

RIJKSINSTITUUT VOOR
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 771402 020

Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie
Evaluatierapport

A.J. Orbons*, G.A. Rood, E.G. van der Velde

mei 1996

Aan dit rapport werkten verder mee: Th.G. Aalbers, M.H. Broekman, W. van Gils*

* IWACO B.V., Rotterdam

Dit onderzoek werd in samenwerking met IWACO B.V. 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 cooperation with IWACO B.V. 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.030-2749111, 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'
- 26-30 Taakgroep Voorschriften
- 31 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 32 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 33 Ir. F. Langeweg
- 34 Dr. H.A. van 't Klooster
- 35 Dr. P. van Zoonen
- 36 Drs. L.H.M. Kohsiek
- 37 P.G.M. de Wilde
- 38 P. Masereeuw
- 39 Dr.ir. C. Zevenbergen, IWACO B.V.
- 40-45 Auteurs en medewerkers
- 46 SBD / Voorlichting en Public Relations
- 47 Bureau Rapportenregistratie
- 48-49 Bibliotheek RIVM
- 50-80 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
LIJST MET AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN	5
ABSTRACT	6
SAMENVATTING	7
1. INLEIDING	9
1.1. Opzet van het project 'Uitloging van organische componenten'	9
1.2. Uitloogonderzoek voor PAK	11
1.3. Ontwikkelingsonderzoek minerale olie - leeswijzer deelrapporten	11
1.4. Ontwikkelingsonderzoek minerale olie - evaluatierapport	14
2. UITKOMSTEN VAN UITGEVOERD ONDERZOEK	15
2.1. Analysemethoden voor minerale olie in eluaten	15
2.2. Mogelijkheden voor on-line filtratie van eluaten van de kolomproef	16
2.3. Kolom- en cascadeproeven voor minerale olie	16
2.4. Invloed van pH op de uitloging / uitvoerbaarheid van een beschikbaarheidsproef	21
2.5. Verliezen van minerale olie tijdens de uitvoering van uitloogproeven	21
2.6. Opbrengsten van minerale olie bij filtreren en centrifugeren van eluaten	22
2.7. Verliezen van minerale olie bij filtreren en centrifugeren van standaardoplossingen	23
2.8. Massabalansen voor het centrifugeren van minerale olie	25
2.9. Waarnemingen met betrekking tot de praktische uitvoerbaarheid	26
3. DISCUSSIE	28
3.1. Monsterneming	28
3.2. Monstervoorbehandeling	29
3.3. Uitvoeren van uitloogproeven	29
3.4. Opvangen van de eluaten	30
3.5. Opwerking eluaat / verwijderen deeltjes groter dan 0.45 μm	31
3.6. Analyse van de eluaten	32
3.7. Berekening van de emissie over de duur van de uitloogproef	32
3.8. Extrapolatie	32
4. OPTIES VOOR HET VERVOLGTRAJECT VAN HET ONDERZOEK	34

5.	AANBEVELINGEN	37
	LITERATUUR	38
Bijlage 1	Voorschrift kolomproef	39
Bijlage 2	Voorschrift cascadeproef	55

LIJST MET AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN

BTEX	Benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen
Demi-water	Gedemineraliseerd water
Eluaat	Uitloogvloeistof
EOX	Niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvormingen, 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 the normalization commission 39011 on 'Leaching characteristics of building and waste materials', the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) is developing a set of leaching tests for various organic compounds.

Laboratory investigations 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), were performed during the period 1991 - 1995. The results of these investigations are reported in RIVM-report 771402019, sub-reports 1, 2 and 3.

In this document the experimental results of report 771402019 are summarized. The results have been interpreted with respect to the goal of the investigations, the development of standard leaching tests for mineral oil. The problems encountered are discussed, and several options for further investigations have been examined.

The main problem was found in the elimination of particles below $0.45 \mu\text{m}$ from the eluates, both with filtration and centrifugation.

In view of the results of the investigations and the options available, the authors conclude that no further investigations should be performed.

The procedure enclosed in the appendix, describing a column test and a serial batch test for mineral oil in which eluates are centrifuged, has a strictly limited significance and use. The test method is intended for the investigation of the emissions of the heavy fraction of mineral oil, under the conditions as described in the test method. The test method is not intended for extrapolation of the emissions measured to emissions under field conditions or to time scales longer than the duration of the test.

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. Het laboratoriumonderzoek is gerapporteerd in de vorm van drie deelrapportages onder RIVM-rapportnummer 771402019.

In het voor u liggende document worden geen nieuwe onderzoeksresultaten gepresenteerd. De resultaten van het laboratoriumonderzoek beschreven in RIVM-rapport 771402019 deel 1 t/m 3 worden samengevat. De resultaten van het tot dusverre uitgevoerde onderzoek worden geëvalueerd in het licht van het einddoel van het onderzoek. Mogelijke opties voor het oplossen van de gesignaleerde problemen worden verkend.

De evaluatie van de onderzoeksresultaten is uitgevoerd aan de hand van de onderstaande handelingen die deel uit maken van het verrichten van uitloogonderzoek:

- 1 - monsterneming
- 2 - monstervoorbehandeling
- 3 - uitvoeren van uitloogproeven
- 4 - het opvangen van de eluaten
- 5 - opwerken van het eluaat / verwijderen deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$
- 6 - analyse van het eluaat
- 7 - berekening emissie over de duur van de uitloogproef
- 8 - extrapolatie

Hoewel punten 1, 2 en 8 niet tot de gestelde onderzoeksopdracht behoren, worden hierbij problemen gesignaleerd. Bij monsterneming en monstervoorbehandeling betreffen de problemen het optreden van vervluchtigingsverliezen. Bij de extrapolatie van de gemeten emissie naar perioden langer dan de duur van de uitloogproef, wordt gewezen op de mogelijke invloed van microbiologische afbraakprocessen.

