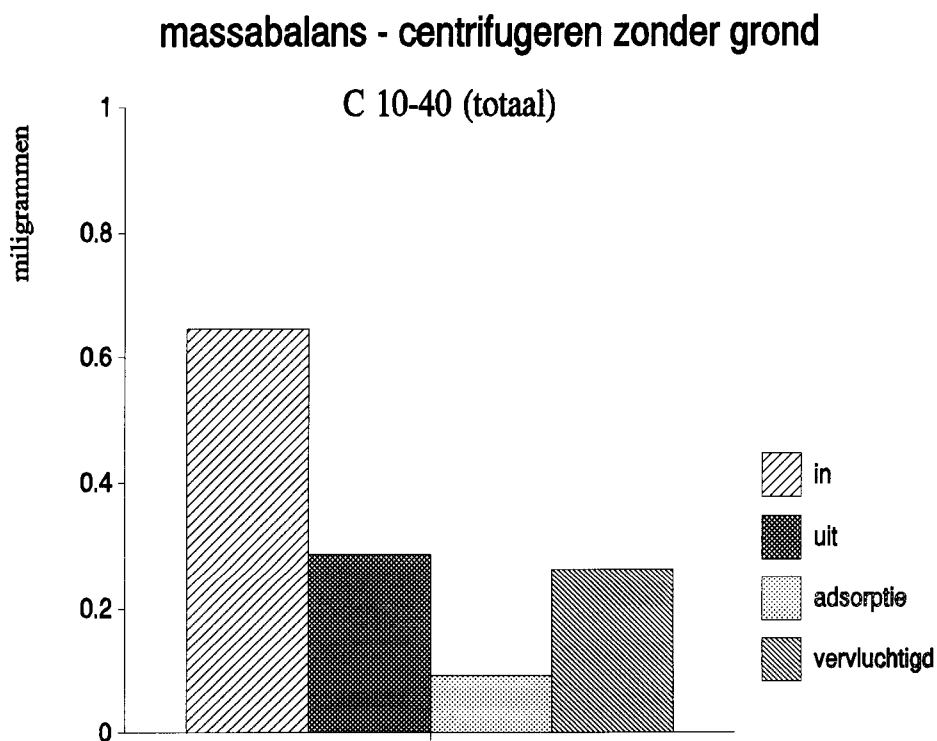
In tabel 6.1 en de figuren 6.1a en 6.1b zijn de resultaten van de centrifugeproeven met standaardoplossingen in RO-water weergegeven als de gemiddelden van de negen experimenten a1...c3. In tabel 6.1 zijn de resultaten genormeerd op de uitgangsconcentraties ($MO_{in} = 100\%$). In figuur 6.1a en b zijn de uitkomsten weergegeven als milligrammen minerale olie.

De uitkomsten van de afzonderlijke experimenten zijn opgenomen in Bijlage 1. In de blanco's werden geen concentraties MO boven de detectiegrens aangetoond.

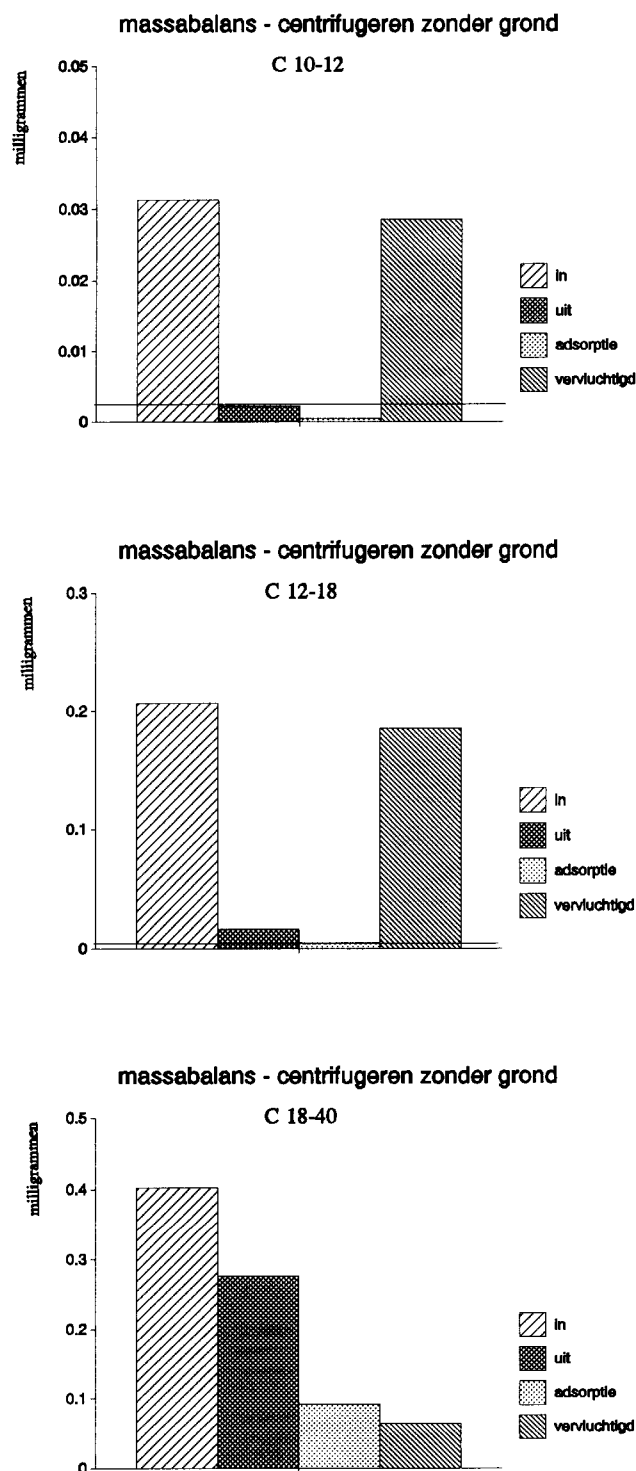
Tabel 6.1, *Massabalansen voor het centrifugeren van standaardoplossingen in RO-water, uitgedrukt als percentages (hoeveelheid $MO_{in} = 100\%$; $n = 9$)*

fractie	in	uit		adsorptie		vervluchtigd		detectiegrens *
$C_{10}-C_{12}$	100	0		0		96	± 10	7.2
$C_{12}-C_{18}$	100	8	± 6	2	± 2	90	± 7	1.1
$C_{18}-C_{40}$	100	69	± 25	23	± 6	16	± 15	0.6
$C_{10}-C_{40}$	100	45	± 16	14	± 4	41	± 17	0.4

* De "detectiegrens" is bepaald door de detectiegrens voor analyse in waterige oplossing door te rekenen naar percentages van de beginconcentratie. Uitkomsten beneden detectiegrens zijn gerapporteerd als 0. Hierdoor kunnen de totalen van de massabalansen licht afwijken van 100%.



Figuur 6.1a. *Massabalansen voor het centrifugeren van standaardoplossingen in RO-water. Hoeveelheden minerale olie (gemiddelde, $n = 9$) zijn uitgedrukt in milligrammen.*



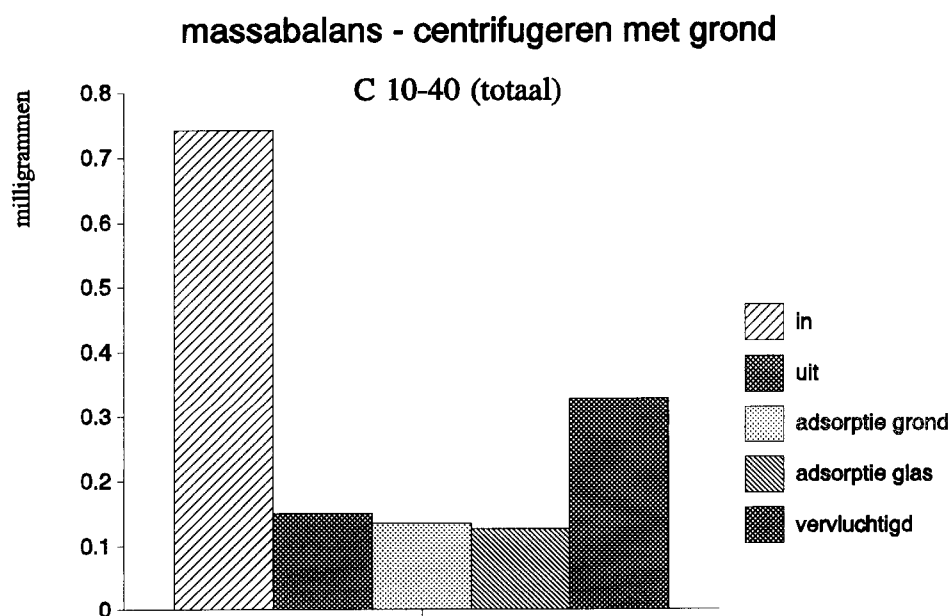
Figuur 6.1b. *Massabalansen voor het centrifugeren van standaardoplossingen in RO-water, uitgesplitst naar fracties. Hoeveelheden minerale olie (gemiddelden, $n = 9$) zijn uitgedrukt in milligrammen.*

In tabel 6.2 en de figuren 6.2a en 6.2b zijn de resultaten van de centrifugeproeven met suspensies weergegeven als de gemiddelden van de negen experimenten a1...c3. De uitkomsten van de afzonderlijke experimenten zijn opgenomen in Bijlage 1. In de blanco's werden geen concentraties MO boven de detectiegrens aangetoond.

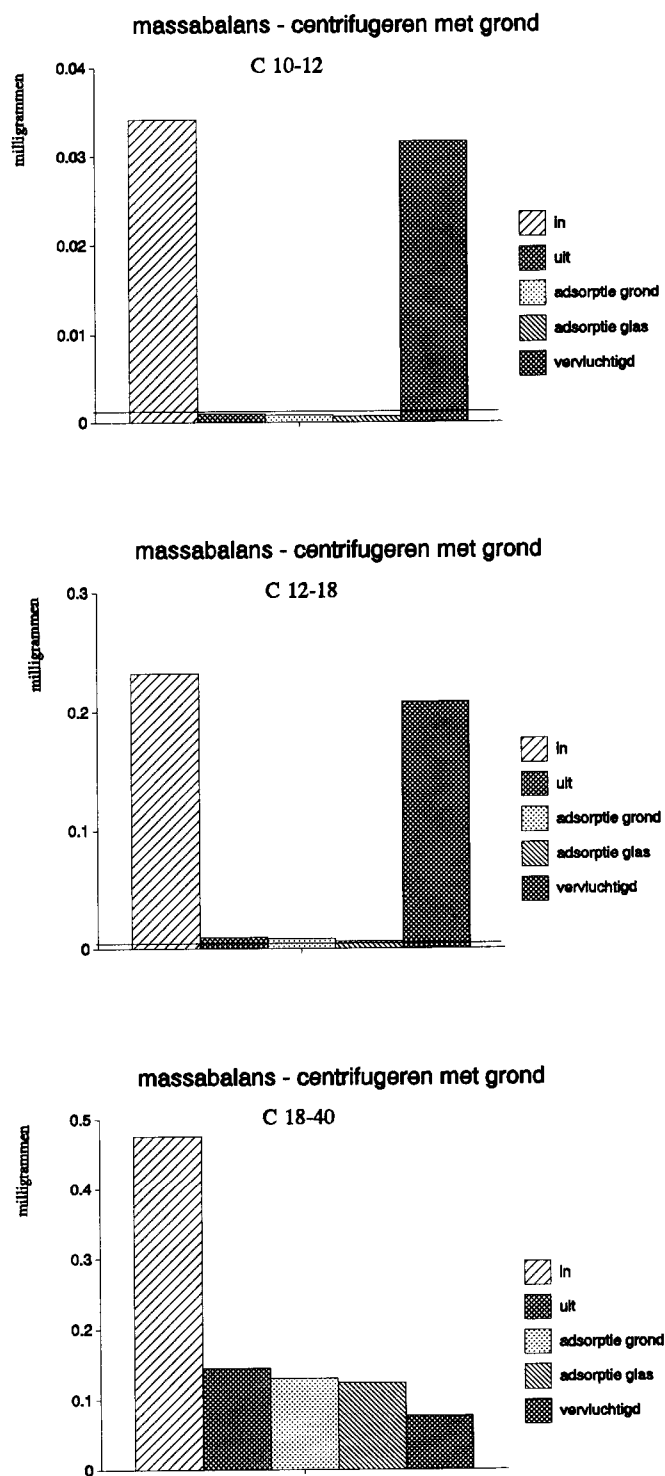
Tabel 6.2, *Massabalansen voor het centrifugeren van suspensies met minerale olie, uitgedrukt als percentages (hoeveelheid $MO_{in} = 100\%$; $n = 9$)*

fractie	in	uit		grond		adsorptie		vervluchtigd		detectiegrens *
$C_{10}-C_{12}$	100	0		0		0		100		8.8
$C_{12}-C_{18}$	100	4	± 2	3	± 3	2	± 2	91	± 6	1.3
$C_{18}-C_{40}$	100	30	± 10	27	± 9	34	± 26	16	± 6	0.6
$C_{10}-C_{40}$	100	20	± 7	18	± 6	17	± 4	44	± 4	0.4

* De "detectiegrens" is bepaald door de detectiegrens voor analyse in waterige oplossing door te rekenen naar percentages van de beginconcentratie. Uitkomsten beneden detectiegrens zijn gerapporteerd als 0.



Figuur 6.2a. *Massabalansen voor het centrifugeren van suspensies met minerale olie. Hoeveelheden minerale olie (gemiddelde, $n = 9$) zijn uitgedrukt in milligrammen.*



Figuur 6.2b. Massabalansen voor het centrifugeren van standaardoplossingen in RO-water, uitgesplitst naar fracties. Hoeveelheden minerale olie (gemiddelden, $n = 9$) zijn uitgedrukt in milligrammen.

Bij de experimenten zonder grond werd een minerale olie standaard rechtstreeks in een centrifugebuis gebracht, waarna de buis gevuld werd met RO-water. Vervolgens werd een hoeveelheid uit de centrifugebuis gepipetteerd en geëxtraheerd met hexaan, waarna het minerale olie gehalte werd gemeten. De gemeten gehalten bleken sterk af te wijken van de op basis van de minerale olie standaard berekende waarden.

Voor deze afwijking bestaan drie mogelijke oorzaken: de concentratie neemt af door vervluchtigingsverliezen, door adsorptie aan de glaswand, of er is sprake van inhomogeniteit van de oplossing.

Het lijkt niet aannemelijk dat vervluchtigingsverliezen in sterke mate zijn opgetreden. Het pipetteren werd direct aansluitend op het homogeniseren uitgevoerd, waarna de pipet direct gelegeerd werd in het zelfde vat als waarin de extractie plaats vond. De kans dat hierbij sterke vervluchtigingsverliezen optreden wordt gering geacht.

Adsorptie aan de glaswand de pipet is onwaarschijnlijk aangezien de pipet werd nagespoeld met hexaan.

Adsorptie aan de glaswand van de centrifugebuis kan de grote verschillen tussen de gemeten en de berekende MO_{in} niet volledig verklaren: na extractie van de centrifugebuizen met hexaan bleek dat minder dan 15 % van de $MO(C_{10}-C_{40})$ was geadsorbeerd aan de glaswand (tabel 6.1), terwijl het verschil tussen de berekende en de gemeten gehalten $C_{10}-C_{40}$ circa 50 % bedroeg. Mogelijk is er sprake van inhomogeniteit van de oplossing.

Het optreden van inhomogeniteiten in minerale olie oplossingen is problematisch voor het verdere ontwikkelingsonderzoek. Waterige oplossingen van minerale olie kunnen in dat geval niet opgesplitst worden voor analyse of verdere experimenten.

Optredende inhomogeniteiten zijn waarschijnlijk ook de oorzaak van de relatief hoge standaarddeviaties in de uitkomsten van de massabalansen. De hoge standaarddeviaties voor de lichte oliefracties zijn deels toe te schrijven aan het feit dat de gemeten concentraties in veel gevallen slechts weinig boven de detectiegrens liggen.

Ook de standaarddeviatie voor minerale olie totaal $C_{10}-C_{40}$ is echter hoog. De standaarddeviatie in de gemiddelde MO_{uit} voor de experimenten met standaardoplossingen bedraagt circa 30%. De binnenvariantie (tussen de drie buizen van één centrifuge-run) is een orde van grootte hoger dan de tussenvariantie (tussen de uitkomsten van de drie centrifuge-runs). Dit vormt een aanwijzing dat de spreiding in de einduitkomst van MO_{uit} ($C_{10}-C_{40}$) voor een groot deel toe te schrijven is aan verschillen bij het vullen van de buizen en verwijderen en analyseren van de supernatanten. De invloed van de uitvoering van het centrifugeren zelf lijkt geringer.

De in de massabalansen experimenten op standaardoplossingen gemeten recoveries van minerale olie over de centrifugeprocedure lijken niet af te wijken van de recoveries die waren vastgesteld in hoofdstuk 3 van deelrapport 2. In tabel 6.3 zijn de in hoofdstuk 3 gemeten recoveries weergegeven, samen met de in dit hoofdstuk in de massabalansen

experimenten gemeten recoveries. Uit de in de deze tabel opgenomen gegevens blijkt de recovery afhankelijk te zijn van de uitgangskoncentratie, en te verschillen voor de verschillende fracties.

Tabel 6.3, *Recoveries gemeten bij het centrifugeren van standaardoplossingen, resultaten van centrifuge experimenten (zie hoofdstuk 3) en van massabalans experimenten*

uitgangskoncentratie MO totaal (C_{10} - C_{40}) in mg/l		recovery (%)			
		C_{10} - C_{12}	C_{12} - C_{18}	C_{18} - C_{40}	ΣC_{10} - C_{40}
centrifuge experimenten	0.28 (n = 3)	23 ± 7	13 ± 4	44 ± 4	34 ± 3
	1.43 (n = 3)	16 ± 8	8 ± 3	34 ± 2	27 ± 3
	14.8 (n = 2)	4 ± 1	11 ± 1	57 ± 11	41 ± 8
massabalans experimenten	4.4 (n=9)	0	8 ± 6	69 ± 25	45 ± 16

Zowel de recoveries van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) als de recoveries van de verschillende fracties die in het huidige onderzoek zijn gemeten (met als uitgangskoncentratie 4.4 mg/l), lijken overeen te komen met de in hoofdstuk 3 gemeten recoveries voor de uitgangskoncentratie 14.8 mg/l. In beide gevallen is de recovery van de lichte fracties zeer laag, en is de recovery van de zware fractie circa 60%. Opgemerkt dient te worden dat bij de voor de massabalans-procedures gekozen experimentele opzet, recoveries van kleiner dan 7% voor C_{10} - C_{12} en kleiner dan 1% voor C_{12} - C_{18} niet gemeten kunnen worden

Uit de opgestelde massabalansen voor standaardoplossingen van minerale olie blijkt dat de lichte fracties C_{10} - C_{12} en C_{12} - C_{18} tijdens de centrifugeprocedure vrijwel volledig verdwijnen uit de oplossing, en niet adsorberen aan de wand. Op grond van de in dit onderzoek gehanteerde massavergelijking wordt geconcludeerd dat deze fracties vrijwel volledig vervluchtigen. De zware fractie blijft voor ruim 60% in oplossing, terwijl ruim 20% extraheerbaar is van de wand van de centrifugebuis.