Om de onder punt 4, het opvangen van de afzonderlijke eluaten, gesignaleerde problemen te ondervangen is het noodzakelijk om op onderdelen sterk af te wijken van de gestandaardiseerde uitloogproeven voor anorganische componenten. De haalbaarheid van meerstaps uitloogproeven (cascadeproef, diffusieproef) wordt laag ingeschat.

De belangrijkste problemen worden gesignaleerd bij punt 5, het verwijderen van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ uit de eluaten. Hiervoor zijn de methoden filtreren en centrifugeren onderzocht. Beide methoden leiden tot zeer grote verliezen van minerale olie. De verliezen variëren sterk voor de verschillende fracties minerale olie $C_{10}\text{-}C_{12}$, $C_{12}\text{-}C_{18}$ en $C_{18}\text{-}C_{40}$.

De verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ zijn dermate groot, dat de problematiek bij eventueel vervolgonderzoek de eerste prioriteit heeft.

Om deze verliezen tegen te gaan worden een drietal opties onderscheiden:

- uitloogproeven enkel richten op de zware fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$, de eluaten centrifugeren;
- eluaten laten bezinken (niet actief filtreren of centrifugeren);
- het afwijken van de grens van $0.45 \mu\text{m}$.

De verschillende opties zijn beoordeeld op de mate waarin hiermee verliezen voorkómen kunnen worden, en op de mate waarin andere problemen ontstaan bij uitvoering van de opties. Deze problemen liggen met name op het gebied van een beperkt testbereik van de uitloogproeven en de praktische uitvoerbaarheid.

Op grond van de resultaten van het uitgevoerde onderzoek en de daarop gebaseerde conclusies en mogelijke opties, wordt door de auteurs geconcludeerd dat de ontwikkeling van routinematig uitvoerbare uitloogproeven voor minerale olie met de huidige stand der techniek niet haalbaar is.

De als bijlage aan dit rapport toegevoegde voorschriften voor een kolom- en cascadeproef voor minerale olie, waarbij deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ door middel van centrifugeren uit de eluaten worden verwijderd, heeft een beperkt toepassingsgebied. Het voorschrift kan worden toegepast voor het onderzoeken van de afgifte in water van zware fracties van minerale olie, onder de omstandigheden als beschreven in het voorschrift. Vertaling van de gemeten emissies naar emissies in praktijksituaties of naar emissies over langere perioden dan de tijdsduur van de proef, behoren expliciet niet tot het toepassingsgebied.

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 productie 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 filtratio 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 florisil 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 "Uitlooging 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 C_6 - 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, C_{10} - C_{12} en C_{12} - 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 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-rapport 771402019	
dokument	inhoud
771402019 deelrapport 1	<p>analysemethoden voor minerale olie in eluaten</p> <p>solid-phase extractie</p> <p>liquid-liquid extractie</p> <p>verliezen van minerale olie tijdens uitloogproeven</p> <p>adsorptie</p> <p>afbraak</p> <p>vervluchtiging</p> <p>mogelijkheden voor on-line en off-line filtratie</p>
771402019 deelrapport 2	<p>verliezen van minerale olie bij het afscheiden van deeltjes groter dan 0.45 μm</p> <p>recoveries van minerale olie bij het filtreren van standaardoplossingen</p> <p>recoveries van minerale olie bij het centrifugeren van standaardoplossingen</p> <p>opbrengsten van minerale olie bij het filtreren en centrifugeren van eluaten</p> <p>massabalansen voor minerale olie over de centrifugeprocedure</p>
771402019 deelrapport 3	<p>kolom- en cascadeproeven</p> <p>kolomproeven met filtreren van eluaten</p> <p>cascadeproeven met filtreren van eluaten</p> <p>roerproeven en invloed van de pH op de uitloging</p> <p>kolomproeven met centrifugeren van eluaten</p> <p>cascadeproeven met centrifugeren van eluaten</p>
771402020	<p>evaluatie-rapport</p> <p>samenvatting resultaten 771402019</p> <p>evaluatie</p>

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.

1.4. Ontwikkelingsonderzoek voor minerale olie - evaluatierapport

Het voor u liggende rapport 771402020, het evaluatierapport, heeft tot doel het richting geven aan de besluitvorming omtrent de uiteindelijke vorm die standaarduitloogproeven voor minerale olie aan zullen moeten nemen.

Hiertoe worden de belangrijkste waarnemingen en conclusies uit het onderzoek beschreven in deelrapporten 1, 2 en 3, beknopt weergegeven in hoofdstuk 2. De weergave van de onderzoeksresultaten vindt plaats aan de hand van een negental aandachtspunten.

In hoofdstuk 3 worden de mogelijkheden en onmogelijkheden bij de ontwikkeling van gestandaardiseerde uitloogproeven voor minerale olie besproken. Deze bespreking vindt plaats aan de hand van de in onderstaand schema opgenomen stappen die noodzakelijk zijn om materialen op uitloging te beoordelen in het kader van het Bouwstoffenbesluit.

Werkwijze voor de beoordeling van materialen op uitloging	
1	monsterneming
2	monstervoorbehandeling
3	uitvoeren uitloogproeven
4	het opvangen van de eluaten
5	opwerking eluaat / verwijderen deeltjes > 0.45 μm
6	analyse eluaat
7	berekening emissie over duur uitloogproef
8	extrapolatie

In hoofdstuk 4 worden opties aangegeven voor het vervolgtraject voor de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie.

Tot slot worden aanbevelingen gedaan voor het vervolgtraject voor de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie.

2. UITKOMSTEN VAN UITGEVOERD ONDERZOEK

In dit hoofdstuk worden de belangrijkste resultaten van het ten behoeve van de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie uitgevoerde onderzoek weergegeven. De resultaten worden puntsgewijs besproken volgens:

- 2.1 - analysemethoden voor minerale olie in eluaten;
- 2.2 - mogelijkheden voor on-line filtratie van eluaten van de kolomproef;
- 2.3 - kolom- en cascadeproeven voor minerale olie;
- 2.4 - invloed van de pH op de uitloging en de uitvoerbaarheid van een beschikbaarheidsproef;
- 2.5 - verliezen van minerale olie tijdens de uitvoering van uitloogproeven;
- 2.6 - de opbrengsten van minerale olie bij het filtreren en centrifugeren van eluaten;
- 2.7 - verliezen van minerale olie bij het filtreren en centrifugeren van standaardoplossingen van minerale olie;
- 2.8 - massabalansen voor het centrifugeren van minerale olie;
- 2.9 - waarnemingen met betrekking tot de praktische uitvoerbaarheid.

Punt 1 van deze reeks correspondeert met het eerste onderdeel van het in paragraaf 1.1 geschetste traject om te komen tot normen: de ontwikkeling van analysemethoden.

Punten 2 t/m 9 behoren tot het tweede onderdeel van het normeringstraject: de ontwikkeling van uitloogproeven. Tevens zijn onder punt 3 diverse materialen onderzocht met de kolom- en cascade proef, werkzaamheden die behoren tot onderdeel 3 van het normeringstraject.

2.1. Analysemethoden voor minerale olie in eluaten

Het onderzoek naar analysemethoden voor minerale olie is beschreven in Deelrapport 1, hoofdstuk 2.

Gezien de in theorie grote voordelen van Solid Phase Extraction (SPE), met name gelegen in de mogelijkheid om bij de kolomproef eluaten on-line op te werken en in één kolomproef zowel organische als anorganische parameters te beoordelen, is onderzoek uitgevoerd naar de optimalisatie van SPE voor de analyse van minerale olie in eluaten.

De met behulp van SPE haalbare extractierendementen bleken onvoldoende hoog te zijn. Op grond van de lage extractierendementen bij SPE werd vastgesteld dat deze extractiemethode niet geschikt is voor de bepaling van het minerale olie gehalte van eluaten van uitloogproeven.

Vervolgens is besloten om qua analysemethode aan te sluiten bij bestaande normen voor de analyse van (grond)water op minerale olie (VPR C85-19, 0-NEN 5733). Liquid-Liquid Extraction (LLE) met hexaan, gevolgd door kwantificering door middel van capillaire gaschromatografie en vlamionisatie detectie, bleek een geschikte methode te zijn voor de bepaling van het minerale olie gehalte van eluaten.

2.2. Mogelijkheden voor on-line filtratie van eluaten van de kolomproef

Onderzoek naar de mogelijkheden voor on-line filtratie van eluaten van de kolomproef is beschreven in Deelrapport 1, hoofdstuk 4. Enkele uitgevoerde kolomproeven waarin on-line filtratie werd toegepast zijn beschreven in Deelrapport 3, hoofdstuk 2.

Het in Deelrapport 1 beschreven onderzoek is met name gericht op de filtreerbaarheid van de eluaten. Op grond van in een ander kader uitgevoerd uitloogonderzoek (met name voor PAK) is gebleken dat in de praktijk on-line filtersystemen regelmatig verstoppingen optreden. Een aantal alternatieve (voor)filtermaterialen is onderzocht op hun geschiktheid om verstoppingen te voorkomen.

De uitkomst van het onderzoek was negatief. Geen van de onderzochte filtermaterialen gaf een verbetering te zien in de filtreerbaarheid van eluaten. De slechte filtreerbaarheid van eluaten en verstoppingsproblemen in geval van on-line filtratie worden bevestigd door de optredende verstoppingen bij de uitvoering van de in Deelrapport 3 (hoofdstuk 2) beschreven uitloogproeven.

Op grond van de uitgevoerde experimenten is geconcludeerd dat on-line filtratie van eluaten van de kolomproef in de praktijk een te hoog risico van verstoppingen oplevert, en daarmee niet geschikt is voor opname in een voorschrift voor een standaard uitloogproef.

2.3. Kolom- en cascadeproeven voor minerale olie

In Deelrapport 3 is de uitvoering van kolom- en cascadeproeven op met minerale olie verontreinigde materialen weergegeven. Bij de in hoofdstuk 2 beschreven uitloogproeven volgens het concept voorschrift voor PAK, zijn deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ uit de eluaten afgescheiden door middel van filtreren.

De eluaten van de in hoofdstuk 3 en 4 beschreven uitloogproeven (eveneens uitgevoerd volgens het voorschrift voor PAK, met enige modificaties) zijn gecentrifugeerd.

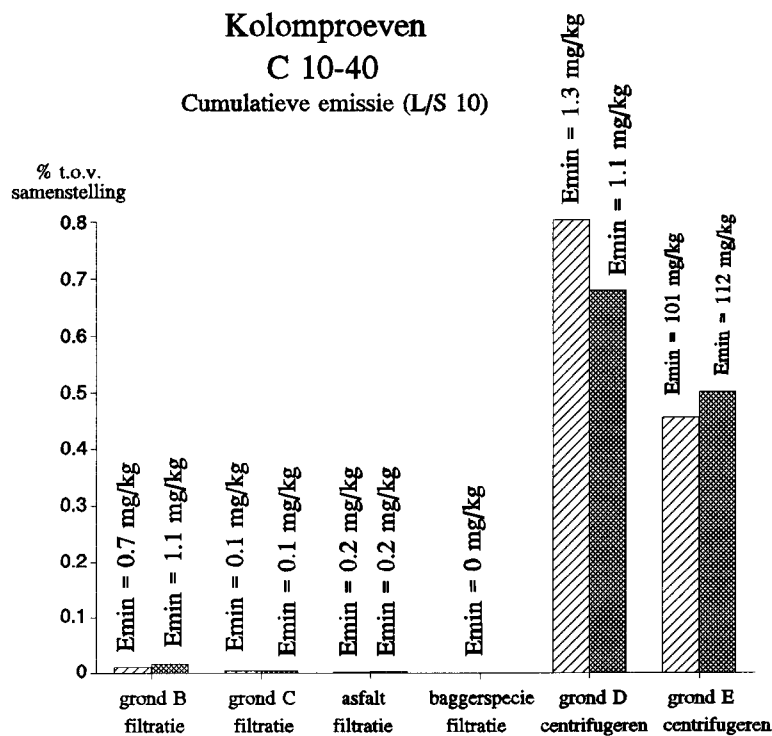
In totaal is op een zestal materialen in duplo de kolom- en de cascadeproef uitgevoerd. Twee verschillende grondmonsters, een monster asfalt en een monster baggerspecie zijn