De massabalansen voor suspensies geven een vergelijkbaar beeld te zien. De verliezen ten gevolge van adsorptie aan de glaswand en vervluchtiging komen goed overeen met de waarden gemeten in de massabalansen met enkel standaardoplossingen.

De in de supernatanten van de suspensies gemeten gehalten MO zijn beduidend lager dan de gehalten gemeten bij experimenten met enkel RO-water. De som van de hoeveelheden MO in de supernatanten en de hoeveelheden MO die aan de grond geadsorbeerd zijn ($MO_{uit} + MO_{grond}$) komen echter overeen met de gemeten gehalten in de experimenten met RO-water. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat de aanwezigheid van de OECD-grond het verlies van minerale olie ten gevolge van vervluchtiging en adsorptie aan de glaswand niet beïnvloedt.

6.5. Conclusie

Het doel van het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek was tweeledig:

- 1 het vaststellen langs welke route minerale olie verloren gaat tijdens de centrifuge-procedure;
- 2 het vaststellen van de invloed van de aanwezigheid van (grond)deeltjes in de suspensie op de recovery van de centrifuge-procedure.

Op grond van opgestelde massabalansen wordt geconcludeerd dat de lichte fracties minerale olie (C_{10} - C_{12} en C_{12} - C_{18}) tijdens centrifugeren vrijwel volledig verloren gaan ten gevolge van vervluchtigingsverliezen. Van de zware fractie (C_{18} - C_{40}) gaat circa 20% verloren door vervluchtiging, terwijl circa 30% adsorbeert aan de wand van de centrifugebuis.

De aanwezigheid van (grond)deeltjes tijdens het centrifugeren blijkt geen significante invloed te hebben op zowel de adsorptie aan de glaswand als op de mate van vervluchtiging.

Uit de resultaten van de experimenten blijkt dat oplossingen van minerale olie in veel gevallen niet homogeen zijn.

8. CONCLUSIES

Het doel van de in dit deelrapport beschreven werkzaamheden is gelegen in het kwantificeren van verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit eluaten door middel van filtreren en door middel van centrifugeren.

Hiertoe zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- 1 - het bepalen van de recovery bij het filtreren van standaardoplossingen;
- 2 - het bepalen van de recovery bij het centrifugeren van standaardoplossingen;
- 3 - het bepalen van de opbrengst bij filtreren en centrifugeren van eluaten;
- 4 - het vergelijken van de recoveries en opbrengsten bij filtreren en centrifugeren;
- 5 - het opstellen van massabalansen voor de centrifuge procedure.

ad 1. recovery bij filtreren van standaardoplossingen

Bij het filtreren van standaardoplossingen van minerale olie in water blijken grote verliezen van minerale olie op te treden. De recovery van minerale olie bedraagt circa 10-30%. Deze verliezen lijken het gevolg te zijn van zowel vervluchtiging als van adsorptie van minerale olie aan de filtratie opstelling.

De recovery varieert sterk voor zowel de verschillende concentratie niveaus als voor de verschillende fracties minerale olie (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} , C_{18} - C_{40}).

ad 2. recovery bij centrifugeren van standaardoplossingen

Bij het centrifugeren van standaardoplossingen van minerale olie in water blijken grote verliezen van minerale olie op te treden. De recovery van minerale olie bedraagt circa 30-40%. De optredende verliezen lijken het gevolg te zijn van vervluchtiging.

De recovery varieert zeer sterk voor de verschillende fracties minerale olie. De verschillen tussen de verschillende concentratieniveaus variëren minder sterk.

ad 3. opbrengst bij filtreren en centrifugeren van eluaten

Bij eluaten bereid op basis van grondmonsters is de opbrengst aan minerale olie bij centrifugeren veel hoger dan bij filtreren. De grote verliezen bij filtreren lijken het gevolg van vervluchtiging (voor de lichte fracties) en van adsorptie (voor de zware fracties).

Voor eluaten van bouw- en sloopafval zijn de opbrengsten voor de lichte fractie bij filtreren hoger dan bij centrifugeren. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het feit dat bij bouw- en sloopafval de voor filtreren benodigde tijd veel korter was dan bij de grondmonsters. De opbrengsten voor de zware fractie zijn bij filtreren van bouw- en sloopafval lager dan bij centrifugeren.

De spreiding tussen uitgevoerde duplo-experimenten bedraagt circa 10%, zowel voor gefiltreerde als voor gecentrifugeerde eluaten.

Tijdens de uitvoering van de schud- en roerproeven is de vorming van discrete oliefasen in de opstelling waargenomen.

ad 4. vergelijking tussen filtreren en centrifugeren

Voor zowel filtreren als centrifugeren ligt de recovery van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) lager dan 50%.

De recovery van minerale olie C_{10} - C_{40} bij centrifugeren van standaardoplossingen blijkt duidelijk hoger te zijn dan bij filtratie.

De recovery van de lichte fractie is bij filtratie beter dan bij centrifugeren, waarschijnlijk vanwege het feit bij de zeer korte filtratietijden voor standaardoplossingen de vervluchtigingsverliezen gering zijn. Gezien het feit dat de voor de experimenten gebruikte minerale olie standaard relatief weinig lichte componenten bevat (C_{10} - C_{12} 4.4 wt. %) is de invloed van het verlies van lichte fracties op de recovery van het totaal aan minerale olie relatief gering.

De vervluchting (en daarmee het verlies van met name de lichte fracties) blijkt toe te nemen naarmate de benodigde filtratietijd langer is. Voor de eluaten bereid uit grondmonsters met filtratietijden van circa 60 minuten zijn de gemeten concentraties na centrifugeren veel hoger dan na filtreren.

ad 5. massabalansen voor de centrifugeprocedure

Uit de over de centrifugeprocedure voor standaardoplossingen opgestelde massabalansen blijkt, dat de lichte fracties minerale olie (C_{10} - C_{12} en C_{12} - C_{18}) tijdens centrifugeren vrijwel volledig verloren gaan ten gevolge van vervluchtiging. Van de zware fractie (C_{18} - C_{40}) gaat circa 20% verloren door vervluchtiging, terwijl ruim 30% adsorbeert aan de wand van de centrifugebuis.

Uit de massabalansen voor suspensies blijkt dat de aanwezigheid van gronddeeltjes geen significante invloed heeft op de adsorptie van minerale olie aan de glaswand of op de vervluchtiging.

De resultaten van de experimenten geven aanwijzingen dat oplossingen van minerale olie in veel gevallen niet homogeen zijn.

**Bijlage 1 Massabalansen voor de centrifugeprocedure,
uitkomsten van de afzonderlijke experimenten.**

Tabel B1, Massabalansen voor het centrifugeren van standaardoplossingen in RO-water, uitgesplitst naar fracties

experiment	fractie	% in	% uit	% adsorptie	% vervluchtigd
a 1	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
a 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
a 3	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
b 1	C 10-12	100.0	25.4	0.0	72.3
b 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
b 3	C 10-12	100.0	10.8	0.0	87.7
c 1	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
c 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
c 3	C 10-12	100.0	0.0	0.0	100.0
gemm.	C 10-12	100.0	4.0	0.0	95.5
sd			8.8	0.0	9.6
a 1	C 12-18	100.0	7.1	3.7	89.2
a 2	C 12-18	100.0	3.8	3.9	92.3
a 3	C 12-18	100.0	5.6	0.0	94.4
b 1	C 12-18	100.0	23.8	4.8	71.4
b 2	C 12-18	100.0	8.0	2.2	89.8
b 3	C 12-18	100.0	8.0	2.3	89.8
c 1	C 12-18	100.0	1.8	1.3	96.9
c 2	C 12-18	100.0	7.1	0.0	93.0
c 3	C 12-18	100.0	5.9	0.0	94.1
gemm.	C 12-18	100.0	7.9	2.0	90.1
sd			6.3	1.8	7.4
a 1	C 18-40	100.0	64.9	22.8	12.4
a 2	C 18-40	100.0	64.2	17.2	18.6
a 3	C 18-40	100.0	69.3	11.3	19.4
b 1	C 18-40	100.0	95.8	33.1	0.0
b 2	C 18-40	100.0	52.5	29.0	18.5
b 3	C 18-40	100.0	35.7	24.3	40.0
c 1	C 18-40	100.0	44.1	20.8	35.1
c 2	C 18-40	100.0	79.4	22.7	0.0
c 3	C 18-40	100.0	114.5	25.5	0.0
gemm.	C 18-40	100.0	68.9	23.0	16.0
sd			24.8	6.4	14.8
a 1	C 10-40	100.0	41.5	15.5	42.9
a 2	C 10-40	100.0	41.2	12.6	46.3
a 3	C 10-40	100.0	44.9	7.7	47.5
b 1	C 10-40	100.0	66.3	21.0	12.7
b 2	C 10-40	100.0	34.8	17.6	47.7
b 3	C 10-40	100.0	24.8	15.3	59.9
c 1	C 10-40	100.0	26.6	12.7	60.7
c 2	C 10-40	100.0	51.3	12.7	36.0
c 3	C 10-40	100.0	70.5	14.2	15.3
gemm.	C 10-40	100.0	44.7	14.4	41.0
sd			15.9	3.7	17.1

Tabel B2, Massabalansen voor het centrifugeren van suspensies met minerale olie, uitgesplitst naar fracties

experiment	fractie	% in	% uit	% grond	% adsorptie	% vervluchtigd
a 1	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
a 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
a 3	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
b 1	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
b 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
b 3	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
c 1	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
c 2	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
c 3	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
gemm.	C 10-12	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
sd			0.0	0.0	0.0	0.0
a 1	C 12-18	100.0	4.8	5.3	3.0	86.9
a 2	C 12-18	100.0	7.5	4.5	6.2	81.7
a 3	C 12-18	100.0	4.9	4.5	2.6	88.0
b 1	C 12-18	100.0	5.6	0.0	1.5	92.5
b 2	C 12-18	100.0	4.0	0.0	0.0	94.5
b 3	C 12-18	100.0	1.4	0.0	0.0	96.8
c 1	C 12-18	100.0	2.7	3.3	4.0	90.0
c 2	C 12-18	100.0	4.7	7.5	1.6	86.2
c 3	C 12-18	100.0	1.7	4.0	2.4	91.9
gemm.	C 12-18	100.0	4.1	3.2	2.4	89.8
sd			2.0	2.7	2.0	4.6
a 1	C 18-40	100.0	38.2	23.1	23.6	15.1
a 2	C 18-40	100.0	34.4	22.2	29.6	13.9
a 3	C 18-40	100.0	30.9	19.3	25.8	24.0
b 1	C 18-40	100.0	40.3	22.4	23.0	14.4
b 2	C 18-40	100.0	36.2	18.0	22.3	23.6
b 3	C 18-40	100.0	33.5	31.0	16.1	19.4
c 1	C 18-40	100.0	21.3	26.7	35.2	16.8
c 2	C 18-40	100.0	30.5	38.0	25.3	6.2
c 3	C 18-40	100.0	8.0	45.2	33.7	13.1
gemm.	C 18-40	100.0	30.4	27.3	26.0	16.3
sd			10.0	9.1	6.0	5.5
a 1	C 10-40	100.0	25.3	16.8	15.4	42.5
a 2	C 10-40	100.0	23.3	15.5	19.6	41.6
a 3	C 10-40	100.0	20.5	13.5	17.2	48.8
b 1	C 10-40	100.0	27.7	12.9	15.0	44.4
b 2	C 10-40	100.0	24.2	11.8	14.2	49.8
b 3	C 10-40	100.0	21.4	20.3	10.6	47.7
c 1	C 10-40	100.0	14.1	17.2	23.3	45.4
c 2	C 10-40	100.0	20.8	25.8	16.8	36.6
c 3	C 10-40	100.0	5.3	30.8	22.2	41.8
gemm.	C 10-40	100.0	20.3	18.3	17.1	44.3
sd			6.8	6.3	4.0	4.2

Deelrapport 3:

Onderzoek naar de kolom- en cascadeproef voor diverse
met minerale olie verontreinigde materialen

M.H.Broekman, A.J. Orbons*, G.A. Rood,
W. van Gils*, P. Masereeuw

* IWACO B.V., Rotterdam

INHOUDSOPGAVE

ABSTRACT	98
SAMENVATTING	100
1. INLEIDING	102
2. UITLOOGPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR FILTREREN	103
2.1. Kolom- en cascade proeven	103
2.1.1. Inleiding	103
2.1.2. Materiaal en methoden	103
2.1.2.1. Materialen	103
2.1.2.2. Methoden	103
2.1.3. Experimenteel	104
2.1.3.1. Uitloogproeven	104
2.1.3.2. Verliezen tijdens de uitloogproeven	106
2.1.4. Resultaten	106
2.1.4.1. Samenstelling	106
2.1.4.2. Uitloogproeven	107
2.1.4.3. Verliezen tijdens de uitloogproeven	109
2.1.5. Discussie en conclusie	111
2.2. Roerproeven (beschikbaarheidsproeven) - effect van de pH op de uitloging	113
2.2.1. Inleiding	113
2.2.2. Experimenteel	113
2.2.3. Resultaten	114
2.2.4. Conclusie	114

3.	KOLOMPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR CENTRIFUGEREN	116
3.1.	Inleiding	116
3.2.	Materiaal en methoden	116
3.2.1.	Materialen	116
3.2.2.	Methoden	118
3.3.	Experimenteel	118
3.4.	Resultaten	121
3.4.1.	Concentraties in de eluaten	121
3.4.2.	Additie experimenten	125
3.4.3.	Emissies van minerale olie	126
3.4.4.	Afname gehalten in de vaste fase	128
3.4.5.	Invloed van biocide	128
3.5.	Discussie	129
3.6.	Conclusies	132
4.	CASCADEPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR CENTRIFUGEREN	134
4.1.	Inleiding	134
4.2.	Materiaal en methoden	134
4.2.1.	Materialen	134
4.2.2.	Methoden	135
4.3.	Experimenteel	135
4.4.	Resultaten	137
4.4.1.	Gemeten emissies	137
4.4.2.	Recovery van de centrifugeprocedure	140
4.5.	Discussie	142
4.6.	Conclusies	145
5.	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	146
6.	UITBESTEED ONDERZOEK	150
Bijlage 1	Emissies en concentraties minerale olie van een vijftal materialen zoals bepaald aan de hand van kolom- en cascadeproeven	151

ABSTRACT

In this sub-report no. 3, the following topics were investigated:

- column and serial batch tests according to the existing test methods for PAHs, in which leaching eluates are filtrated;
- column and serial batch tests according to modified test methods, in which leaching eluates are centrifuged. In these experiments mineral oil is differentiated in fractions (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} , C_{18} - C_{40} or total C_{10} - C_{40});
- the influence of pH on the leaching behaviour, investigated using the Dutch test method for the determination of maximum leachability of inorganic constituents.

The laboratory research resulted in the following conclusions and recommendations.

Conclusions

- on-line filtration of leaching eluates of the column test is in many cases impossible due to filter clogging;
- in column and serial batch tests according to the existing test methods for PAHs, in which leaching eluates are filtrated, leaching of mineral oil is low. In column tests about 0.01% of the mineral oil content of the sample material is leached, in serial batch tests about 0.5%. Standard deviations between duplicate experiments are about 30% for column tests, and 100% or more for batch tests.
Adsorption of mineral oil to teflon and filters was shown to occur;
- in column and serial batch tests according to modified test methods, in which leaching eluates are centrifuged, leaching of mineral oil is considerably higher. In column tests about 0.5 - 0.8% of the mineral oil content of the sample material is leached, in serial batch tests 8 - 12%. Standard deviations between duplicate experiments are about 20% or less for column tests, and 30% for batch tests;
- some experiments show mineral oil to be inhomogeneously distributed in leaching extracts;
- leaching is shown to be higher at pH 12 than at pH 7 or 4;
- the Dutch test method for determination of maximum leachability of inorganic constituents, resulted in a leached amount of 0.5% of the mineral oil content of a soil sample.

Recommendations

- on-line filtration is not possible. Due to the higher amount of total mineral oil (C_{10} - C_{40}) in leaching eluates which are centrifuged, centrifugation of leaching

eluates is to be preferred to filtration;

- use of teflon or filters in leaching apparatus should be avoided if possible;
- the Dutch test method for determination of maximum leachability of inorganic constituents, is not useful for determination of the maximum leachability of mineral oil.

SAMENVATTING

Het voor u liggende Deelrapport 3 omvat onderzoek naar:

- kolom- en cascadeproeven volgens het voorschrift voor PAK, waarbij eluaten worden gefiltreerd;
- kolom- en cascadeproeven volgens een aangepast voorschrift, waarbij eluaten worden gecentrifugeerd. Bij deze proeven is bij analyse van minerale olie onderscheid gemaakt tussen de fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} ;
- de invloed van de pH op de uitloging, uitgevoerd aan de hand van de beschikbaarheidsproef voor anorganische contaminanten.

Op basis van de resultaten van het onderzoek zijn onder meer de onderstaande conclusies en aanbevelingen opgesteld:

Conclusies

- on-line filtratie van de eluaten van de kolomproef leidt tot grote verstoppingsproblemen, en is in de praktijk niet goed uitvoerbaar;
- bij kolom- en cascadeproeven volgens het voorschrift voor PAK waarbij eluaten worden gefiltreerd, is de cumulatieve emissie van minerale olie laag. Bij de kolomproeven looft 0.01% of minder van de samenstellingswaarde uit, bij de cascadeproeven circa 0.5%, waarbij rekening gehouden moet worden met verliezen als gevolg van filtreren. De standaarddeviatie tussen duplo proeven bedraagt circa 30% voor de kolomproeven, en 100% of meer voor de cascadeproeven.
Adsorptie van minerale olie aan teflon en filtermaterialen is waargenomen;
- bij kolom- en cascadeproeven volgens een aangepast voorschrift, waarbij eluaten worden gecentrifugeerd, is de cumulatieve emissie van minerale olie hoger dan bij filtreren. Bij de kolomproeven looft 0.5 - 0.8% van de samenstellingswaarde uit, bij de cascadeproeven 8 - 12%. De standaarddeviatie tussen duplo proeven bedraagt circa 20% voor de kolomproeven, en circa 30% voor de cascadeproeven;
- bij zowel de kolom- als de cascadeproeven zijn de gemeten emissies hoofdzakelijk het gevolg van de zware fractie C_{18} - C_{40} , aangezien bij het centrifugeren van de eluaten sterke vervluchtigingsverliezen optreden voor de lichte fracties van minerale olie.
Bij kolomproeven op een grondmonster met een zeer hoog gehalte minerale olie (4 maal Interventiewaarde) werd een afwijkende fractieverdeling waargenomen: de uitloging wordt voor 90% veroorzaakt door de lichtste fractie. Ook bij de kolomproeven op dit monster werden echter zeer hoge verliezen van minerale olie

geconstateerd, zowel op basis van een vergelijking tussen de gemeten cumulatieve emissie en de afname van minerale olie in de vaste fase van het monster, als op basis van de waarneming van een zeer sterke oliegeur tijdens het centrifugeren van de eluaten;

- uit enkele experimenten blijkt dat de verdeling van minerale olie in eluaten mogelijk niet in alle gevallen homogeen is;
- in uitgevoerde roerproeven blijkt de uitloging bij pH 12 hoger dan bij pH 4 of 7;
- de met de beschikbaarheidsproef voor anorganische contaminanten bepaalde emissie van minerale olie uit een grondmonster (niet verkleind tot $< 125 \mu\text{m}$) bedroeg 0.5% van de samenstellingswaarde.