onderzocht met uitloogproeven waarbij de deeltjes groter dan 0.45 μm uit de eluaten werden afgescheiden door middel van filtreren. Twee grondmonsters zijn onderzocht met uitloogproeven waarbij de eluaten zijn gecentrifugeerd.

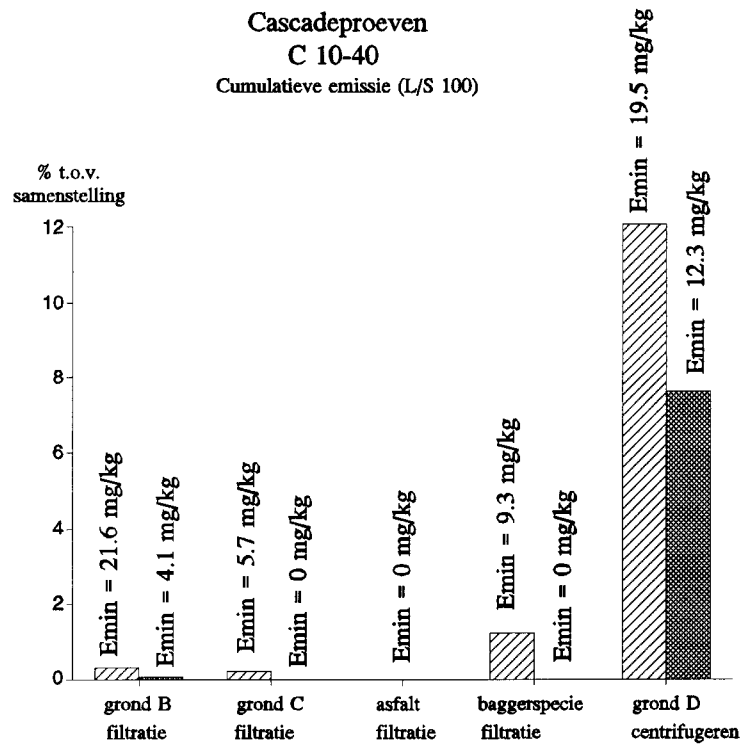
In figuur 1 en 2 zijn de resultaten van de uitgevoerde kolom- en cascadeproeven weergegeven. De berekende cumulatieve emissies zijn in deze figuren op twee manieren weergegeven: in milligrammen minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) per kilogram monster, en als het percentage van de in het monster aanwezige hoeveelheid minerale olie.

In beide gevallen betreft het minimum-emissies: de in de eluaten gemeten concentraties beneden de detectiegrens zijn voor de berekening van de emissie op nul gesteld. Hierdoor zijn de gerapporteerde waarden een ondergrens voor de cumulatieve emissie.

Hierbij dient tevens opgemerkt te worden dat naar alle waarschijnlijkheid grote verliezen zijn opgetreden voor zowel de lichte fracties als de zware fracties bij het filtreren danwel centrifugeren van de eluaten (zie ook ad 6 en ad 7).



Figuur 1. Emissies van minerale olie uit een zestal monsters, gemeten met kolomproeven. Opwerking van de eluaten door filtreren (grond B, C, asfalt, baggerspecie) en door centrifugeren (grond D en E). Weergegeven is de minimum-emissie van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) als percentage van de samenstelling van de monsters. Donkere en lichte balken geven de uitkomsten van de duplo-experimenten weer. Boven de balken is in cijfers de grootte van de emissies als mg/kgds weergegeven.



Figuur 2. Emissies van minerale olie uit een vijftal monsters, gemeten met cascadeproeven. Opwerking van de eluaten door filtreren (grond B,C, asfalt, baggerspecie) en door centrifugeren (grond D). Weergegeven is de minimum-emissie van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) als percentage van de samenstelling van de monsters. Donkere en lichte balken geven de uitkomsten van de duplo-experimenten weer. Boven de balken is in cijfers de grootte van de emissies als mg/kgds weergegeven.

Uit de in figuur 1 en 2 weergegeven resultaten van kolom- en cascadeproeven waarbij de eluaten zijn afgefiltreerd danwel gecentrifugeerd, zijn een aantal conclusies getrokken.

De gemeten uitloging van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}), uitgedrukt als percentage van de samenstelling, blijkt na centrifugeren een orde van grootte hoger te zijn dan na filtreren. Bij monster D werd na centrifugeren vastgesteld dat 0.7-0.8% van de samenstellingswaarde was uitgelooagd bij de kolomproef, en 8-12% bij de cascadeproef.

Na filtreren (monsters B, C, asfalt en baggerspecie) zijn de uitgelooagde percentages minimaal.