Aanbevelingen

- on-line filtratie van eluaten van kolomproeven is niet mogelijk. De gemeten emissies minerale olie totaal ($C_{10}-C_{40}$) bij off-line filtratie zijn (uitgedrukt als percentage van de samenstellingswaarde) een orde van grootte lager dan de emissies gemeten na centrifugeren. Gezien de hogere gemeten emissies verdient centrifugeren van eluaten de voorkeur boven filtreren;
- de gemeten emissies van minerale olie variëren zeer sterk voor de verschillende fracties van minerale olie. De lichtere fracties logen wel uit, maar gaan grotendeels verloren bij de opwerking (zowel bij centrifugeren als bij filtreren) van de eluaten. De beschreven uitloogproeven en opwerkingsmethoden lijken dan ook in de huidige vorm nog niet geschikt voor de bepaling van het uitlooggedrag van minerale olie totaal ($C_{10}-C_{40}$);
- gezien de gemeten adsorptie van minerale olie aan teflon-materiaal en (voor)filters dient het gebruik van deze materialen indien mogelijk vermeden te worden;
- gezien de lage gemeten emissie is de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten volkomen ongeschikt voor het bepalen van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie. Verder onderzoek naar aanpassingen van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten lijkt niet zinvol.
- gezien de aanwijzingen dat minerale olie in eluaten mogelijk niet homogeen verdeeld is, verdient het de voorkeur eluaten van uitloogproeven volledig op te werken. Het nemen van deelmonsters van eluaten wordt afgeraden.

1. INLEIDING

Het in deze deelrapportage 3 beschreven onderzoek naar de kolom- en cascadeproef op minerale olie is uitgevoerd parallel aan het onderzoek naar het afscheiden van deeltjes uit de eluaten (beschreven in deelrapport 2). Daarbij zijn de voorschriften voor PAK als uitgangspunt gebruikt.

In hoofdstuk 2 worden kolom- en cascade proeven beschreven die zijn uitgevoerd volgens het voorschrift voor PAK. Adsorptie en afbraak van minerale olie tijdens de uitloogproeven is onderzocht.

Eveneens is de invloed van de pH op de uitloging van minerale olie onderzocht aan de hand van roerproeven. Op deze wijze wordt tevens een indruk gekregen van de geschiktheid van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten voor de bepaling van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie.

Bij de in hoofdstuk 2 van dit rapport beschreven uitloogproeven zijn de deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ in alle gevallen uit de eluaten verwijderd door middel van filtreren (al dan niet off-line).

In hoofdstuk 3 en hoofdstuk 4 worden de uitloogproeven beschreven waarvan de eluaten zijn opgewerkt door middel van centrifugeren. Bij deze uitloogproeven is tevens onderscheid gemaakt naar het gedrag van de verschillende deelfracties van minerale olie, onderverdeeld naar ketenlengte $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ en $\text{C}_{18}\text{-C}_{40}$.

2. UITLOOGPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR FILTREREN

2.1. Kolom- en cascade proeven

2.1.1. Inleiding

Het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek heeft tot doel eventuele aanpassingen en/of aanvullende maatregelen voor te stellen ter verbetering van de procedure van de kolom- en cascadeproef. De onderzoeksresultaten dienen daarbij als onderbouwing en aanvulling van het uitgevoerde ontwikkelingsonderzoek (beschreven in deelrapport 1).

De kolom- en cascadeproef zoals beschreven in het voorschrift voor PAK, zijn onderzocht op de bruikbaarheid voor het kwantificeren van de uitloging van minerale olie uit verschillende met minerale olie verontreinigde materialen.

Het onderzoek is gericht op de uitvoerbaarheid van de proeven ten aanzien van de filtratie van de eluaten, het verlies van minerale olie uit de eluaten ten gevolge van adsorptie en afbraak, de herhaalbaarheid van de uitloogproeven op basis van de cumulatieve emissie en de standaardadditie van minerale olie in de 7^e eluaatfractie van de kolomproef.

Dit onderzoek werd uitgevoerd vóórdat het onderzoek naar het verwijderen van deeltjes groter dan 0.45 μm (met behulp van filtreren danwel centrifugeren, beschreven in deelrapport 2) had plaatsgevonden.

2.1.2. Materiaal en methoden

2.1.2.1. Materialen

De in de kolom- en cascadeproeven onderzochte materialen zijn:

- baggerspecie;
- asfalt;
- grond A;
- grond B (strandafval);
- grond C.

2.1.2.2. Methoden

Analyse van minerale olie in eluaten

Bepaling van het minerale olie gehalte van de eluaten werd uitgevoerd door middel van liquid-liquid extractie (LLE), gevolgd door gaschromatografische analyse.

LLE is uitgevoerd door een wateroplossing twee maal te extraheren met hexaan. De

hexaanextracten zijn bij elkaar gevoegd, gedroogd met watervrij natriumsulfaat (5 uren verhit bij 500° C) en geconcentreerd door indamping met behulp van Kuderna Danish indamptoestellen en zuiver stikstof. Op het ingedampte extract is een clean-up behandeling toegepast met behulp van florisil om de polaire verbindingen te verwijderen. Het hexaanextract is tot een bekend volume ingedampt met behulp van zuiver stikstof en geanalyseerd met behulp van gaschromatografie.

De gaschromatografische analyse van de extracten is uitgevoerd op basis van condities beschreven in VPR C85-19 en ontwerpnorm NEN 5733. De belangrijkste condities waren:

- cold on-column injectie (injectievolume tussen 1.0 en 5.0 μ l);
- detectie door middel van vlamionisatie;
- scheiding n-alkanen over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen 1m * 0.53mm) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte 0.27 μ m en afmetingen 25m * 0.25mm);
- scheiding minerale olie over gedeactiveerde voorkolom (afmetingen 2m * 0.53mm) gekoppeld aan een analytische kolom (stationaire fase CP sil 5CB, filmdikte 0.12 μ m en afmetingen 10m * 0.25mm);
- dragergas gezuiverd stikstof;
- oventemperatuur geprogrammeerd (van 60° C naar 300° C).

Analyse van minerale olie in vaste stof

De gehaltebepaling van minerale olie in grond A, B en C van tabel 2.1 (paragraaf 2.1.3) is uitgevoerd door het RIVM/LAE volgens VPR C85-19. In afwijking van het genoemde voorschrift is het hexaanextract door middel van een clean-up over florisil gezuiverd van polaire verbindingen. De daarop volgende opwerking, analyse en kwantificering is uitgevoerd volgens de analysemethode voor wateroplossingen.

De gehaltebepaling van minerale olie in baggerspecie en asfalt is uitgevoerd door Centrilab bv te Soest volgens bodemnorm o-NEN 5733. In afwijking van de norm zijn de monsters niet cryogeen vermalen. De extractie is uitgevoerd volgens VPR C85-19 waarbij in plaats van hexaan petroleumether is gebruikt.

2.1.3. Experimenteel

2.1.3.1. Uitloogproeven

In tabel 2.1 zijn de uitgevoerde kolom- en cascadeproeven weergegeven. De proeven zijn uitgevoerd volgens het voorschrift voor de uitloging van PAK. Op twee punten is de werkwijze voor de kolomproef aangepast ten opzichte van deze voorschriften:

- lichtdoorlatende glazen kolommen zijn toegepast;
- eluaatfracties zijn niet aangezuurd.

De recovery van minerale olie in de eluaten is in tweevoud bepaald door additie van 1.00 ml standaardoplossing van minerale olie in ethylacetaat (concentratie 0.8 mg/ml) in de zevende eluaatfractie van de kolomproef.

De uitvoering van de kolomproef op grond A wijkt af van de overige materialen. Voor grond A is gebruik gemaakt van een teflon kolombuis, terwijl de standaardadditie in de zesde eluaatfractie werd uitgevoerd.

In de kolomproeven op grond A, grond B en grond C werd gestart met een on-line filtratie opstelling. Kolomproeven op baggerspecie en asfalt werden gestart met een off-line filtratie opstelling.

Tabel 2.1, *Uitgevoerde uitloogproeven*

materiaal	kolomproef	cascadeproef
baggerspecie	2	2
asfalt	2	2
grond A	2*	1
grond B (strandafval)	2	2
grond C	2	2

* teflon kolombuis, standaardadditie in zesde fractie

De kolom- en cascadeproeven zijn uitgevoerd door het RIVM/LAE. De eluaat-fracties zijn direct na opvang geëxtraheerd met hexaan. De hexaanextracten zijn voor analyse van minerale olie opgestuurd naar Centrilab B.V. te Soest. De hexaanextracten van de proeven met grond A zijn door het RIVM/LAE op minerale olie geanalyseerd.

2.1.3.2. Verliezen tijdens de uitloogproeven

Afbraak

Het verlies van minerale olie uit eluaten door afbraak is in tweevoud onderzocht in de 7^e eluaat-fractie van de kolomproef met grond A. De fractie is bij 5°C bewaard in een gesloten bruine glazen fles. De afbraak is gekwantificeerd door de concentratie van minerale olie van de 7^e fractie na 4 weken te vergelijken met de beginconcentratie.

Het verlies van minerale olie uit de vaste fase van grond A tijdens de uitvoering van de kolomproef is onderzocht. Het gehalte van minerale olie in grond A is in tweevoud vóór en na de kolomproef bepaald. Wanneer het minerale olie gehalte van grond A sterker is afgenomen dan op grond van de gemeten emissie kan worden verklaard, wordt het verschil toegeschreven aan afbraakprocessen.

Adsorptie

Onderdelen van de kolomproefopstellingen voor baggerspecie, asfalt en grond A zijn onderzocht op adsorptie van minerale olie.

De onderdelen zijn na beëindiging van de kolomproef gespoeld met demiwater en gedroogd bij kamertemperatuur. De effluentslangetjes zijn met stikstof drooggeblazen. Vervolgens zijn de kolomonderdelen gespoeld met hexaan, waarna de hexaanfracties zijn opgewerkt en geanalyseerd op minerale olie.

Voor grond A zijn de adsorptie experimenten in tweevoud uitgevoerd, voor baggerspecie en asfalt in enkelvoud.

2.1.4. Resultaten

2.1.4.1. Samenstelling

In tabel 2.2 zijn de vastgestelde gehalten minerale olie in de onderzochte materialen weergegeven.

Tabel 2.2, *Gehalten minerale olie in onderzochte materialen (in mg/kg ds)*

materiaal	gehalte minerale olie (mg/kg ds)
baggerspecie	753
asfalt	8890
grond A	1200
grond B (strandafval)	6670
grond C	2560

2.1.4.2. Uitloogproeven

Bij de uitvoering van de kolomproef met grond A zijn in de on-line filters tijdens de eerste week in beide kolommen verstoppingen opgetreden. Hierop werden de verstopte filters vervangen. Direct na beëindiging van de kolomproeven bleken de membraanfilters in beide kolommen geperforeerd te zijn.

De verwijdering van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ is voor deze kolomproeven naar alle waarschijnlijkheid niet volledig. Door aanwezigheid van minerale olie bevattende deeltjes in het eluaat geven deze kolomproeven waarschijnlijk een overschatting van de "werkelijke" emissie van minerale olie.

Tijdens de kolomproeven op grond B en C zijn eveneens problemen opgetreden als gevolg van verstopping van de on-line filters. De filters zijn in alle vier kolommen in de eerste week van de kolomproef verwijderd. De eluaatfracties zijn na opvang gefiltreerd over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter (vacuümfiltratie opstelling).

De kolomproeven, uitgevoerd met baggerspecie en asfalt zijn gestart zonder on-line filters. Nadat bleek dat de eluaten helder waren zijn alsnog in de eerste week van de kolomproef in alle vier kolommen on-line filters geplaatst. In het verdere verloop van deze proeven traden geen verstoppingen op.

Tijdens de uitvoering van de cascadeproeven bleek bij alle onderzochte materialen vacuümfiltratie van de eluaatfracties moeilijk uitvoerbaar te zijn. De filtratietijden waren zeer lang (minimaal één uur).

In tabel 2.3 zijn de in de uitloogproeven bepaalde cumulatieve emissies weergegeven als $\mu\text{g/kg}$ en als percentage van de samenstelling van het uitgangsmateriaal. Bij de berekening van de emissies uit de gemeten concentraties in de eluaten zijn concentraties kleiner dan de detectiegrens op nul gesteld. Concentraties in de eluaten zijn opgenomen in bijlage 1. De pH gemeten in de eluaatfracties van de kolom- en cascadeproef ligt tussen pH 5 en 8. De geleidbaarheid gemeten in de eluaatfracties van de kolomproef toont voor alle vier de onderzochte materialen een afnemend verloop.

Tabel 2.3, *Cumulatieve emissies in de kolom- en cascadeproef, uitgedrukt als $\mu\text{g/kg}$ en als percentage van de samenstellingswaarde ($n=2$)*

materiaal	kolomproef (L/S 10)		cascadeproef (L/S 100)	
	E_{cum} ($\mu\text{g/kg}$)	E_{cum} (%)	E_{cum} ($\mu\text{g/kg}$)	E_{cum} (%)
baggerspecie	0	0	4668 ± 6601	0.62
asfalt	209 ± 51	0.002	0	0
grond A	* 1902 ± 125	* 0.159	5645	0.47
grond B	929 ± 285	0.014	12887 ± 12381	0.19
grond C	107 ± 14	0.004	2858 ± 4042	0.11

* Resultaten onbetrouwbaar vanwege filterbreuk

Met uitzondering van grond A (waarvan de emissie onbetrouwbaar is) zijn de in tabel 2.3 weergegeven emissies voor de kolomproeven laag. De in de eluaten gemeten concentraties zijn, met uitzondering van de eerste eluaatfracties (L/S 0.1), zeer laag. Van de in de monsters aanwezige minerale olie loogt 0.1 promille of minder uit; hierbij moet rekening gehouden worden met grote verliezen als gevolg van het filtreren.

Voor de extracten van de cascadeproeven waren de concentraties minerale olie eveneens laag. De standaarddeviaties in de emissies van de cascadeproeven bedragen 100% of meer.

Deze hoge standaarddeviaties in de cumulatieve emissie van de cascadeproeven zijn mogelijk het gevolg van het feit dat dicht bij de detectiegrens gemeten is. De standaarddeviaties in de emissies van de kolomproeven zijn echter beduidend beter (30% of minder) bij eveneens lage concentraties.

In tabel 2.4 is een overzicht gegeven van de recoveries van de standaardadditie van minerale olie in de zevende eluaatfractie van de kolomproef.

De recoveries en de daarbij behorende standaarddeviaties van minerale olie in de geaddeerde eluaatfracties zijn goed. Belangrijk is te constateren dat er geen duidelijke verschillen in de recoveries waar te nemen zijn voor de verschillende matrices van de eluaatfracties. Met uitzondering van grond A komen de recoveries binnen de standaarddeviatie met elkaar overeen. De recovery in de 6^e eluaatfractie van de kolomproef met grond A is met 77% lager. Mogelijk is dit het gevolg van de eventuele aanwezigheid van gronddeeltjes in het eluaat, aangezien het membraanfilter bij deze kolomproef geperforeerd bleek te zijn.

Tabel 2.4, *Recovery van minerale olie in de 7^e eluaatfractie*

7 ^e eluaatfractie	Recovery	
	x (%)	sd (%)
baggerspecie	84	6.4
asfalt	88	11
* grond A	77	3.3
grond B	94	3.3
grond C	95	14

* = standaardadditie in de 6^e eluaatfractie; membraanfilter geperforeerd

x = gemiddelde

sd = standaarddeviatie (n=2)

2.1.4.3. Verliezen tijdens de uitloogproeven

Afbraak

In tabel 2.5 staat de afbraak van minerale olie weergegeven in de 7^e eluaatfractie van de kolomproef met grond A. De eluaatfracties zijn 4 weken koel bewaard bij circa 5°C.

Tabel 2.5, *Concentratie en afbraak van minerale olie in 7^e eluaatfractie*

7 ^e eluaatfractie	concentratie (µg/l)		afbraak (%)			
	kolom 1	kolom 2	kolom 1	kolom 2	x	sd
1 ^e dag	295	449	0	0	-	-
25 ^e dag	199	347	33	23	28	7.1
detectiegrens	15	15	-	-	-	-

x = gemiddelde

sd = standaarddeviatie (n=2)

Volgens tabel 2.5 is 28% afbraak van minerale olie in de 7^e eluaatfractie geconstateerd. Hiermee is aangetoond dat het koelen van eluaatfracties over een periode van 25 dagen tot een meetbaar verlies van minerale olie kan leiden. Dit resultaat is vergelijkbaar met de resultaten van het ontwikkelingsonderzoek waarbij onder dezelfde bewaarcondities over een periode van 19 dagen 35% afbraak van minerale olie in een eluaatfractie met een slib matrix is aangetoond (Deelrapport 1, paragraaf 3.4.2).

Op basis van de resultaten kan worden vastgesteld dat de gehaltebepaling van minerale olie in eluaten bij voorkeur zo snel mogelijk moet worden uitgevoerd. Indien een analyse niet direct mogelijk is, dienen de eluaten tot maximaal vijf dagen koel bewaard te worden bij circa 5°C of dient een biocide toegevoegd te worden aan het eluaat.

In tabel 2.6 staat het verlies van minerale olie in de vaste fase van grond A tijdens de kolomproef weergegeven. In de tabel is het gehalte minerale olie in het grondmonster opgegeven voor de start van de kolomproef en na beëindiging van de kolomproef. Beide gehalten blijken binnen de standaarddeviatie met elkaar overeen te komen. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat in de vaste fase van grond A geen afbraak van minerale olie is opgetreden gedurende de uitvoering van de kolomproef.

Tabel 2.6, *Concentratie en afbraak van minerale olie in grond A tijdens de kolomproef*

	concentratie (mg/kgds)	
	voor	na
grond A	1181	1174
detectiegrens	30	30

Adsorptie

In tabel 2.7 is de adsorptie van minerale olie aan kolomonderdelen weergegeven voor de voor baggerspecie, asfalt en grond A.

Tabel 2.7, *Adsorptie van minerale olie aan kolomonderdelen*

kolomonderdelen	adsorptie ($\mu\text{g/kg}$)			
	baggerspecie	asfalt	grond A	
			x	sd
binnenwand kolom	< 40	+	*365	18
nylon filter	< 40	+	< 25	-
voorfilter	< 40	61	215	30
membraan filter	< 40	< 40	< 25	-
KEL-F ringen	< 40	+	< 25	-
KEL-F plunjier	< 40	81	< 25	-
teflon gaasje	< 40	< 40	< 25	-
effluent slangetje	< 40	< 40	-	-

+ = deze onderdelen waren visueel niet vrij van deeltjes

* = teflon kolombuis

x = gemiddelde

sd = standaarddeviatie (n=2)

De getallen in tabel 2.7 zijn opgegeven als de hoeveelheid minerale olie uit één kilogram uitgeloozd materiaal (op basis van droge stof) die geadsorbeerd is aan de onderzochte kolomonderdelen. De kolomonderdelen die na de spoelprocedure met demiwater op basis van een visuele beoordeling nog deeltjes vertoonden zijn niet verder onderzocht.

De resultaten in tabel 2.7 laten zien dat het verlies van minerale olie door adsorptie aan de geteste onderdelen over het geheel genomen laag is. Er is adsorptie gemeten aan het voorfilter (asfalt en grond A), de KEL-F plunjer (asfalt) en de binnenwand van de teflon kolombuis (grond A). De gemeten adsorpties komen overeen met de resultaten van eerdere adsorptie experimenten (Deelrapport 1, paragraaf 3.4.1).

Met uitzondering van de teflon kolombuis en het voorfilter van grond A lijken de gemeten adsorpties laag. Gezien de zeer lage concentraties minerale olie in de eluaten van de kolomproeven dienen de gemeten adsorpties echter beschouwd te worden als indicatief.

2.1.5. Discussie en conclusie

De kolomproef met on-line filtratie is voor grondmaterialen niet uitvoerbaar wegens verstoppingsproblemen. Off-line filtratie van de eluaten door middel van vacuümfiltratie is wel mogelijk. Uit het onderzoek blijkt echter dat vacuümfiltratie van de eluaatfracties tijdrovend kan zijn. Dit kan met name hoge vervluchtigingsverliezen van de lichtere fracties opleveren. De aanbeveling in het voorafgaande ontwikkelingsonderzoek (Deelrapport 1) om eluaten van de kolomproef niet door on-line filtratie te scheiden van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ wordt door deze resultaten onderschreven.

De gemeten emissies in de kolomproeven zijn, met uitzondering van de emissie in de eerste eluaatfracties (L/S 0.1), in alle gevallen laag. De uitgeloozde hoeveelheid bedraagt maximaal circa 0.01 % van de samenstellingswaarde, waarbij rekening gehouden moet worden met grote verliezen tijdens het filtreren. De standaarddeviaties tussen de cumulatieve emissies zoals gemeten in duplo experimenten bedragen 30% of minder.

De gemeten emissies in de cascadeproeven zijn in alle gevallen laag. De uitgeloozde hoeveelheid bedraagt maximaal circa 0.5 % van de samenstellingswaarde. Ook hier moet er rekening mee gehouden worden dat er grote verliezen van minerale olie zijn opgetreden bij het filtreren. De standaarddeviaties tussen de cumulatieve emissies zoals gemeten in duplo experimenten bedragen 100% of meer.

In het onderzoek is aangetoond dat bij de uitvoering van de kolom- en cascadeproeven verlies van minerale olie kan optreden als gevolg van adsorptie en afbraak. Adsorptie is geconstateerd aan een teflonkolombuis en het glasvezel-voorfilter. Afbraak

van circa 28% is geconstateerd in een eluaatfractie van een kolomproef op grond, over een periode van 4 weken bij 5°C. De resultaten komen overeen met de resultaten van deelrapport 1. Gezien het feit er geen massabalansen van minerale olie zijn opgesteld en de concentraties in de eluaten laag waren, zijn de resultaten van deze adsorptie- en afbraakexperimenten slechts indicatief.

Eén van de uitgeloopte materialen is onderzocht op verlies van minerale olie tijdens de kolomproef. Uit de samenstelling vóór en na de kolomproef blijkt dat er geen afname van het gehalte minerale olie is opgetreden.

De recovery na standaardadditie van minerale olie in de eluaatfractie van de onderzochte materialen ligt rond de 85%. Uit het onderzoek blijkt dat de matrix geen invloed heeft op de hoogte van de recovery.

2.2. Roerproeven (beschikbaarheidsproeven) - effect van de pH op de uitloging

2.2.1. Inleiding

Het in deze paragraaf beschreven onderzoek is gericht op het effect van de pH op de uitloging van minerale olie. Hiervoor is de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten uitgevoerd, gebaseerd op NEN 7341. Op deze wijze wordt tevens een indruk gekregen van de geschiktheid van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten voor de bepaling van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie.

2.2.2. Experimenteel

Op basis van droge stof is circa 15 gram van grond A in een bekersglas ingewogen. Aan dit bekersglas is 50 ml demi-water toegevoegd. Het geheel is met behulp van een magneet-roerder in suspensie gebracht gedurende tien minuten. Na de tien minuten is de pH van de suspensie gemeten om te bepalen of de grond zuur, neutraal of basisch reageert.

Een tweestaps roerproef naar analogie van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten is uitgevoerd. Hiertoe is in een 1 liter glazen erlenmeyer 14 gram van grond A (1200 mg/kgds minerale olie, tabel 2.2) ingewogen op basis van droge stof. Het grondmonster is niet vooraf verkleind tot deeltjes met een grootte van maximaal 125 μm , in tegenstelling tot het voorschrift voor de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten.

Aan het monster is 700 ml gedemineraliseerd water toegevoegd ($L/S = 50$). De suspensie is drie uur geroerd met behulp van een roerbank met een glazen roerstaaf, voorzien van een teflon roerblad. De erlenmeyer is zoveel mogelijk afgesloten met aluminiumfolie. Tijdens het roeren is de suspensie op $\text{pH}=7$ gehouden door middel van een pH-stuureenheid. Na de roerproef is, na een bezinktijd van maximaal een half uur, het bovenstaande water gedecanteerd en direct gefiltreerd met behulp van een vacuümfiltratieapparaat voorzien van een glasvezel voorfilter en een geregenereerd cellulose membraanfilter met poriegrootte 0.45 μm .

Aan het monster is nogmaals 700 ml gedemineraliseerd water toegevoegd. De roerproef is herhaald waarbij de suspensie op $\text{pH}=4$ is gehouden. De resulterende gefiltreerde eluaatfracties zijn geanalyseerd op het gehalte minerale olie, waarna de cumulatieve emissie bij $L/S=100$ werd berekend.

Op vergelijkbare wijze zijn eveneens drie éénstaps roerproeven uitgevoerd bij een pH waarde van 4, 7 en 12. De cumulatieve emissie voor deze proeven is berekend bij $L/S=50$.

2.2.3. Resultaten

In tabel 2.8 staan emissies weergegeven van de uitgevoerde roerproeven.

Tabel 2.8, *Cumulatieve emissie van minerale olie bij roerproeven op Grond A*

L/S (l/kg)	aangestuurde pH	cumulatieve emissie	
		(µg/kg)	% t.o.v. samenstelling
100	7 en 4	4960	0.4
50	4	3780	0.3
50	7	3845	0.3
50	12	6470	0.5

Uit de proef voor het bepalen van het zuurkarakter van de grond blijkt dat de grond basisch reageert. De pH, gemeten in de suspensie na 10 minuten roeren, is 9.5.

Uit de in tabel 2.8 opgenomen emissie blijkt dat minerale olie uit grond A bij L/S 50 het sterkst uitloogt bij pH=12. Het is mogelijk dat de aan humuszuren gebonden minerale olie bij hoge pH gemakkelijker in oplossing gaan.

Er is geen verschil in cumulatieve emissie geconstateerd bij pH=4 en pH=7. Uit de tabel blijkt dat de cumulatieve emissie bij pH=12 en L/S waarde 50 groter is dan de cumulatieve emissie bij pH=4 en pH=7 en L/S waarde 100.

De cumulatieve emissie, uitgedrukt als percentage van de samenstellingswaarde, is in geen van de pH en L/S instellingen hoger dan 0.5%. Hierbij dient er rekening mee gehouden te worden dat bij het filtreren grote verliezen van minerale olie zijn opgetreden.

2.2.4. Conclusie

Uit de uitgevoerde experimenten blijkt dat de emissie van minerale olie uit de onderzochte grond het hoogst is bij een gestuurde pH van 12. De emissie is voor pH 4 en pH 7 gelijk.

De cumulatieve emissies zijn maximaal 0.5% (hierbij dient er rekening mee gehouden te worden dat bij het filtreren grote verliezen van minerale olie zijn opgetreden).

Hiermee lijkt de procedure die is gevolgd niet geschikt om de maximaal op zeer lange termijn voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie vast te stellen. Dat deze maximaal beschikbare hoeveelheid in de orde van grootte van 0.5% ligt voor grondachtige materialen, is hoogst onwaarschijnlijk.

De onderzochte grond is vooraf niet verkleind tot < 125 µm, zoals in de beschikbaar-

heidsproef voor anorganische componenten wordt voorgeschreven. Om extreme verliezen te voorkomen dient dit verkleinen cryogeen uitgevoerd te worden. De aanwezigheid van de bij cryogeen vermalen noodzakelijke toeslagstoffen (droogmiddelen) in het monster zouden de uitvoering van uitloogproeven echter onmogelijk maken.

Op grond hiervan lijkt de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten ongeschikt voor de bepaling van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie.

3. KOLOMPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR CENTRIFUGEREN

3.1. Inleiding

De in dit hoofdstuk beschreven kolomproeven zijn uitgevoerd nadat (een deel van) het ontwikkelingsonderzoek beschreven in deelrapport 2 was uitgevoerd. Op grond hiervan werd besloten de kolomproef voor PAK verder aan te passen voor minerale olie. De belangrijkste aanpassingen zijn gelegen in:

- het centrifugeren van eluaten ten behoeve van de verwijdering van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$;
- verwijdering van (voor)filters uit de kolom;
- een aangepast schema voor de opvang van de eluaatfracties.

Op grond van de in deelrapport 2 beschreven grote verschillen aan verliezen bij de verschillende fracties, is tevens besloten de emissie van minerale olie ($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$) uit te splitsen naar de fracties $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ en $\text{C}_{18}\text{-C}_{40}$.

De belangrijkste aandachtspunten bij de uitvoering en interpretatie van de in dit hoofdstuk beschreven gemodificeerde kolomproeven zijn:

- het verkrijgen van inzicht in de uitgeloopte hoeveelheid minerale olie ten opzichte van de samenstelling bij lagere minerale oliegehaltes (tot 5 maal Referentiewaarde);
- het verkrijgen van inzicht in de uitgeloopte hoeveelheid minerale olie ten opzichte van de samenstelling bij zeer hoge minerale oliegehaltes (enkele malen Interventiewaarde);
- inzicht verkrijgen in het verloop van de emissie gedurende de kolomproef;
- de herhaalbaarheid van de kolomproef;
- inzicht verkrijgen in de recovery van de centrifugeprocedure;
- inzicht verkrijgen in de mate van microbiologische afbraak in de eluaten;
- het eventueel optreden van een Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) of andere fasescheidingen;
- de praktische uitvoerbaarheid van de kolomproef op minerale olie.

3.2. Materiaal en methoden

3.2.1. Materialen

De uitloogproeven zijn uitgevoerd op een zandige grond en op een grond met een hoog kleigehalte, beiden aangeleverd door het Service Centrum Grondreiniging.

De zandige grond, licht verontreinigd met olie en verder aan te duiden als grond D, was afkomstig van een industrieel terrein. De verontreiniging met minerale olie had volgens

opgave van het SCG een "leeftijd" van meer dan 1 jaar. Naast minerale olie was de grond verontreinigd met metalen. De metaalgehalten van de grond zijn niet gekwantificeerd. In tabel 3.1.a zijn enkele relevante karakteristieken van grond D opgenomen.

De kleihoudend grond, zeer sterk verontreinigd met olie en verder aan te duiden als grond E, was eveneens afkomstig van een industrieel terrein. De verontreiniging met minerale olie had volgens opgave van het SCG een "leeftijd" van minstens 1 jaar. In tabel 3.1.b zijn enkele relevante karakteristieken van grond E opgenomen. Om praktische redenen (uitvoering door IWACO B.V.) wijkt de voor grond E gehanteerde fractie-indeling af van de voor grond D gehanteerde fractie-indeling.

Tabel 3.1.a, *Enkele karakteristieken van grond D*

parameter	gehalte	
grondtype	zandig	
droge stof	85.0 wt%	
minerale olie C ₁₀ -C ₄₀	162 mg/kgds	100 %
minerale olie C ₁₀ -C ₁₂	16 mg/kgds	10 %
minerale olie C ₁₂ -C ₁₈	64 mg/kgds	40 %
minerale olie C ₁₈ -C ₄₀	81 mg/kgds	50 %

Tabel 3.1.b, *Enkele karakteristieken van grond E*

parameter	gehalte	
luthum	22 wt%	
organische stof	20 wt%	
droge stof	73.5 wt%	
minerale olie C ₁₀ -C ₄₀	22000 mg/kgds	100 %
minerale olie C ₁₀ -C ₁₄	6600 mg/kgds	30 %
minerale olie C ₁₄ -C ₂₀	8800 mg/kgds	40 %
minerale olie C ₂₀ -C ₄₀	6600 mg/kgds	30 %

3.2.2. Methoden

Analyse van minerale olie in de eluaten

De bepaling van de gehalten minerale olie in de eluaten van de kolomproeven op grond D is uitgevoerd met gebruikmaking van vloeistof/vloeistof extractie (LLE) met hexaan en GC-FID, zoals beschreven in paragraaf 2.1.2.2.

De bepaling van de gehalten minerale olie in de eluaten van de kolomproeven op grond E is uitgevoerd door IWACO B.V. (LLE met freon 113, GC-FID, methode gebaseerd op NEN 6675 en VPR C88-19).

Analyse van minerale olie in grondmonsters

Minerale olie gehalten in grond D zijn bepaald volgens VPR-C88/19. Het droge stofgehalte is bepaald door middel van wegen na drogen bij 105°C.

Minerale oliegehalten van grond E zijn bepaald door IWACO B.V. (LLE met freon 113, GC-FID, methode gebaseerd op VPR C88-19).

3.3. Experimenteel

Kolomproeven op grond D

Op het in tabel 3.1 beschreven grondmonster D werd in tweevoud een kolomproef uitgevoerd. De proeven werden uitgevoerd in glazen kolommen van het merk Pharmacia (interne diameter 50 mm), die voor invallend licht werden afgeschermd met behulp van aluminiumfolie. Onder in de kolom was een nylonfilter aangebracht. Dit filter dient geen specifiek doel tijdens de kolomproef, maar de constructie van de gebruikte kolom maakt het noodzakelijk dit filter te plaatsen. Aangezien het filter zich aan de instroomzijde van de kolom bevindt, zal een eventuele adsorptie van minerale olie aan het filter een zeer geringe invloed op de minerale olie concentraties in de eluaten hebben. De gebruikte plunjers waren van PCTFE (Teflon-achtig materiaal).

In de kolom was geen voorfilter of membraanfilter aangebracht. Een zekere mate van voorfiltratie werd bereikt door boven in de kolom een filter van glaswol te plaatsen. De lengte van de Teflon effluentslang bedroeg circa 30 cm. Eluaten werden opgevangen in bruine glazen flessen van 1 l. De bovenzijde van de flessen werd omwikkeld met aluminiumfolie.

De kolommen werden gevuld met 1 kg grond (op droge stof basis), en doorspoeld met tot pH 4 aangezuurd demiwater met een snelheid van 0.5 L/S per dag. De eluaten werden opgevangen volgens het in tabel 3.2 weergegeven schema. Dit schema wijkt af van het voorschrift voor de kolomproef op PAK doordat de zevende eluaatfractie in twee delen wordt opgevangen. De reden hiervoor is gelegen in het verminderen van de kans op microbiologische afbraak in de eluaten.

De eluaten werden na opvangen niet aangezuurd.

Tabel 3.2, *Schema voor de opvang van de eluaten bij kolomproeven op grond D.*

fractie	L/S	cumulatieve L/S
1	0.1	0.1
2	0.4	0.5
3	0.5	1
4	1	2
5	1	3
6*	2	5
7	2.5	7.5
8**	2.5	10

* Gesplitst ten behoeve van recovery bepalingen.

** In twee flessen gescheiden opgevangen ten behoeve van afbraak onderzoek.

Voor alle fracties werden de eluaten volledig opgewerkt. Eluaten werden (na circa 15 minuten bezinken) afgecentrifugeerd in open centrifugebuizen in een centrifuge van het merk Hereaus, type Varifuge GL 4100. De centrifugetijden en -instellingen kwamen overeen met de instellingen gehanteerd in Deelrapport 2 (75 minuten, 5000 rpm, 3500 g). Na centrifugeren werden de eluaten binnen 1 uur geëxtraheerd met hexaan. De hexaanextracten werden vervolgens binnen 5 dagen geanalyseerd op minerale olie.

De zesde eluaatfractie werd in drie deelfracties opgesplitst. De recovery van de analyse-methode in de eluaatmatrix werd vastgesteld door middel van additie van een minerale olie standaard in ethylacetaat aan één van deze deelfracties na centrifugeren.

De recovery van de centrifugeprocedure werd vastgesteld door aan de tweede deelfractie een standaard te adderen vóór centrifugeren. De derde deelfractie werd zonder verdere toevoegingen opgewerkt.

Bij het opvangen van de achtste eluaatfractie werd in de effluentslang een splitter aangebracht. Het eluaat werd hierdoor gesplitst in twee deelfracties, die (gelijktijdig) in twee verschillende flessen werden opgevangen. Aan één van deze flessen was 2 gram van het biocide NaN_3 toegevoegd om het optreden van microbiologische afbraak in het eluaat tegen te gaan.

Kolomproeven op grond E

Op grond E werd in tweevoud een kolomproef uitgevoerd door IWACO B.V. Voor de uitvoering werd hetzelfde voorschrift gehanteerd als voor grond D, met de volgende verschillen:

- de eluaten werden gecentrifugeerd in open buizen in een centrifuge van het merk Hermle, type ZK 510. De centrifugetijd werd aan de hand van de vergelijking uit Deelrapport 2, paragraaf 3.3 bepaald op 4.5 uur. Gedurende het centrifugeren werd de centrifuge gekoeld tot 4°C;
- aan de flessen waarin de zesde, zevende en achtste eluaatfractie werd opgevangen was natriumazide toegevoegd;
- de achtste eluaatfractie werd als één geheel opgevangen. Bij een van de twee kolomproeven werd de achtste eluaatfractie vóór centrifugeren opgesplitst in zes delen. die elk afzonderlijk werden geanalyseerd op minerale olie;
- direkt na afloop van de kolomproef werd de vaste fase van het monster verwijderd uit een kolom en geanalyseerd op het gehalte minerale olie;
- ditzelfde monster werd drie weken bewaard bij kamertemperatuur (gesloten, donkere glazen pot, volledig afgevuld). Na drie weken werd het gehalte minerale olie opnieuw gemeten.

3.4. Resultaten

3.4.1. Concentraties in de eluaten

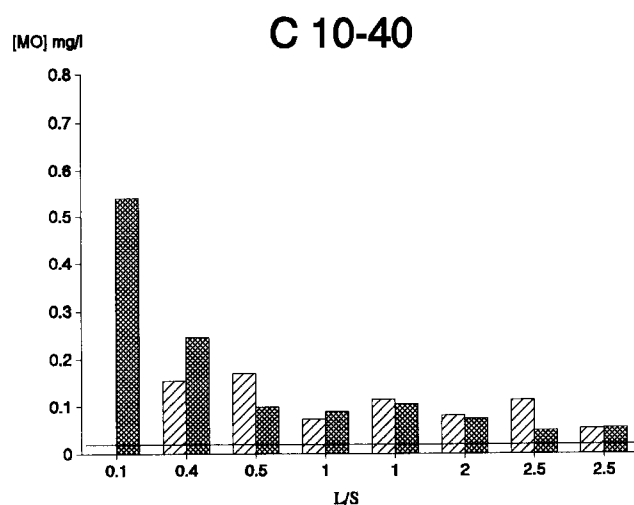
Kolomproeven op grond D

In de figuren 3.1 en 3.2 zijn de in de eluaten van de kolomproeven op grond D gemeten concentraties weergegeven voor minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) en de fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} . De lichte en donkere balken geven de resultaten van de beide duplometingen weer. De detectiegrens wordt aangegeven door een horizontale lijn. De in figuur 3.1 en 3.2 weergegeven concentraties zijn niet gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.