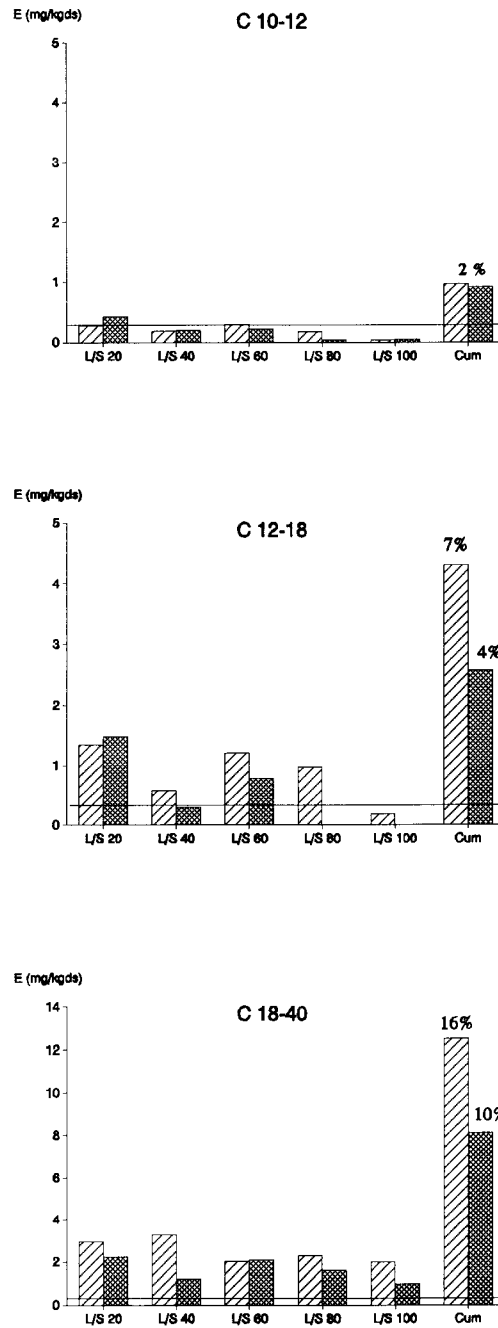
Tevens blijkt dat de herhaalbaarheid tussen de duplo-cascadeproeven bij filtreren bijzonder slecht is (relatieve standaarddeviatie 100% of meer).

Om inzicht te verkrijgen in het uitlooggedrag van de verschillende fracties minerale olie (C_{10} - C_{12} , C_{12} - C_{18} en C_{18} - C_{40}) is bij de kolom- en cascadeproeven met centrifugeren (grond D en grond E) tevens de emissie uitgesplitst naar oliefracties. Ter illustratie zijn in figuur 3 de resultaten van de cascadeproef op grond D weergegeven.

Uit figuur 3 blijkt dat de in de eluaten van grond D gemeten concentraties van de lichtere fracties C_{10} - C_{12} en C_{12} - C_{18} zeer klein zijn. Gezien de hogere oplosbaarheid van de lichte fracties, mag verwacht worden dat zij op een vergelijkbaar of hoger niveau uitlogen als de zware fractie. Naar alle waarschijnlijkheid logen de lichte fracties wel uit, maar gaan deze lichte fracties grotendeels verloren als gevolg van vervluchtiging tijdens de centrifugeprocedure. Hierdoor is de in de cascadeproeven gemeten emissie voornamelijk het gevolg van de zware fractie C_{18} - C_{40} .

De kolomproeven op grond D geven een vergelijkbaar beeld te zien: de gemeten emissie wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de uitloging van C_{18} - C_{40} .

De resultaten van de kolomproeven op grond E wijken hiervan sterk af. Bij deze proeven bleek de emissie vrijwel volledig het gevolg van de lichtste fractie minerale olie. Ook bij de kolomproeven op grond E zijn naar alle waarschijnlijkheid grote verliezen van minerale olie opgetreden. Bij de kolomproeven op grond E werd een sterke afname van het minerale oliegehalte in het monster waargenomen (tabel 1). Slechts 1 à 2% van de afname van het gehalte minerale olie kan verklaard worden uit de na centrifugeren berekende emissie. Aangetoond werd dat het onwaarschijnlijk is dat gedurende de uitvoering van de kolomproef microbiologische afbraak is opgetreden. Mede op grond van de tijdens het centrifugeren waargenomen zeer sterke oliegeur, werd geconcludeerd dat er tijdens de centrifugeprocedure verliezen van (zowel lichte als zware fracties) minerale olie zijn opgetreden.



Figuur 3. Emissies van minerale olie uit grond D (in mg/kgds), gemeten met de cascadeproef na centrifugeren, en 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. Bij de cumulatieve emissie (L/S 100) is in cijfers de cumulatieve emissie weergegeven als percentage van de samenstelling van grond D voor de respectievelijke fracties.

Tabel 1. *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

2.4. Invloed van pH op de uitloging / uitvoerbaarheid van een beschikbaarheidsproef

In Deelrapport 3, hoofdstuk 2, is onderzoek beschreven naar het effect van de pH op de uitloging van minerale olie. Hiertoe is de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten uitgevoerd (zonder de monsters te verkleinen tot < 125 µm, omdat de bij cryogeen vermalen noodzakelijke toeslagstoffen storend werken op de uitloogexperimenten).

Op deze wijze wordt tevens een eerste indruk gekregen van de geschiktheid van de beschikbaarheidsproef voor anorganische componenten voor de bepaling van de maximaal voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie.

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 gemeten cumulatieve emissies (de eluaten zijn gefiltreerd) bedragen maximaal 0.5%. Gezien de relatief lage uitgelogde hoeveelheden minerale olie, lijkt de procedure die is gevolgd niet geschikt om de maximaal op zeer lange termijn voor uitloging beschikbare hoeveelheid minerale olie vast te stellen. Om de drijvende kracht achter diffusieprocessen te kwantificeren (ten behoeve van een diffusieproef) is de samenstellingswaarde wellicht een meer geschikte parameter.

2.5. Verliezen van minerale olie tijdens de uitvoering van uitloogproeven

In Deelrapport 1 (hoofdstuk 3) en Deelrapport 3 (hoofdstuk 2) zijn experimenten beschreven waarbij de verliezen van minerale olie zijn onderzocht bij de uitvoering van uitloogproeven of in experimenten waarbij de condities vergelijkbaar zijn met uitloogproeven. Het betreft hier optredende verliezen tijdens de uitvoering van de uitloogproeven zelf: verliezen bij het afscheiden van deeltjes groter dan 0.45 µm uit eluaten zijn hierbij buiten beschouwing gelaten. Uit de resultaten van de experimenten blijkt, dat verliezen (kunnen) optreden ten gevolge van adsorptie, microbiologische afbraak en vervluchtiging.

Adsorptieverliezen zijn het sterkst aan kunststoffen (inclusief teflon-achtige materialen) en aan (voor)filtermaterialen. De adsorptie aan glas is beduidend geringer dan aan kunststoffen.

Microbiologische afbraak van minerale olie in eluaten is aangetoond. Van de onderzochte conserveringsmethoden voor eluaten bleken koelen tot 5°C en het toevoegen van natriumazide de beste resultaten te geven. Afbraak van minerale olie kan hiermee echter niet volledig voorkomen worden.

Afbraak van minerale olie onder invloed van licht is niet aangetoond. Evenmin kon afbraak in de vaste fase gedurende een drie weken durende kolomproef worden aangetoond.

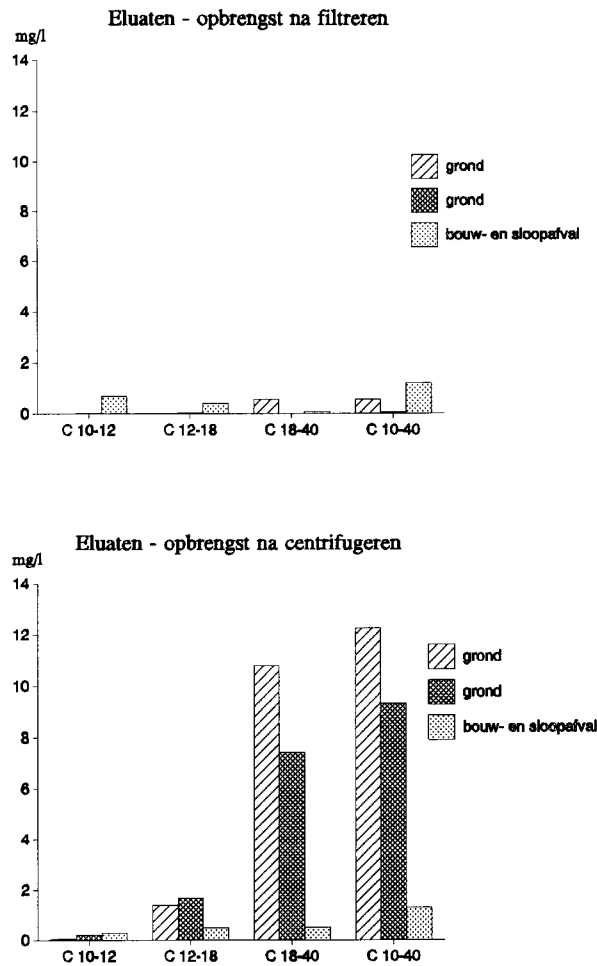
Vervluchtigingsverliezen van minerale olie uit eluaten zijn aangetoond. Deze verliezen zijn het sterkst voor de lichte fracties C₁₀-C₁₂ (80% na 5 dagen) en C₁₂-C₁₈ (50% na 5 dagen), en nemen af met toenemende ketenlengte.

2.6. Opbrengsten van minerale olie bij filtreren en centrifugeren van eluaten

In Deelrapport 2, hoofdstuk 4, zijn experimenten beschreven waarin eluaten (door middel van roer- of schudproeven) zijn bereid en vervolgens afgefilterd danwel gecentrifugeerd.

De resultaten van de uitgevoerde experimenten zijn weergegeven in figuur 4. Onderzocht zijn twee verschillende monsters grond en een monster bouw- en sloopafval. Opgemerkt dient te worden dat de filtratietijd (vacuümopstelling) voor de eluaten van bouw- en sloopafval veel korter was dan voor de eluaten van de grondmonsters.

Uit figuur 4 blijkt dat bij centrifugeren de opbrengst van de zware fracties zeer veel hoger is dan bij filtreren. Wanneer de filtratietijd zeer kort is (bouw- en sloopafval) is de opbrengst van C₁₀-C₁₂ bij filtreren hoger dan bij centrifugeren. Wanneer de filtratietijd langer is, wordt de opbrengst van C₁₀-C₁₂ echter sterk lager.