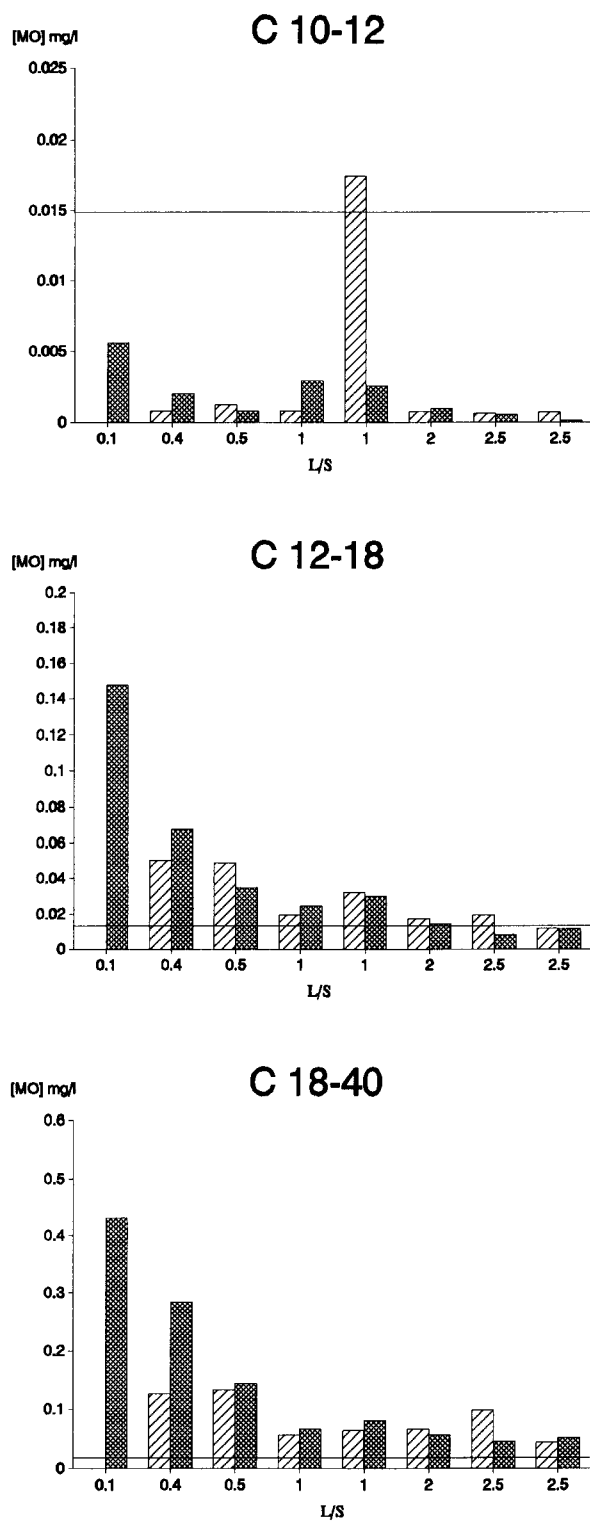
Tijdens de uitvoering van de experimenten werden noch in de eluaten, noch in de vaste fase van het monster in de kolom fasescheidingen waargenomen. Ook in de als voorfilter gebruikte glaswol bleek geen discrete oliefase aanwezig te zijn.

Het hexaanextract van de eerste eluaatfractie (L/S 1) van experiment A is tijdens het indampen verloren gegaan. Hierdoor konden geen waarden voor deze eluaatfractie berekend worden.

De in de eluaten gemeten concentraties minerale olie totaal lagen in alle gevallen boven de detectiegrens. De gemeten concentraties worden echter in hoofdzaak veroorzaakt door de zware fractie C_{18} - C_{40} . De concentraties van de lichte fractie C_{10} - C_{12} liggen in alle gevallen beneden de detectiegrens, met uitzondering van de vijfde eluaatfractie van experiment A. In het chromatogram van deze eluaatfractie was echter een niet-geïdentificeerde piek aanwezig.



Figuur 3.1. *Gemeten concentraties minerale olie totaal (C_{10} - C_{40} in mg/l) in eluaten van kolomproeven op grond D. De detectiegrens wordt aangegeven door de horizontale lijn.*



Figuur 3.2. Gemeten concentraties minerale olie voor grond D, uitgesplitst naar fracties $C_{10}-C_{12}$, $C_{12}-C_{18}$ en $C_{18}-C_{40}$ (mg/l). De horizontale lijn geeft de detectiegrens aan.

Kolomproeven op grond E

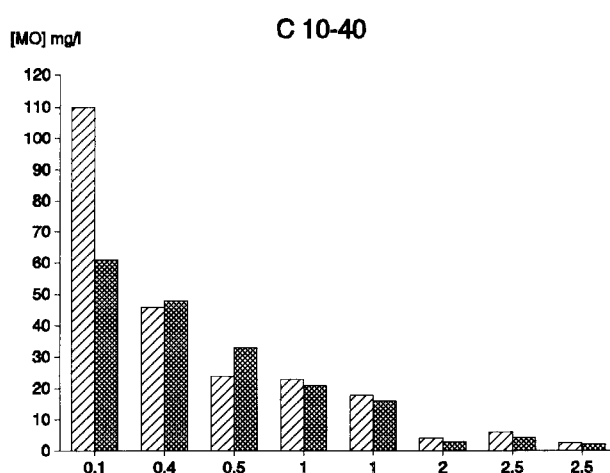
In figuur 3.3 zijn de in de eluaten van de kolomproeven op grond E gemeten concentraties weergegeven voor minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}). In figuur 3.4 zijn concentraties van de deelfracties C_{10} - C_{14} , C_{14} - C_{20} en C_{20} - C_{40} weergegeven. De fractie-indeling wijkt om praktische reden (uitvoering door IWACO B.V.) af van de voor grond D gehanteerde fractie-indeling. De lichte en donkere balken geven de resultaten van de beide duplometingen weer. De in figuur 3.3 en 3.4 weergegeven concentraties zijn niet gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.

Tijdens de uitvoering van de experimenten werden noch in de eluaten, noch in de vaste fase van het monster in de kolom fasescheidingen waargenomen. Ook in de als voorfilter gebruikte glaswol bleek geen discrete oliefase aanwezig te zijn.

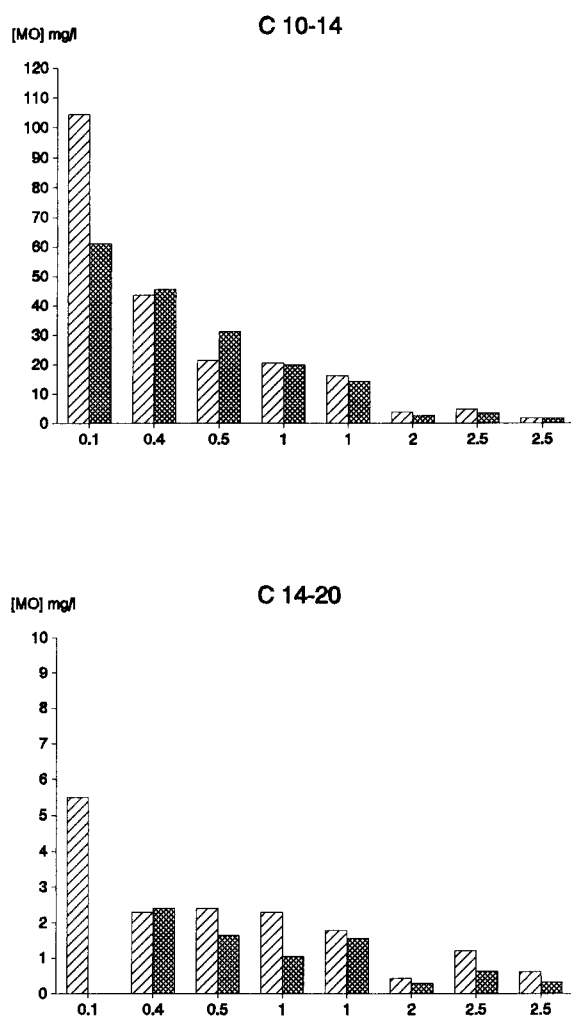
Tijdens het centrifugeren werd een zeer sterke geur van olie waargenomen ("benzine-achtig").

De in de eluaten gemeten concentraties minerale olie totaal lagen in alle gevallen boven de detectiegrens, en lagen meer dan een factor 100 boven de concentraties gemeten bij grond D. De verdeling over de verschillende fracties wijkt eveneens sterk af van grond D. De gemeten concentraties minerale olie bestonden voornamelijk uit de lichte fractie C_{10} - C_{14} . De concentraties C_{14} - C_{20} lagen beduidend lager, terwijl in geen van de eluaten minerale olie C_{20} - C_{40} werd waargenomen (hierbij dient opgemerkt te worden dat in grond E de samenstellingswaarde voor de fractie C_{20} - C_{40} 6600 mg/kgds bedroeg, oftewel 30% van de totale hoeveelheid minerale olie).

De achtste eluaatfractie werd vóór centrifugeren in zes delen gesplitst, waarna elk deel afzonderlijk werd geanalyseerd. De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in tabel 3.3.



Figuur 3.3. *Gemeten concentraties minerale olie totaal (C_{10} - C_{40} in mg/l) in eluaten van kolomproeven op grond E.*



Figuur 3.4, *Gemeten concentraties minerale olie voor grond E, uitgesplitst naar fracties C_{10} - C_{14} , C_{14} - C_{20} .*

Tabel 3.3, *Concentraties minerale olie totaal (C_{10} - C_{40} , mg/l) gemeten is de achtste eluaatfractie, vóór centrifugeren opgesplitst in zes delen.*

	concentratie C_{10} - C_{40} (mg/l)
deel 1	0.35
deel 2	5.00
deel 3	3.90
deel 4	6.10
deel 5	5.20
deel 6	4.10
gemiddeld	4.10
standaarddeviatie	2.00

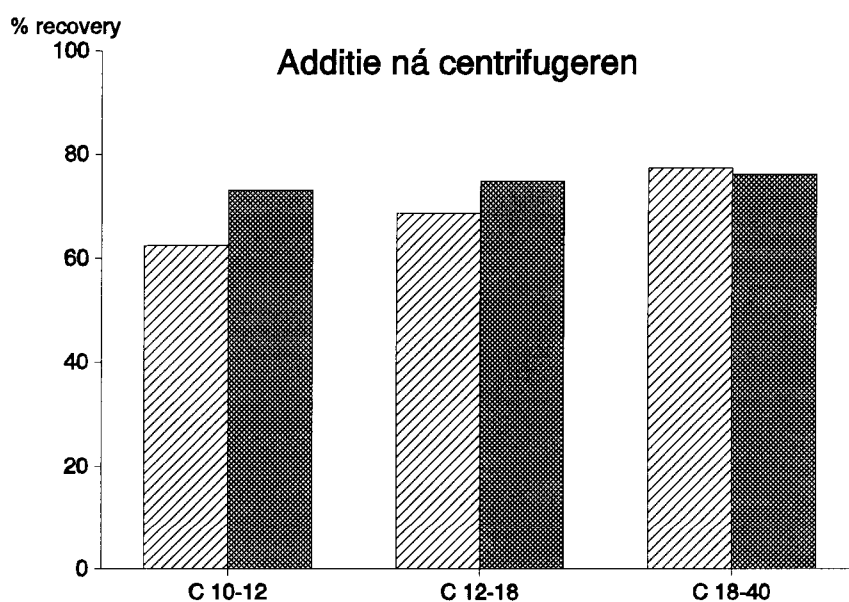
3.4.2. Additie experimenten

De aan de hand van de standaardaddities bepaalde recovery van de analysemethode voor minerale olie bedraagt, voor zowel minerale olie totaal als voor de deelfracties, bij zowel grond D als grond E circa 70%.

Ter illustratie zijn in figuur 3.5 de resultaten van de standaardadditie (na centrifugeren) op de zesde eluaatfractie van grond D weergegeven.

De recovery van de analysemethode in de eluaatmatrix waarin NaN_3 aanwezig is werd niet afzonderlijk vastgesteld.

De door middel van standaardadditie vóór centrifugeren vastgestelde recovery van de centrifugeprocedure bleek zeer slecht te zijn. Gemeten recoveries varieerden sterk, zowel tussen de duplo experimenten als tussen de verschillende deelfracties van minerale olie, en lagen tussen 0 en 16%.

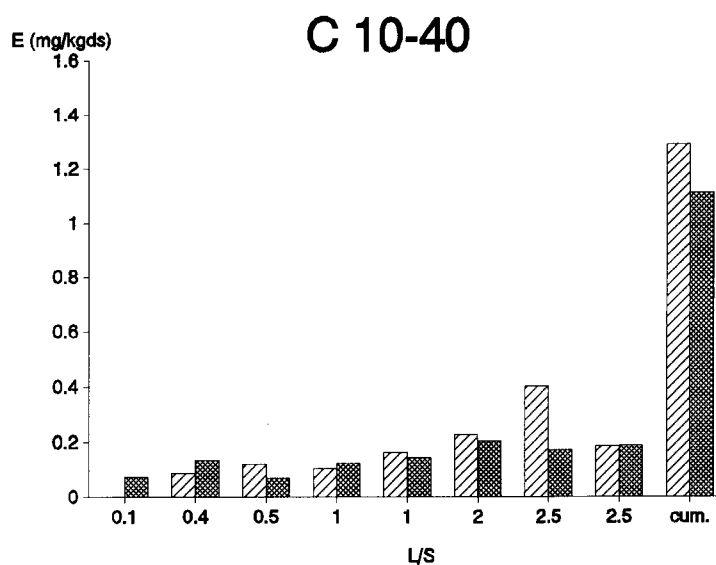


Figuur 3.5. *Recovery van de analyse methode in de eluaatmatrix na centrifugeren (grond D).*

3.4.3. Emissies van minerale olie

Kolomproeven op grond D

Tabel 3.4 en figuur 3.6 geven de gemeten emissies weer van minerale olie totaal voor grond D, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.



Figuur 3.6. *Cumulatieve emissie van minerale olie totaal uit grond D, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.*

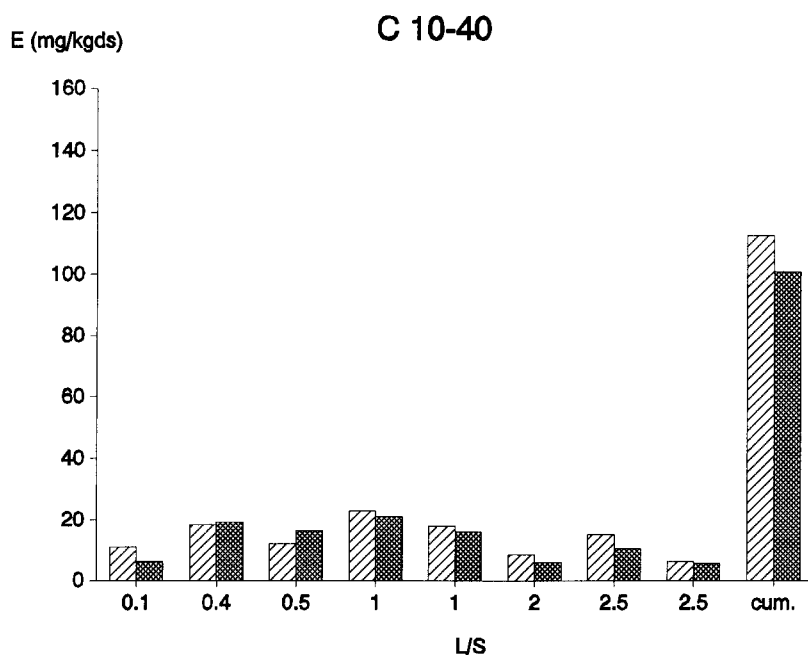
Tabel 3.4, *Cumulatieve emissie van minerale olie totaal uit grond D, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.*

fractie	L/S	grond D - emissie C ₁₀ -C ₄₀ (mg/kgds)			
		experiment A		experiment B	
		mg/kgds	% samenstelling	mg/kgds	% samenstelling
1	0.1	*	*	0.07	0.04 %
2	0.4	0.09	0.06 %	0.13	0.08 %
3	0.5	0.12	0.08 %	0.07	0.04 %
4	1.0	0.10	0.07 %	0.12	0.07 %
5	1.0	0.16	0.10 %	0.14	0.09 %
6	2.0	0.23	0.14 %	0.21	0.13 %
7	2.5	0.40	0.25 %	0.17	0.10 %
8	2.5	0.19	0.12 %	0.19	0.12 %
cumulatief L/S 10		1.30	0.80 %	1.11	0.69 %

* extract verloren gegaan tijdens indampen

Kolomproeven op grond E

Tabel 3.5 en figuur 3.7 geven de gemeten emissies weer van minerale olie totaal voor grond E, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.



Figuur 3.7. *Cumulatieve emissie van minerale olie totaal uit grond E, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.*

Tabel 3.5. *Cumulatieve emissie van minerale olie totaal uit grond E, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.*

fractie	L/S	grond E - emissie C ₁₀ -C ₄₀ (mg/kgds)			
		experiment A		experiment B	
		mg/kgds	% samenstelling	mg/kgds	% samenstelling
1	0.1	11.0	0.05 %	6.1	0.03 %
2	0.4	18.4	0.08 %	19.2	0.09 %
3	0.5	12.0	0.05 %	16.5	0.08 %
4	1.0	23.0	0.10 %	21.0	0.09 %
5	1.0	18.0	0.08 %	16.0	0.07 %
6	2.0	8.6	0.04 %	6.0	0.03 %
7	2.5	15.2	0.07 %	10.5	0.05 %
8	2.5	6.2	0.03 %	5.5	0.02 %
cumulatief L/S 10		112.5	0.51 %	100.8	0.46 %

3.4.4. Afname gehalten in de vaste fase

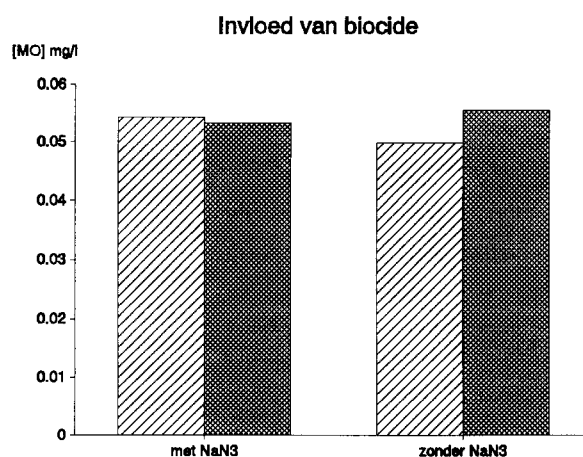
In tabel 3.6 zijn de gehalten minerale olie in grond E opgenomen, gemeten vóór en direct na afloop van de kolomproef. Tevens zijn in deze tabel de in de kolomproef gemeten cumulatieve emissies opgenomen. Uit de in tabel 3.6 opgenomen waarden blijkt dat de afname van de gehalten in de vaste fase voor alle drie de fracties minerale olie een orde van grootte hoger is dan de gemeten cumulatieve emissies. Het is onwaarschijnlijk dat tijdens de kolomproef (microbiologische) afbraak in de vaste fase heeft plaatsgevonden. Direct na de kolomproef is een monster van de vaste fase gedurende drie weken bewaard bij kamertemperatuur in een afgesloten pot, waarna het gehalte minerale olie opnieuw werd bepaald. Het gehalte bleek gelijk te zijn aan het gehalte gemeten direct na afloop van de kolomproef.