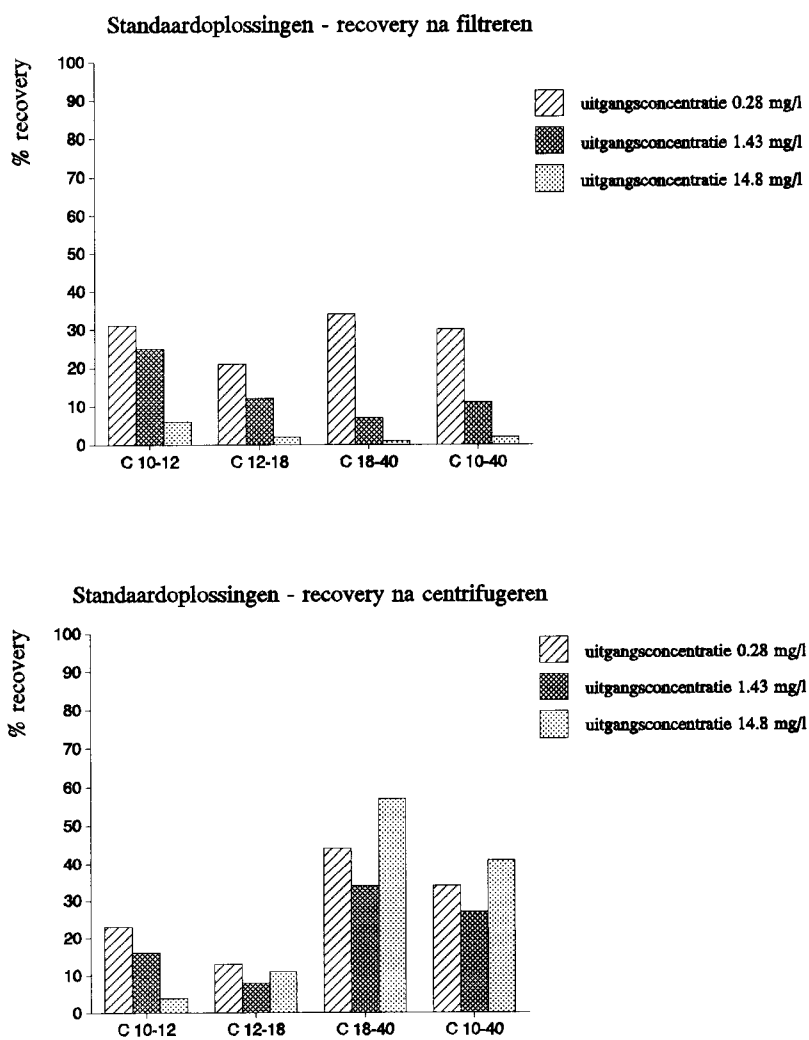
Figuur 4. *Opbrengsten van minerale olie, uitgesplitst naar deelfracties, bij filtreren en centrifugeren van eluaten bereid uit een drietal verschillende monsters.*

2.7. Verliezen van minerale olie bij filtreren en centrifugeren van standaardoplossingen

In Deelrapport 2, hoofdstuk 2 en 3, worden experimenten beschreven waarbij kunstmatige waterige oplossingen met minerale olie (vrij van deeltjes) worden afgefilterd danwel gecentrifugeerd.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 5. Op grond van deze resultaten wordt geconcludeerd dat:

- voor zowel filtreren als centrifugeren de recovery sterk verschilt voor de verschillende fracties;
- voor zowel filtreren als centrifugeren de recovery verschilt bij verschillende concentratie niveaus;
- de recovery van minerale olie totaal (C_{10} - C_{40}) in geen van de gevallen hoger is dan 40%;
- de recovery van C_{18} - C_{40} in geen van de gevallen hoger is dan 60%.

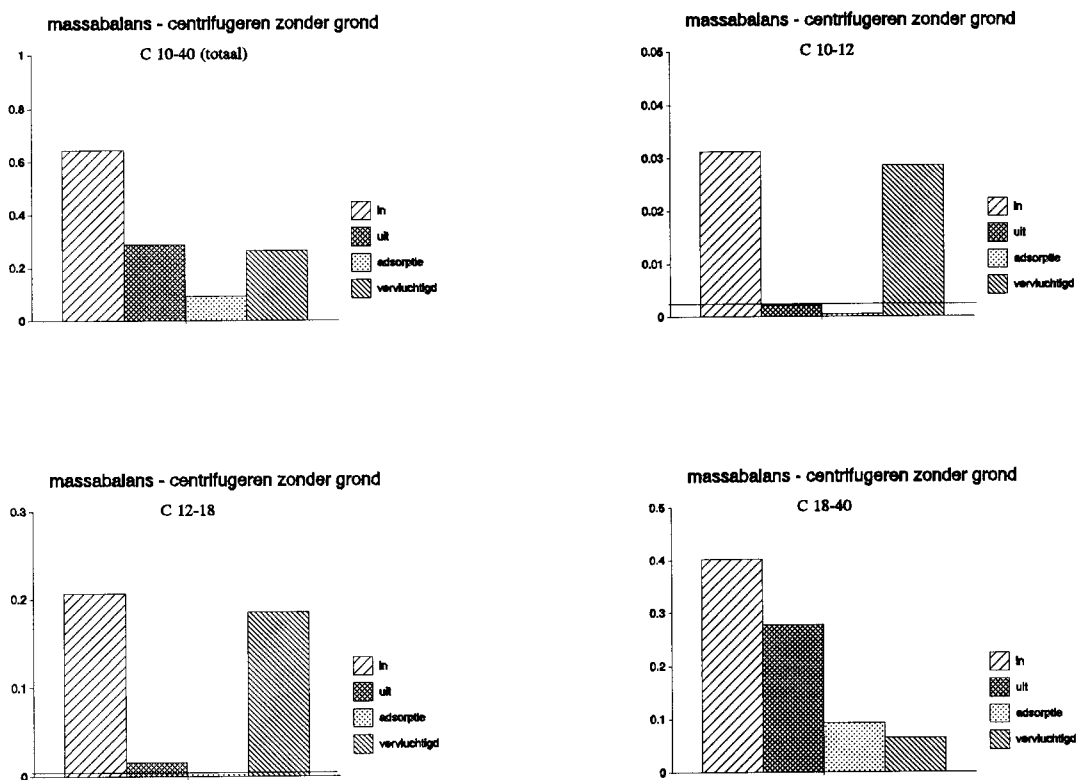


Figuur 5. *Percentuele recoveries bij het filtreren en bij het centrifugeren van standaardoplossingen van minerale olie in water (vrij van deeltjes). De resultaten zijn uitgesplitst naar verschillende deelfracties van minerale olie, en naar drie verschillende concentratieniveaus.*

2.8. Massabalansen voor het centrifugeren van minerale olie

In Deelrapport 2, hoofdstuk 6, worden massabalansen opgesteld voor minerale olie over de centrifugeprocedure. Een eerste reeks experimenten werd uitgevoerd op standaardoplossingen van minerale olie in water. Een tweede reeks experimenten werd uitgevoerd op standaard oplossingen van minerale olie waaraan 3000 ppm OECD standaardgrond was toegevoegd.