Tabel 3.6. *Gehalten minerale olie gemeten in grond E (mg/kgds)*

	gehalten minerale olie (mg/kgds)			
	C ₁₀ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₁₄	C ₁₄ -C ₂₀	C ₂₀ -C ₄₀
vóór aanvang kolomproef	22000	6600	8800	6600
direct na afloop kolomproef	14600	4380	5840	4380
gemeten cumulatieve emissie	100.8	93.1	7.4	0

3.4.5. Invloed van biocide

De invloed van het vooraf toevoegen van het biocide NaN₃ aan de opvangfles voor de achtste eluaatfractie (kolomproef op grond D) is weergegeven in figuur 3.8.



Figuur 3.8. *Invloed van het toevoegen van het biocide NaN₃ in de achtste eluaatfractie op de gemeten concentratie minerale olie totaal.*

3.5. Discussie

Emissie

De in tabel 3.4 weergegeven cumulatieve emissies van minerale olie uit grond D bedragen respectievelijk 0.8 en 0.7% van de samenstellingswaarde. Deze waarden zijn beduidend hoger dan de emissies die in voorgaand onderzoek als beschreven in hoofdstuk 2 zijn gemeten. In dit voorgaand onderzoek werden deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit de eluaten verwijderd door middel van filtratie over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter van geregenereerd cellulose. Zoals aangetoond in Deelrapport 2 is de recovery van minerale olie bij het centrifugeren beduidend hoger dan bij filtreren. De relatief hoge emissies in het huidige onderzoek zijn dan ook te verklaren door het toepassen van centrifugeren in plaats van filtreren.

De emissie van minerale olie totaal bestaat in overgrote meerderheid uit emissie van de zware fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$. De fractie $C_{10}\text{-}C_{12}$ was in alle eluaten niet boven de detectiegrens aanwezig. Het onderzochte grondmonster bevatte relatief weinig $C_{10}\text{-}C_{12}$. Wanneer in een van de eerste vijf eluaatfracties 0.1% of meer van de aanwezige $C_{10}\text{-}C_{12}$ uitlooft wordt de detectiegrens overschreden. In beide duplo experimenten looft 0.1% of meer van de zware fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$ uit. Gezien het feit dat de wateroplosbaarheid van de lichte fractie beduidend hoger is dan die van de zware fractie, is het dan ook waarschijnlijk dat de lichte fractie wel uitlooft, maar door vervluchtiging verloren is gegaan. Dit beeld komt overeen met de zeer grote vervluchtigingsverliezen voor de lichte fracties tijdens het centrifugeren zoals die zijn waargenomen bij de in de Deelrapport 2 beschreven experimenten.

De in tabel 3.5 weergegeven cumulatieve emissies van minerale olie uit grond E bedragen respectievelijk 0.51 en 0.46% van de samenstellingswaarde. Ook deze waarden zijn beduidend hoger dan de emissies die in voorgaand onderzoek als beschreven in hoofdstuk 2 zijn gemeten.

De fractieverdeling van de emissies uit grond E wijkt sterk af van de emissies uit grond D. Emissies uit grond E zijn voor 90% het gevolg van de lichte fractie $C_{10}\text{-}C_{14}$. De uitloging van de zware fractie $C_{20}\text{-}C_{40}$ is nihil. Het is onduidelijk wat de oorzaak is van de geringe uitloging van de zware fracties uit grond E. Op grond van de afname van de gehalten in de vaste fase van grond E tijdens de kolomproef (van 6600 naar 4400 mg/kgds voor $C_{10}\text{-}C_{14}$, van 8800 naar 5800 mg/kgds voor $C_{14}\text{-}C_{20}$ en van 6600 naar 4400 mg/kgds voor $C_{20}\text{-}C_{40}$) kan worden geconcludeerd dat de zware fracties wel uitlogen, maar tijdens de uitvoering van de kolomproef grotendeels verloren gaan. Adsorptie aan onderdelen van de testopstelling en tijdens de centrifugeprocedure is de meest waarschijnlijke oorzaak voor de verliezen van de zware fracties.

Ook voor de lichte fractie $C_{10}\text{-}C_{14}$ treden bij uitvoering van de kolomproef sterke

verliezen op. De afname van het gehalte in de vaste fase tijdens de kolomproef is een orde van grootte hoger dan de gemeten cumulatieve emissie. Naar alle waarschijnlijkheid zijn de verliezen het gevolg van vervluchtiging. Dit wordt bevestigd door de tijdens het centrifugeren waargenomen zeer sterke olie-achtige geur.

Het is onwaarschijnlijk dat de discrepantie tussen de afname van het oliegehalte in de vaste fase en de gemeten emissie, het gevolg is van (microbiologische) afbraak. In een periode van drie weken na uitvoering van de kolomproef werd geen afbraak van minerale olie aangetoond.

Verloop van de emissie

De gemeten concentraties minerale olie in de eluaatfracties lijken een afname te vertonen met toenemende cumulatieve L/S. De gemeten emissies blijven redelijk gelijk bij toenemende L/S. Mede gezien de lage cumulatieve emissie (slechts 0.8%/0.7% van de gemeten samenstelling voor grond D en 0.5% voor grond E) is het niet waarschijnlijk dat er sprake is van uitputting.

Herhaalbaarheid

De relatieve standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten gemeten cumulatieve emissies bedraagt 11% voor grond D. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de eerste fractie van kolomproef A verloren is gegaan. Wanneer wordt aangenomen dat in de eerste fractie van proef A de emissie vergelijkbaar was met de eerste fractie van proef B, blijft de standaarddeviatie tussen de cumulatieve emissie van beide proeven kleiner dan 20%. De relatieve standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten op grond E gemeten cumulatieve emissies bedraagt 8%.

In deelrapport 2 is beschreven dat waterige oplossingen van minerale olie ("schone" oplossingen zonder gronddeeltjes) moeilijk te splitsen zijn in twee afzonderlijke fracties vanwege inhomogeniteit van de oplossing. Mogelijk is dit eveneens het geval voor eluaten, waarin gronddeeltjes aanwezig zijn. In de in dit hoofdstuk beschreven kolomproeven zijn alle eluaatfracties volledig afgecentrifugeerd en opgewerkt, met uitzondering van de zesde en de achtste fracties.

De achtste fractie van één van de kolomproeven op grond E is voor centrifugeren gesplitst in zes delen, die elk afzonderlijk zijn gecentrifugeerd en geanalyseerd. Uit tabel 3.3 blijkt dat de standaarddeviatie tussen de in de zes verschillende fracties gemeten concentraties minerale olie circa 50% bedraagt. Deze hoge standaarddeviatie bevestigt de in Deelrapport 2 gesignaleerde inhomogeniteiten.

Ondanks het feit dat eluaten niet goed op te splitsen zijn in representatieve deelfracties zijn de resultaten en de herhaalbaarheid van de standaardadditie na centrifugeren (om de

recovery van de analysemethode in de eluaatmatrix te bepalen) goed. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de relatief grote hoeveelheid minerale olie die bij de standaardadditie wordt toegevoegd (meer dan een factor 10 boven de oorspronkelijke concentratie in het eluaat).

Recovery van de centrifugeprocedure

De bij de kolomproeven op grond D gemeten recovery van de centrifugeprocedure is bijzonder laag, terwijl de spreiding tussen de duploresultaten groot is.

De lage waarde van de recovery van de centrifugeprocedure is ook vastgesteld in Deelrapport 2, waarin tevens bleek dat een deel van de geadderde minerale olie adsorbeert aan de gronddeeltjes ($\pm 20\%$). De grote spreiding tussen de duploresultaten is waarschijnlijk het gevolg van een inhomogene verdeling van minerale olie over de suspensie, waardoor het niet mogelijk is het eluaat op te splitsen in twee representatieve deelfracties. De in dit onderzoek toegepaste methode om de recovery van de centrifuge procedure te bepalen is hierdoor niet geschikt.

Microbiologische afbraak

Om verliezen door microbiologische afbraak tijdens het opvangen van de eluat tegen te gaan werd de laatste eluaatfractie (L/S 5) in twee stappen (elk L/S 2.5) opgevangen. Bij de kolomproef op grond D werd de laatste fractie met behulp van een splitter in twee flessen opgevangen, waarvan één fles een biocide bevatte. Het verschil in minerale olie tussen deelfracties bleek gering te zijn. Gezien de grote overmaat van het toegepaste biocide (2 gram NaN_3 op 1.25 liter eluaat) is het niet waarschijnlijk dat microbiologische afbraak heeft plaatsgevonden tijdens het opvangen van de achtste eluaatfractie (5 dagen). Hierbij dient opgemerkt te worden dat in de achtste eluaatfractie van grond D alleen de zware minerale olie $\text{C}_{18}\text{-C}_{40}$ boven de detectiegrens aanwezig was. De lichtere eluaatfracties zijn waarschijnlijk beter (sneller) microbiologisch afbreekbaar.

Om verliezen van minerale olie in de vaste fase van het monster te onderzoeken werd een monster van grond E direct na afloop van de kolomproef geanalyseerd op minerale olie. Vervolgens werd het monster drie weken bij kamertemperatuur bewaard, waarna het gehalte minerale olie opnieuw werd bepaald. Aangezien in de drie weken na afloop van de kolomproef geen afname van het gehalte minerale olie werd waargenomen, is het onwaarschijnlijk dat gedurende de uitvoering van de kolomproef op grond E afbraak van minerale olie in de vaste fase van het monster heeft plaatsgevonden.

Fasescheidingen

Tijdens de uitloogproeven werden in de eluaatfracties geen drijfslagen of oliedruppels waargenomen. Ook in de als voorfilter toegepaste glaswol was geen discrete oliefase zichtbaar.

Praktische uitvoerbaarheid

De praktische uitvoerbaarheid van het in dit onderzoek toegepaste voorschrift voor de kolomproef zelf is in het algemeen goed te noemen. De kosten en de tijdsduur zullen waarschijnlijk niet sterk afwijken van de kolomproef voor anorganische componenten. Knelpunten kunnen mogelijk liggen bij de centrifugeprocedure en het indampen van de hexaanextracten. Wanneer eluaten inhomogeniteiten vertonen (waarvoor de additie-experimenten en de gemeten concentratieverschillen tussen gesplitste eluaatfracties aanwijzingen lijken te geven), zal het niet mogelijk zijn om eluaten representatief op te delen in deelfracties, en zal het gehele eluaat (circa 2500 ml voor de laatste twee fracties) afgecentrifugeerd en geëxtraheerd moeten worden. Wanneer een te ontwikkelen kolomproef voor minerale olie op routinematige basis (en dus in veelvoud) wordt toegepast, wordt het tijdsbeslag voor centrifugeren (en voor het indampen van de hexaan extracten) mogelijk zeer hoog.

3.6. Conclusies

Uit de resultaten van de in dit hoofdstuk beschreven kolomproeven worden de volgende conclusies getrokken:

1. de gemeten cumulatieve emissies van minerale olie totaal bedroegen 0.7 - 0.8% voor grond D en 0.5 % voor grond E. Dit is beduidend hoger dan bij kolomproeven waarbij de eluaatfracties werden gefiltreerd.
De gemeten emissies bestonden voor grond D hoofdzakelijk uit de zwaarste fractie van minerale olie. De lichtste fractie was in geen van de eluaten van grond D boven de detectiegrens aanwezig.
De gemeten emissies bestonden voor grond E hoofdzakelijk uit de lichtste fractie van minerale olie. De zwaarste fractie was in geen van de eluaten van grond E boven de detectiegrens aanwezig;
2. de gemeten concentraties minerale olie in de eluaatfracties lijken een afname te vertonen met toenemende cumulatieve L/S. Er is waarschijnlijk geen sprake van uitputting;
3. de standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten op grond D gemeten cumulatieve emissies van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) bedraagt minder dan 20%.
De standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten op grond E gemeten cumulatieve emissies van minerale olie totaal bedraagt 8%;

4. de gemeten recovery van de centrifugeprocedure is zéér laag, terwijl de spreiding tussen de duplobepalingen groot is. De in dit onderzoek toegepaste methode om de recovery van de centrifuge procedure te bepalen lijkt voor dit doel niet geschikt;
5. er kon geen microbiologische afbraak worden aangetoond tijdens het opvangen van de achtste eluaatfractie van grond D (5 dagen). Eveneens werd geen afbraak aangetoond in de vaste fase van grond E;
6. tijdens de uitloogproeven werden zowel in de eluaatfracties als in de kolom zelf geen drijfslagen of discrete oliefasen waargenomen;
7. een knelpunt voor de routinematige toepassing van de in dit onderzoek beschreven kolomproef op minerale olie is gelegen in de lange tijdsduur die benodigd is voor het centrifugeren van de eluaten en voor het indampen van de hexaan extracten, met name bij de laatste (en meest volumineuze) eluaatfracties.

4. CASCADEPROEVEN - ELUAATOPWERKING DOOR CENTRIFUGEREN

4.1. Inleiding

De in dit hoofdstuk beschreven cascadeproeven zijn uitgevoerd nadat (een deel van) het ontwikkelingsonderzoek beschreven in Deelrapport 2 was uitgevoerd. Op grond hiervan werd besloten de uitvoering van de cascadeproef voor minerale olie aan te passen. De belangrijkste aanpassing is gelegen in het centrifugeren van eluaten ten behoeve van de verwijdering van deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$.

Op grond van de in deelrapport 2 beschreven grote verschillen aan verliezen bij de verschillende fracties, is tevens besloten de emissie van minerale olie ($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$) uit te splitsen naar de fracties $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ en $\text{C}_{18}\text{-C}_{40}$.

De belangrijkste aandachtspunten bij de uitvoering en interpretatie van de in de hoofdstuk beschreven gemodificeerde cascadeproeven zijn:

- inzicht verkrijgen in de uitgeloopte hoeveelheid minerale olie ten opzichte van de samenstelling bij lagere minerale oliegehalten (tot 5 maal Referentiewaarde);
- inzicht verkrijgen in het verloop van de emissie gedurende de cascadeproef;
- de herhaalbaarheid van de cascadeproef;
- inzicht verkrijgen in de recovery van de centrifugeprocedure voor de onderzochte matrix;
- het eventueel optreden van een Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) of andere fasescheidingen;
- de praktische uitvoerbaarheid van een vijftraps cascadeproef op minerale olie.

4.2. Materiaal en methoden

4.2.1. Materialen

De uitloogproeven zijn uitgevoerd op de zandige grond D (geleverd door het Service Centrum Grondreiniging), afkomstig van een industrieel terrein. Deze zelfde grond D werd gebruikt voor de in hoofdstuk 3 beschreven kolomproeven. De verontreiniging met minerale olie had volgens opgave van het SCG een "leeftijd" van meer dan 1 jaar. Naast minerale olie was de grond verontreinigd met metalen. De metaalgehalten van de grond zijn niet gekwantificeerd. In tabel 4.1 zijn enkele relevante karakteristieken van grond D opgenomen.

Tabel 4.1, *Enkele karakteristieken van grond D*

parameter	gehalte	
grondtype	zandig	
droge stof	85.0 wt%	
minerale olie C ₁₀ -C ₄₀	162 mg/kgds	100%
minerale olie C ₁₀ -C ₁₂	16 mg/kgds	10%
minerale olie C ₁₂ -C ₁₈	64 mg/kgds	40%
minerale olie C ₁₈ -C ₄₀	81 mg/kgds	50%

4.2.2. Methoden

Analyse van minerale olie in de eluaten

De bepaling van de gehalten minerale olie in de eluaten van de kolomproeven is uitgevoerd met gebruikmaking van vloeistof/vloeistof extractie (LLE) met hexaan en GC-FID, zoals beschreven in paragraaf 2.1.2.2.

Analyse van minerale olie in grondmonsters

Minerale olie gehalten zijn bepaald volgens VPR-C88/19. Het droge stofgehalte is bepaald door middel van inwegen na drogen bij 105°C.

4.3. Experimenteel

Op de in tabel 4.1 beschreven grond D werd in tweevoud een vijftraps cascadeproef uitgevoerd. De proeven werden uitgevoerd in bruine glazen flessen (inhoud 1 l) voorzien van schroefdoop met Teflon liner, die werden geagitatieerd met behulp van een Turbula-schudmachine (drie-dimensionale rotatie). De monstergrootte bedroeg 37.4 gram (op droge stof basis), waaraan 750 ml RO-water (pH 4) werd toegevoegd. De flessen waren hiermee voor driekwart gevuld, hetgeen een goede agitatie van het monster mogelijk maakt.

Eluaten werden (na circa 15 minuten bezinken) afgecentrifugeerd volgens de methode als beschreven in paragraaf 3.3 (75 minuten, 5000 rpm, 3500 g), waarna de eluaten binnen 1 uur geëxtraheerd werden met hexaan. De hexaanextracten werden vervolgens binnen 5 dagen geanalyseerd op minerale olie. Niet in alle gevallen werd het eluaat volledig opgewerkt.

De recovery van de analysemethode in de eluaatmatrix werd vastgesteld door middel van additie van een minerale olie standaard in ethylacetaat in de vierde eluaatfractie. Hiertoe werd het supernatant van de vierde eluaatfractie opgesplitst in twee delen.

Als blanco werd een fles gevuld met RO-water, en na 23 uur schudden geanalyseerd op het gehalte aan minerale olie.

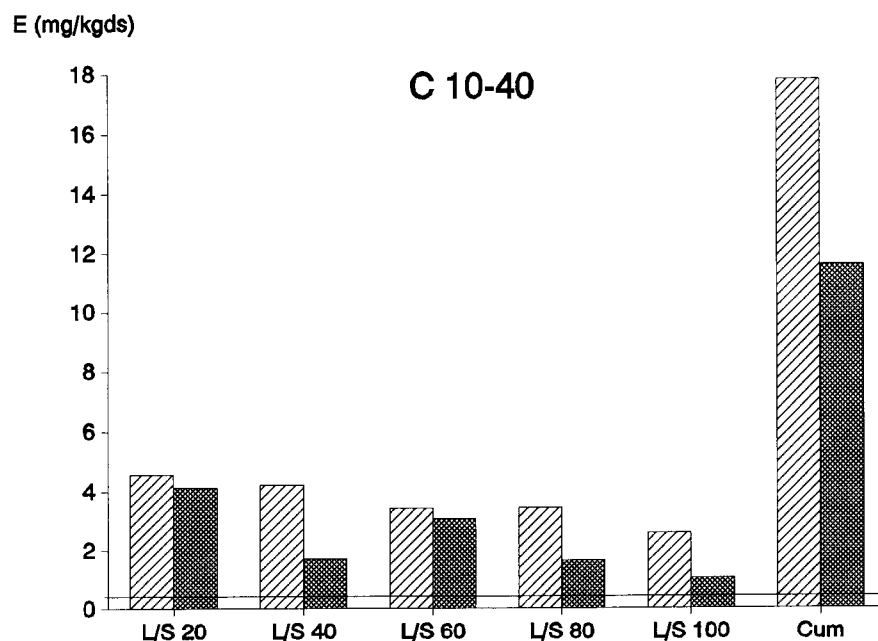
De recovery van de centrifuge procedure werd vastgesteld door de derde eluaatfractie op te splitsen in drie delen. Het eerste deel werd afgecentrifugeerd en geanalyseerd op minerale olie. Aan het tweede deel werd een minerale olie standaard in ethylacetaat toegevoegd vóór centrifugeren. Aan het derde deel werd (voor centrifugeren) een met de standaardadditie equivalente hoeveelheid ethylacetaat toegevoegd, om de invloed van ethylacetaat op de matrix vast te stellen.

4.4. Resultaten

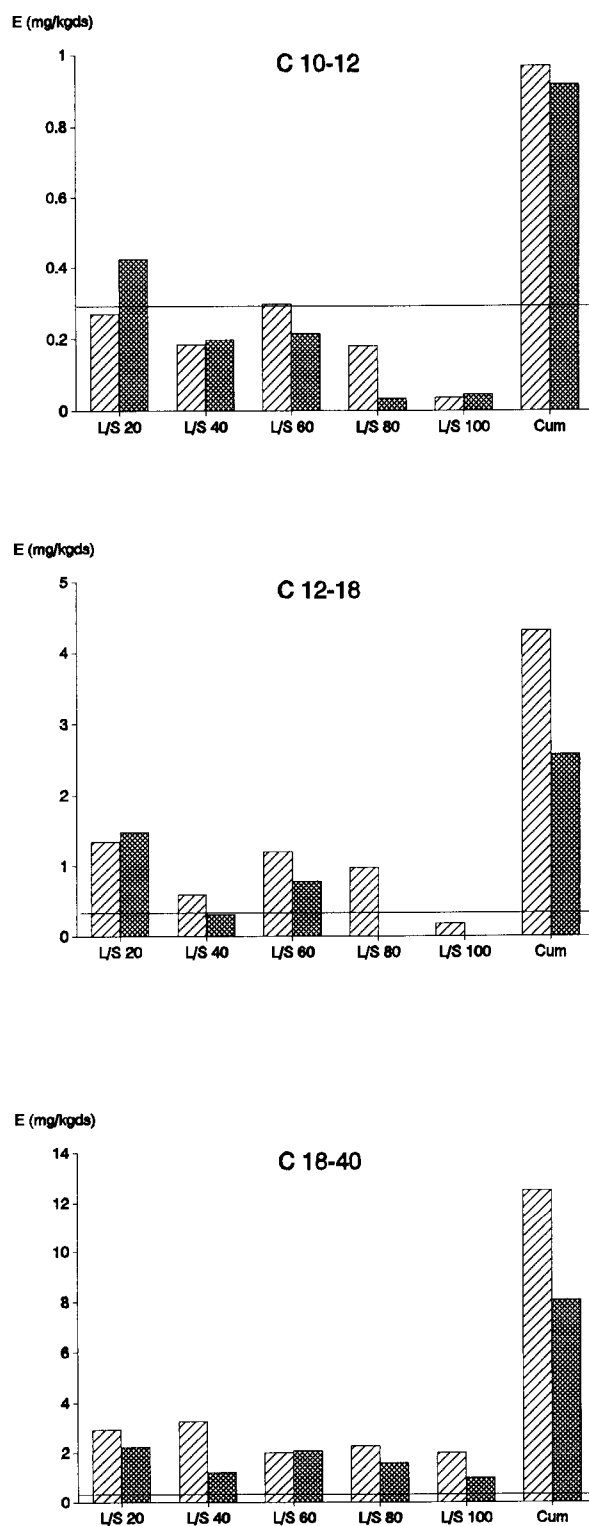
4.4.1. Gemeten emissies

In de figuren 4.1 en 4.2 zijn de in de cascadeproeven gemeten emissies weergegeven voor minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) en de fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} . De lichte en donkere balken geven de resultaten van de beide duplometingen weer. De detectiegrens wordt aangegeven door een horizontale lijn. De in figuur 4.1 en 4.2 weergegeven concentraties zijn niet gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode.

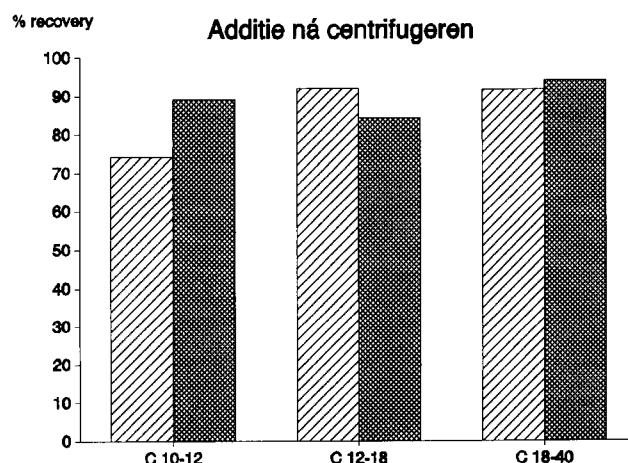
In figuur 4.3 zijn de resultaten van de standaardadditie (na centrifugeren) weergegeven.



Figuur 4.1. Emissies van minerale olie (C_{10} - C_{40} in mg/kgds). De horizontale lijn correspondeert met de detectiegrens.



Figuur 4.2. Emissies van minerale olie uit grond D, uitgesplitst naar fracties C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40} (mg/kgds). De detectiegrens wordt aangegeven door de horizontale lijn.



Figuur 4.3. *Recovery van de analysemethode, bepaald door standaardadditie ná centrifugeren.*

Tijdens de uitvoering van de experimenten werden in de eluaten geen fasescheidingen waargenomen (oliedruppels, drijflagen e.d.). Wel werd in beide duplo experimenten na de eerste extractiestap aan de binnenzijde van de schroefdop een zwartkleurig olie/grond mengsel waargenomen. Deze substantie is niet verwijderd tijdens de volgende extractiestappen. De in de eluaten gemeten concentraties minerale olie totaal lagen in alle gevallen boven de detectiegrens. De gemeten emissies worden echter in hoofdzaak veroorzaakt door de zware fractie $C_{18}-C_{40}$. De gemeten concentraties $C_{10}-C_{12}$ liggen voor vrijwel alle eluaten beneden de detectiegrens. Voor de fractie $C_{12}-C_{18}$ is dit bij enkele eluaten het geval.

De recovery van de analysemethode voor minerale olie in de eluaatmatrix blijkt goed te zijn, zowel voor minerale olie totaal als voor de verschillende deelfracties (in alle gevallen $> 70\%$). De gemeten recoveries wijken niet af van de recoveries zoals gemeten in een schone matrix (RO-water).

In tabel 4.2 zijn de berekende emissies opgenomen, berekend op basis van minerale olie totaal en gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode in de onderzochte matrix.

Tabel 4.2, *Gemeten emissies voor de cascadeproef van minerale olie totaal uit grond D, gecorrigeerd voor de recovery van de analysemethode in de onderzochte matrix.*

L/S	grond D - emissie C ₁₀ -C ₄₀ (mg/kgds)			
	experiment A		experiment B	
	mg/kgds	% samenstelling	mg/kgds	% samenstelling
20	5.01	3.1 %	4.40	2.7 %
20	4.44	2.7 %	1.82	1.1 %
20	3.87	2.4 %	3.27	2.0 %
20	3.78	2.3 %	1.74	1.0 %
20	2.44	1.5 %	1.09	0.7 %
cumulatief L/S 100	19.54	12.1 %	12.32	7.6 %

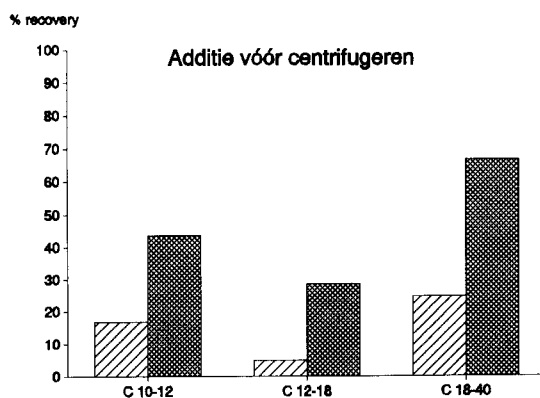
4.4.2. Recovery van de centrifugeprocedure

In figuur 4.4 is de recovery van de centrifugeprocedure weergegeven, zoals gemeten aan de hand van de uitvoering van een standaardadditie vóór centrifugeren van de derde eluaatfractie (cumulatieve L/S 60).

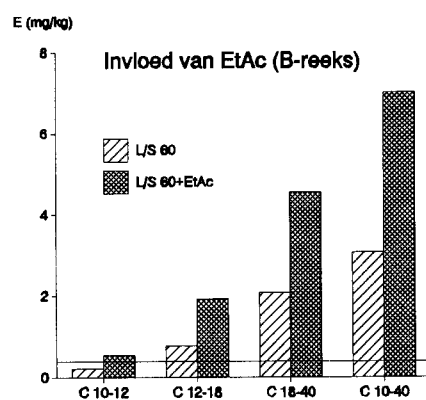
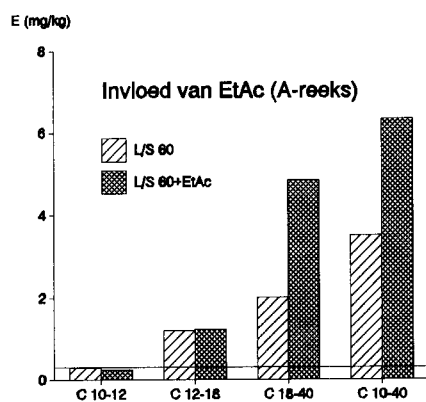
In figuur 4.5 is de invloed van het toevoegen van ethylacetaat (dezelfde hoeveelheid als bij de standaard additie) aan het eluaat weergegeven. De horizontale lijn in deze figuur komt overeen met de detectiegrens.

De recovery van de centrifugeprocedure is laag (5 - 70%), en de herhaalbaarheid tussen de duplo experimenten is slecht (rel. s.d. > 100%). dit beeld komt overeen met de experimenten van de massabalansen zoals uitgevoerd in Deelrapport 2. Het beeld verschilt relatief sterk voor de verschillende fracties minerale olie.

In de eluaten waaraan ethylacetaat was toegevoegd werd meer minerale olie gemeten dan in eluaten zonder ethylacetaat. Bij cascadeproef A was dit enkel het geval voor de zware fractie (C₁₈-C₄₀), bij cascadeproef B voor alle fracties.



Figuur 4.4. *Recovery van de centrifugeprocedure (standaardadditie vóór centrifugeren).*



Figuur 4.5. *De invloed van ethylacetaat op de gemeten hoeveelheden minerale olie in een eluaat. De horizontale lijn komt overeen met de detectiegrens.*

4.5. Discussie

Emissie

De in tabel 4.4.2 weergegeven cumulatieve emissies van minerale olie bedragen respectievelijk 12 en 8% van de samenstellingswaarde. Deze waarden zijn beduidend hoger dan de emissies die in het onderzoek beschreven in hoofdstuk 2 zijn gemeten. Bij de in hoofdstuk 2 uitgevoerde proeven werden deeltjes groter dan $0.45\ \mu\text{m}$ uit de eluaten verwijderd door middel van filtratie over een $0.45\ \mu\text{m}$ membraanfilter van geregenereerd cellulose. Zoals aangetoond in Deelrapport 2 is de recovery van minerale olie bij het centrifugeren beduidend hoger dan bij filtreren. De relatief hoge emissies die in het huidige onderzoek zijn dan ook te verklaren door het toepassen van centrifugeren in plaats van filtreren. De emissie van minerale olie totaal bestaat in overgrote meerderheid uit emissie van de zware fractie C_{18} - C_{40} . De lichtste fractie C_{10} - C_{12} was in vrijwel alle eluaten niet boven de detectiegrens aantoonbaar. Het onderzochte grondmonster bevatte relatief weinig C_{10} - C_{12} . Wanneer echter in één extractiestap 2% of meer van de aanwezige C_{10} - C_{12} uitlooft wordt de detectiegrens al overschreden. In beide duplo experimenten looft 10% of meer van de zware fractie uit. Gezien het feit dat de wateroplosbaarheid van de lichte fractie beduidend hoger is dan de wateroplosbaarheid van de zware fractie, is het dan ook waarschijnlijk dat de lichte fractie wel uitlooft, maar door vervluchtiging verloren gaat. Dit beeld komt overeen met de zeer grote vervluchtigingsverliezen voor de lichte fracties tijdens het centrifugeren zoals die zijn waargenomen bij de in Deelrapport 2 uitgevoerde experimenten.

Verloop van de emissie

De emissie lijkt af te nemen met toenemende cumulatieve L/S. Hoewel de totale cumulatieve emissie slechts 12 respectievelijk 8% van de gemeten samenstelling bedraagt, lijkt er toch sprake te zijn van een zekere mate van uitputting.

Herhaalbaarheid

De relatieve standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten gemeten cumulatieve emissies bedraagt 31%. De standaarddeviaties tussen de emissies van de afzonderlijke stappen variëren tussen 10% en 60%. Uit deelrapport 2 is gebleken dat waterige oplossingen van minerale olie ("schone" oplossingen zonder gronddeeltjes) zeer moeilijk te splitsen zijn in twee afzonderlijke fracties vanwege inhomogeniteit van de oplossing. Mogelijk is dit eveneens het geval voor eluaten, waarin gronddeeltjes aanwezig zijn. In de in dit onderzoek uitgevoerde cascadeproeven is niet in alle gevallen het volledige eluaat afgecentrifugeerd en opgewerkt. In sommige gevallen was het noodzakelijk eluaten te splitsen (uitvoering van standaard additie, vaststellen van de invloed van ethylacetaat). In andere gevallen was het niet mogelijk om het volledige eluaat te centrifugeren en op te werken binnen een redelijke tijdsduur. In tabel 4.3 zijn de percentages van het eluaat dat

werd afgecentrifugeerd opgenomen, samen met de corresponderende standaarddeviaties tussen de duplo experimenten. Uit de in deze tabel opgenomen waarden kan geen eenduidige conclusie worden getrokken over de invloed van de grootte van het deel van het totale eluaat dat werd opgewerkt, op de spreiding tussen de duplometingen.

Tabel 4.3. *Invloed van de hoeveelheid eluaat die werd opgewerkt op de herhaalbaarheid (voor minerale olie totaal)*

cumulatieve L/S	percentage van het eluaat dat is opgewerkt	standaarddeviatie tussen duplometingen (%)
20	99	9
40	50	61
60	26	11
80	25	50
100	52	56

Ondanks het feit dat eluaten niet goed op te splitsen zijn in representatieve deelfracties zijn de resultaten en de herhaalbaarheid van de standaardadditie na centrifugeren (om de recovery van de analysemethode in de eluaatmatrix te bepalen) goed. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de relatief grote hoeveelheid minerale olie die bij de standaardadditie wordt toegevoegd, ruwweg een factor 10 boven de oorspronkelijke concentratie in het eluaat.

Recovery van de centrifugeprocedure

De gemeten recovery van de centrifugeprocedure is laag, terwijl de spreiding tussen de duploresultaten groot is.

De lage waarde van de recovery is ook vastgesteld in deelrapport 2, waarin tevens bleek dat een deel van de geaddeerde minerale olie adsorbeert aan de gronddeeltjes. De grote spreiding tussen de duploresultaten is mogelijk tevens het gevolg van een inhomogene verdeling van minerale olie over de suspensie. Indien dit het geval is, zou het daardoor niet mogelijk zijn het eluaat op te splitsen in twee representatieve deelfracties.

In de eluaatfractie waaraan ethylacetaat was toegevoegd, werd een duidelijk verhoogde concentratie minerale olie gemeten. De verklaring hiervoor is niet duidelijk. Mogelijk beïnvloedt de ethylacetaat de oplosbaarheid van minerale olie in het eluaat, of veroorzaakt het desorptie van minerale olie (van de glaswand of van deeltjes). Inhomogeniteiten in het eluaat kunnen eveneens niet uitgesloten worden. Achteraf is de toegepaste ethylacetaat separaat geanalyseerd. In de ethylacetaat zelf werd geen minerale olie boven de

detectiegrens aangetoond.

Fasescheidingen

Tijdens de uitloogproeven werden in de eluaten geen drijfslagen of oliedruppels waargenomen. Na de eerste extractiestap werd in beide experimenten een zwartkleurig olie / grondmengsel waargenomen. Dit mengsel werd niet verwijderd. De hoeveelheid van het mengsel is niet gekwantificeerd. Het is onduidelijk in hoeverre een afgescheiden olie/grond mengsel tot de emissie van het onderzochte monster behoort. Vooralsnog wordt uitgegaan van de definitie van het begrip emissie zoals deze in de systematiek van het Bouwstoffenbesluit gehanteerd wordt, namelijk een emissie naar de waterfase. Het waargenomen olie/grond mengsel maakt volgens deze definitie geen deel uit van de emissie.

Praktische uitvoerbaarheid

De praktische uitvoerbaarheid van het in dit onderzoek toegepaste voorschrift voor de cascadeproef zelf is in het algemeen goed te noemen. De kosten en de tijdsduur zullen waarschijnlijk niet sterk afwijken van de cascadeproef voor anorganische componenten. Knelpunten liggen bij de centrifugeprocedure voor de laatste (meest volumineuze) eluaatfracties en het indampen van de hexaanextracten. Gezien het feit dat het niet mogelijk lijkt om eluaten representatief op te delen in deelfracties, zal het gehele eluaat (circa 750 ml) afgecentrifugeerd en geëxtraheerd moeten worden. Wanneer een te ontwikkelen cascadeproef voor minerale olie op routinematige basis toegepast (en dus in veelvoud) wordt toegepast, wordt het tijdsbeslag voor centrifugeren en indampen mogelijk zeer hoog.

4.6. Conclusies

Uit de resultaten van de in dit hoofdstuk beschreven cascadeproeven worden de volgende conclusies getrokken:

1. de gemeten cumulatieve emissies van minerale olie totaal bedroegen 8 - 12%. Dit is een orde van grootte hoger dan is gemeten bij cascadeproeven waarbij de eluaten werden gefiltreerd. De gemeten emissies waren toe te schrijven aan de zware fractie C_{18} - C_{40} . De fractie C_{10} - C_{12} was in het merendeel van de eluaten niet boven de detectiegrens aanwezig;
2. de emissie neemt af met toenemende cumulatieve L/S. Mogelijk is er reeds sprake van een zekere mate van uitputting bij een ten opzichte van de totaalsamenstelling relatief laag percentage uitgeloopte minerale olie;
3. de standaarddeviatie tussen de in de duplo experimenten gemeten cumulatieve emissies van minerale olie totaal bedraagt 31%. De standaarddeviaties tussen de vijf afzonderlijke uitloogstappen variëren tussen 10% en 60%. Er zijn aanwijzingen dat de spreiding tussen de duplo experimenten mogelijk mede het gevolg is van het opsplitsen van (inhomogene) eluaten. Indien dit het geval is, zal het noodzakelijk zijn om het gehele eluaat te centrifugeren en op te werken;
4. de recovery van de centrifugeprocedure is laag, terwijl de spreiding tussen de duplobepalingen groot is. Mogelijke oorzaken voor de grote spreiding tussen de duploresultaten zijn de invloed van de toegevoegde ethylacetaat of het opsplitsen van de eluaten in mogelijk niet-representatieve deelfracties;
5. in de eluaten werden geen fasescheidingen waargenomen. Bij beide experimenten werd de vorming van een olie/grond mengsel aan de binnenzijde van de schroefdop van de voor de uitloogproeven gebruikte flessen waargenomen. Het is onduidelijk in hoeverre een afgescheiden olie/grond mengsel tot de emissie van het onderzochte monster behoort;
6. een knelpunt voor de routinematige en grootschalige toepassing van de in dit onderzoek beschreven cascadeproef op minerale olie is gelegen in de lange tijdsduur die benodigd is voor het centrifugeren van de eluaten en het indampen van de extracten, vanwege de onder punt 3 genoemde noodzaak om het gehele eluaat op te werken.

5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

In dit Deelrapport wordt onderzoek beschreven naar de volgende onderwerpen:

- 1 - kolomproeven voor minerale olie op basis van de voorschriften voor PAK, waarbij de eluaten worden gefiltreerd;
- 2 - afbraak en adsorptie van minerale olie tijdens kolom- en cascadeproeven op basis van de voorschriften voor PAK;
- 3 - cascadeproeven voor minerale olie op basis van de voorschriften voor PAK, waarbij de eluaten worden gefiltreerd;
- 4 - invloed van de pH op de uitloging;
- 5 - de beschikbaarheidsproef op anorganische componenten voor minerale olie, waarbij de eluaten worden gefiltreerd;
- 6 - kolomproeven waarbij de eluaten worden gecentrifugeerd en onderscheid wordt gemaakt tussen de verschillende fracties minerale olie;
- 7 - cascadeproeven waarbij de eluaten worden gecentrifugeerd en onderscheid wordt gemaakt tussen de verschillende fracties minerale olie.

ad 1. kolomproeven waarbij eluaten worden gefiltreerd

On-line filtratie van de eluaten van de kolomproef leidt in veel gevallen tot verstoppingen. Off-line filtratie kan (met name voor eluaten van grondmonsters) tijdrovend zijn.

De in de kolomproeven gemeten emissies zijn in alle gevallen laag, met uitzondering van de eerste fractie (L/S 0.1). De in de eluaten gemeten concentraties liggen in dezelfde orde van grootte als de detectiegrens, of lager. De uitgeloopte hoeveelheid bedraagt maximaal circa 0.01 % van de samenstellingswaarde. De standaarddeviaties tussen de cumulatieve emissies zoals gemeten in duplo experimenten bedraagt 30% of minder.

ad 2. afbraak en adsorptie tijdens de kolomproef

Bij de uitvoering van de kolom- en cascadeproeven op minerale olie volgens het voorschrift voor PAK kan verlies optreden als gevolg van adsorptie en afbraak. Adsorptie is geconstateerd aan een teflonkolombuis en het glasvezel-voorfilter. Afbraak van circa 28% is geconstateerd in een eluaatfractie van een kolomproef op grond, over een periode van 4 weken bij 5°C. Deze mate van afbraak komt overeen met de uitkomsten van de in Deelrapport 1 beschreven metingen. Gezien het feit er geen massabalansen van minerale olie zijn opgesteld en de concentraties in de eluaten laag waren, zijn de resultaten van deze adsorptie- en afbraakexperimenten slechts indicatief. In de vaste fase van een grondmonster werd gedurende de drie weken die een kolomproef duurt, geen afbraak van minerale olie waargenomen.

ad 3. cascadeproeven waarbij eluaten worden gefiltreerd

De gemeten emissies in de cascadeproeven zijn in alle gevallen laag. De uitgeloopte hoeveelheden bedragen maximaal circa 0.5 % van de samenstellingswaarde. De standaarddeviaties tussen de cumulatieve emissies zoals gemeten in duplo experimenten bedraagt 100% of meer.

ad 4. invloed van de pH op de uitloging

Uit bij verschillende (gestuurde) pH-instellingen uitgevoerd roerproeven blijkt de emissie bij pH 12 hoger te zijn dan bij pH 4 of pH 7. De emissies bij pH 4 en pH 7 zijn gelijk.

ad 5. beschikbaarheidsproef waarbij het extracten worden gefiltreerd

Aan de hand van de beschikbaarheidsproef voor anorganische contaminanten (waarbij het monster *niet* werd vernalen tot $< 125 \mu\text{m}$) werd de emissie vastgesteld op 0.5% van de samenstellingswaarde bij een grondachtig materiaal. Gezien deze lage emissie is de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten absoluut ongeschikt voor de bepaling van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie.

ad 6. kolomproeven waarbij de eluaten worden gecentrifugeerd

De emissie van minerale olie uit grond D, gemeten met een kolomproef waarbij de eluaten zijn gecentrifugeerd en de laatste eluaatfractie in twee delen (elk L/S 2.5) is opgevangen, bedraagt 0.7 - 0.8% van de samenstellingswaarde. De emissie wordt vrijwel volledig veroorzaakt door de zware oliefractie ($\text{C}_{18}\text{-C}_{40}$). Hierbij dient opgemerkt te worden dat eventuele bijdragen van de lichte fracties aan de emissie vrijwel verloren gaan bij de opwerkingsprocedure. De standaarddeviatie tussen de cumulatieve emissie van de twee uitgevoerde kolomproeven is kleiner dan 20%.

De gemeten concentraties in de eluaten lijken een afname te vertonen in de tijd.

De recovery van de centrifuge procedure kon met de gekozen experimentele opzet niet worden vastgesteld. Microbiële afbraak in een eluaat werd over een periode van vijf dagen niet aangetoond.

De emissie van minerale olie uit de zeer sterk verontreinigde grond E (22.000 mg/kgds minerale olie), gemeten met een kolomproef waarbij de eluaten zijn gecentrifugeerd, bedraagt 0.5% van de samenstellingswaarde. De emissie wordt vrijwel volledig veroorzaakt door de lichte oliefractie.

Op grond van de afname van de gehalten in de vaste fase van grond E tijdens de kolomproef (van 6600 naar 4400 mg/kgds voor $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$, van 8800 naar 5800 mg/kgds voor $\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$ en van 6600 naar 4400 mg/kgds voor $\text{C}_{20}\text{-C}_{40}$) kan worden geconcludeerd dat de zware fracties wel uitlogen, maar tijdens de uitvoering van de kolomproef grotendeels verloren gaan. Adsorptie aan onderdelen van de testopstelling en tijdens de centrifugeprocedure is de meest waarschijnlijke oorzaak voor de verliezen van de zware

fracties. Ook voor de lichte fractie C_{10} - C_{14} treden bij uitvoering van de kolomproef sterke verliezen op. De afname van het gehalte in de vaste fase tijdens de kolomproef (2200 mg) is een orde van grootte hoger dan de gemeten cumulatieve emissie (100 mg). Naar alle waarschijnlijkheid zijn de verliezen het gevolg van vervluchtiging. Dit wordt bevestigd door de tijdens het centrifugeren waargenomen zeer sterke olie-achtige geur.

Tijdens de uitloogproeven werden zowel in de eluaatfracties als in de kolom zelf geen drijfslagen of discrete oliefasen waargenomen.

ad 7. cascadeproeven waarbij de eluaten worden gecentrifugeerd

De emissie van minerale olie, gemeten met een cascadeproef waarbij de eluaten zijn gecentrifugeerd, bedraagt 8 - 12% van de samenstellingswaarde. De emissie wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de zware oliefractie (C_{18} - C_{40}). Hierbij dient opgemerkt te worden dat eventuele bijdragen van de lichte fracties aan de emissie vrijwel verloren gaan bij de opwerkingsprocedure. De standaarddeviatie tussen de cumulatieve emissies van de twee uitgevoerde cascadeproeven bedraagt 31%. Mogelijk is de spreiding tussen de duplo experimenten mede het gevolg is van het opsplitsen van (eventueel inhomogene) eluaten. Tijdens de cascadeproeven werd de vorming van een olie/grond mengsel aan de binnenzijde van de dop van de schudfles waargenomen. Het is niet duidelijk in hoeverre een dergelijk afgescheiden materiaal tot de emissie gerekend dient te worden.

Op grond van bovenstaande conclusies worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- on-line filtratie van eluaten van kolomproeven is niet mogelijk. De gemeten emissies minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) bij off-line filtratie zijn (uitgedrukt als percentage van de samenstellingswaarde) een orde van grootte lager dan de emissies gemeten na centrifugeren. Gezien de hogere gemeten emissies verdient centrifugeren van eluaten de voorkeur boven filtreren;
- de gemeten emissies van minerale olie na centrifugeren worden in hoofdzaak veroorzaakt door de zware fractie C_{18} - C_{40} . De lichtere fracties logen waarschijnlijk wel uit, maar gaan verloren bij de opwerking (zowel bij centrifugeren als bij filtreren) van de eluaten. De beschreven uitloogproeven en opwerkingsmethoden lijken dan ook in de huidige vorm nog niet geschikt voor de bepaling van het uitlooggedrag van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40});
- gezien de aanwijzingen dat minerale olie in eluaten mogelijk niet homogeen verdeeld is, verdient het de voorkeur eluaten van uitloogproeven volledig op te werken. Het nemen van deelmonsters van eluaten wordt afgeraden;
- gezien de gemeten adsorptie van minerale olie aan teflon-materiaal en (voor)filters dient het gebruik van deze materialen indien mogelijk vermeden te worden;

- gezien de lage gemeten emissie is de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten ongeschikt voor het bepalen van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie. Verder onderzoek naar aanpassingen van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten lijkt niet zinvol.

6. UITBESTEED ONDERZOEK

Delen van het onderzoek naar uitloogproeven beschreven in hoofdstuk 2 zijn uitbesteed aan Centrilab B.V. te Soest. De werkzaamheden betreffen gehaltebepalingen van minerale olie in baggerspecie en asfalt, en analyse van een aantal hexaanextracten op het gehalte aan minerale olie. De door Centrilab gehanteerde analysemethoden zijn beschreven in paragraaf 2.1.2.2.

**Bijlage 1 Emissies en concentraties minerale olie van een vijftal materialen zoals
bepaald aan de hand van kolom- en cascadeproeven**

Tabel B.1, *Emissies van minerale olie uit grond B, grond C, baggerspecie en asfalt, gemeten met kolom- en cascadeproef*

maximale emissies (concentraties beneden de detectiegrens zijn meegenomen als zijnde de detectiegrens)*						
materiaal	proef	1 (µg/kg)	2 (µg/kg)	gemiddeld (µg/kg)	sd (n=2) (µg/kg)	RSTD (%)
grond B	kolomproef	1508	2138	1846	477	26
	cascadeproef	25968	14950	20459	7791	38
grond C	kolomproef	1256	1237	1247	13	1
	cascadeproef	13453	13442	13448	8	0
asfalt	kolomproef	1381	1378	1380	2	0
	cascadeproef	12852	12852	12852	0	0
baggerspecie	kolomproef	1409	1422	1416	9	1
	cascadeproef	15604	13001	14303	1841	13
minimale emissies (concentraties beneden de detectiegrens zijn meegenomen als zijnde 0)*						
materiaal	proef	1 (µg/kg)	2 (µg/kg)	gemiddeld (µg/kg)	sd (µg/kg)	RSTD (%)
grond B	kolomproef	684	1063	874	268	31
	cascadeproef	20354	3887	12121	11644	96
grond C	kolomproef	112	93	103	13	13
	cascadeproef	5450	0	2725	3854	141
asfalt	kolomproef	152	215	184	45	24
	cascadeproef	0	0	0	0	0
baggerspecie	kolomproef	0	0	0	0	0
	cascadeproef	7800	0	3900	5515	141

* gerapporteerde concentraties zijn gecorrigeerd voor de recovery.

Tabel B.2, Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond B

Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond B							
L/S		cumulatieve L/S		pH		concentratie (µg/l).	
kolomproeven							
1	2	1	2	1	2	1	2
0.11	0.11	0.11	0.11	7.8	7.9	3083	1042
0.44	0.44	0.54	0.55	7.4	7.0	308	<223
0.51	0.56	1.05	1.11	6.8	6.7	<191	<170
0.97	1.10	2.02	2.21	6.8	6.5	128	925
0.99	1.09	3.01	3.30	6.9	7.1	138	<106
1.91	2.18	4.92	5.47	6.7	7.2	<117	<117
4.74	5.37	9.66	10.85	7.1	7.6	<117	<117
cascadeproeven							
22.0	22.0	22.0	22.0	7.2	7.0	149	<128
21.6	21.6	43.6	43.6	7.1	7.0	<138	<138
21.6	21.6	65.2	65.2	7.3	7.0	404	<138
21.6	21.6	86.8	86.8	6.8	6.9	<138	191
21.6	21.6	108.4	108.4	6.7	6.7	447	<138

Tabel B.3, Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond C

Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond C							
L/S		cumulatieve L/S		pH		concentratie (µg/l).	
kolomproeven							
1	2	1	2	1	2	1	2
0.09	0.10	0.09	0.10	7.0	7.0	1363	<902
0.42	0.42	0.51	0.52	7.0	7.0	<126	231
0.54	0.53	1.05	1.06	6.6	6.6	<168	<178
1.06	1.00	2.11	2.06	6.7	6.7	<115	<115
1.05	1.02	3.16	3.08	6.2	6.2	<105	<115
2.07	1.96	5.23	5.04	7.3	6.7	<115	<115
5.07	4.79	10.30	9.84	7.6	7.4	<115	<115
cascadeproeven							
21.3	21.3	21.3	21.3	5.8	6.7	<126	<126
21.0	21.0	42.3	42.3	5.8	6.2	<136	<136
21.0	21.0	63.3	63.3	5.9	6.3	136	<136
21.0	21.0	84.3	84.3	6.2	6.1	136	<136
21.0	21.0	105.3	105.3	5.8	6.1	<136	<136

* gerapporteerde concentraties zijn gecorrigeerd voor de recovery.

Tabel B.4, *Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op asfalt*

Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op asfalt							
L/S		cumulatieve L/S		pH		concentratie (µg/l)*	
kolomproeven							
1	2	1	2	1	2	1	2
0.1	0.1	0.1	0.1	6.3	6.5	<1137	<1114
0.4	0.4	0.5	0.5	6.9	7.0	<284	<284
0.5	0.5	1.0	1.0	7.4	7.2	<227	<227
1.0	1.0	2.0	2.0	6.0	6.3	<148	<148
1.0	1.0	3.0	3.0	6.7	6.0	182	262
2.0	1.9	5.0	5.0	6.0	6.3	<125	<125
4.8	4.7	9.8	9.6	7.6	6.8	<136	<125
cascadeproeven							
19.8	19.8	19.8	19.8	5.8	5.7	<148	<148
19.8	19.8	39.6	39.6	5.9	6.2	<148	<148
19.8	19.8	59.4	59.4	6.1	6.2	<148	<148
19.8	19.8	79.2	79.2	6.0	6.2	<148	<148
19.8	19.8	99.0	99.0	5.9	6.0	<148	<148

Tabel B.5, *Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op baggerspecie*

Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op baggerspecie							
L/S		cumulatieve L/S		pH		concentratie (µg/l).	
kolomproeven							
1	2	1	2	1	2	1	2
0.1	0.1	0.1	0.1	6.7	6.8	<1113	<1185
0.4	0.4	0.5	0.5	7.6	7.5	<239	<239
0.5	0.5	1.0	1.0	7.9	8.0	<239	<239
1.0	1.0	2.0	2.0	7.5	7.8	<168	<168
1.0	1.0	3.0	3.0	7.1	7.3	<178	<180
2.0	2.0	5.0	5.0	8.1	8.1	<132	<180
4.9	4.7	9.9	9.7	7.4	7.7	<156	<144
cascadeproeven							
20.0	20.0	20.0	20.0	7.3	7.1	311	<156
20.0	20.0	40.0	40.0	7.5	8.0	156	<156
20.0	20.0	60.0	60.0	7.7	7.7	<156	<156
20.0	20.0	80.0	80.0	7.9	8.0	<156	<156
20.0	20.0	100.0	100.0	7.8	7.5	<156	<156

* gerapporteerde concentraties zijn gecorrigeerd voor de recovery.

Tabel B.6, *Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond A*

Concentraties minerale olie in de eluaten van kolom- en cascadeproeven op grond A							
L/S		cumulatieve L/S		pH		concentratie (µg/l).	
kolomproeven							
1	2	1	2	1	2	1	2
0.3	0.2	0.3	0.2	7.7	7.9	95	170
0.3	0.3	0.6	0.5	8.2	8.0	472	965
0.4	0.3	1.0	0.8	8.2	8.3	949	907
1.1	1.0	2.1	1.8	8.3	8.2	447	631
1.5	1.1	3.6	3.0	8.0	8.0	199	276
1.7	1.4	5.2	4.4	8.2	8.2	282	189
2.7	2.8	8.0	7.2	8.1	8.0	16	57
cascadeproeven (uitvoering in enkelvoud)							
20		20		n**		88.9	
20		40		n		60.2	
20		60		n		45.3	
20		80		n		34.8	
20		100		n		53.0	

* gerapporteerde concentraties zijn gecorrigeerd voor de recovery

** niet gemeten

LITERATUUR

1. Taakstellend plan ter ondersteuning van normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouwmaterialen en afvalstoffen', Deel 1-Algemeen en Deel 2-Projectenprogramma, Novem (1990).
2. NVN 2508-Het bepalen van de uitloogkarakteristieken van kolenreststoffen (1987), NEN 7340, 7341, 7343, 7345, 7349 (1992).
3. D.H. Bauw, J. Keizer, P.G.M. de Wilde en Th.G. Aalbers, Uitloogtest voor organische componenten uit afvalstoffen, RIVM rapportnr. 738710001 (1988).
4. D.H. Bauw, P.G.M. de Wilde, G.A. Rood and Th.G. Aalbers, A standard leaching test, including solid phase extraction, for the determination of PAH leachability from waste materials, CHEMOSPHERE, 22, 8 (1991).
5. G.A. Rood, P.G.M. de Wilde, Th.G. Aalbers, Emissie van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) uit diverse bouwmaterialen en afvalstoffen, RIVM rapport nr. 771402003 (1995).
6. G.A. Rood, M.H. Broekman, Th.G. Aalbers, Beperkt ringonderzoek met de kolomproef voor PAK, RIVM rapportnr. 771402002 (1994).
7. G.A. Rood, P.G.M. de Wilde and P. Masereeuw, Verlies aan Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) tijdens uitloogproeven, RIVM rapport nr. 771402011 (1995).
8. Ontwerp NEN 5733, 'Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infrarood-spectrofotometrie en gaschromatografie', 1991.
9. G.A. Rood, A.J. Orbons, Literatuuronderzoek naar uitloogproeven voor vluchtige organische stoffen, RIVM rapportnr. 771402009 (1994)
10. G.A. Rood, A.J. Orbons, Notitie uitloging vluchtige organische stoffen, RIVM 121/95 LAE/TR (revisie), maart 1995.
11. G.A. Rood, M.H. Broekman, Verschil tussen centrifugeren en filtreren van eluaten van uitloogproeven voor Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), Organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en Polychloorbifenylen (PCB), RIVM rapport nr. 771402017 (1995).