De resultaten van de massabalans experimenten voor standaardoplossingen zonder deeltjes zijn weergegeven in figuur 6.



Figuur 6. *Massabalansen voor het centrifugeren van waterige oplossingen van minerale olie. De resultaten zijn uitgesplitst naar deelfracties minerale olie, uitgedrukt in milligrammen. De horizontale lijn geeft de detectiegrens weer.*

in = uitgangshoeveelheid minerale olie

uit = hoeveelheid minerale olie gemeten in "supernatant"

adsorptie = hoeveelheid minerale olie geadsorbeerd aan centrifugebuis

vervluchtigd = hoeveelheid minerale olie vervluchtigd (niet gemeten, bepaald als verschilparameter).

Uit de in figuur 6 weergegeven massabalansen blijkt dat het verlies van de lichte fracties (tot C_{18}) vrijwel volledig is, terwijl het verlies van de zware fractie C_{18} - C_{40} circa 30-40% bedraagt.

Vervluchtiging is een belangrijk mechanisme voor verlies. Naarmate de ketenlengte van de minerale olie fractie toeneemt, wordt de vervluchtiging minder.

Adsorptie aan de glaswand is eveneens een belangrijk mechanisme voor verlies. Naarmate de ketenlengte toeneemt, wordt de adsorptie sterker.

Uit de massabalansen voor standaardoplossingen waaraan gronddeeltjes zijn toegevoegd (resultaten hier niet weergegeven), blijkt dat de aanwezigheid van zwevende stof niet van invloed is op adsorptie aan glas en/of vervluchtigingsverliezen.

2.9. Waarnemingen met betrekking tot de praktische uitvoerbaarheid

In enkele experimenten (met name bereiding oplossingen voor massabalans experimenten, Deelrapport 2, hoofdstuk 6, en de standaardaddities vóór centrifugeren bij de uitloogproeven beschreven in Deelrapport 3, hoofdstuk 3 en 4) zijn bij het opsplitsen van eluaten en waterige oplossingen met minerale olie in twee of meer delen, bij analyse van de afzonderlijke delen grote verschillen in concentraties minerale olie waargenomen.

Bij een kolomproef op grond E is de achtste eluaatfractie vóór centrifugeren opgesplitst in zes delen. Elk van de zes delen is vervolgens afzonderlijk gecentrifugeerd, en geanalyseerd op het gehalte aan minerale olie. Uit de in tabel 2 opgenomen uitkomsten van dit experiment blijkt dat de standaarddeviatie tussen de in de afzonderlijke delen van het eluaat gemeten concentraties 50% bedraagt.

Waarschijnlijk is dit te wijten aan het feit dat de waterige oplossingen en eluaten van minerale olie in voorkomende gevallen niet homogeen zijn, bijvoorbeeld door vorming van micro emulsies. De mate waarin inhomogeniteiten optreden lijkt onvoorspelbaar. Waarschijnlijk is het optreden van deze inhomogeniteiten onder meer afhankelijk van de concentraties, van de fractieverdeling van de minerale olie, van de wijze van bereiden van de oplossing of het eluaat, of van de aanwezigheid van zwevende stof.

Dit heeft tot gevolg dat eluaten in principe niet gedeeld mogen worden, maar in alle gevallen als één geheel en volledig opgewerkt moeten worden.

Tabel 2, *Concentraties minerale olie totaal (C_{10} - C_{40} , mg/l) gemeten de achtste eluaatfractie van een kolomproef op grond E, 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
relatieve standaarddeviatie	50 %

Bij enkele uitgevoerde roer- en schudproeven is de vorming van een discrete oliefase (oliedruppels of olie/grondmengsels) waargenomen. Vooralsnog is niet duidelijk of deze discrete fasen gerekend dienen te worden tot emissies in de zin van het Bouwstoffenbesluit.

3. DISCUSSIE

In onderstaand schema zijn de stappen weergegeven die noodzakelijk zijn om materialen op uitloging te beoordelen in het kader van het Bouwstoffenbesluit. Voor anorganische componenten zijn de verschillende stappen grotendeels uitgewerkt en genormeerd. Voor organische componenten, en met name voor vluchtige organische componenten waartoe ook de lichte fractie van minerale olie behoort, is een groot aantal stappen echter nog onzeker.

Om de mogelijkheden en onmogelijkheden bij de ontwikkeling van gestandaardiseerde uitloogproeven voor minerale olie te beoordelen, worden de uitkomsten van het uitgevoerde onderzoek voor minerale olie hieronder besproken aan de hand van dit schema.

Werkwijze voor de beoordeling van materialen op uitloging	
1	monsterneming
2	monstervoorbehandeling
3	uitvoeren uitloogproeven
4	het opvangen van de eluaten
5	opwerking eluaat / verwijderen deeltjes $> 0.45 \mu\text{m}$
6	analyse eluaat
7	berekening emissie over duur uitloogproef
8	extrapolatie

3.1. Monsterneming (stap 1)

Onderzoek naar de monsterneming en monstervoorbehandeling van afvalstoffen voor de bepaling van de uitloging van minerale olie behoort expliciet niet tot de onderzoeksopdracht. Hier worden echter wel problemen verwacht. Uit het uitgevoerde onderzoek is duidelijk naar voren gekomen dat de lichte fractie van minerale olie vluchtige karakteristieken vertoont.

Tijdens de monsterneming zal het niet te vermijden zijn dat de te onderzoeken afvalstof in contact komt met de lucht, waardoor vervluchtiging zal optreden. Met name bij het homogeniseren van monsters (bijvoorbeeld door uitkruisen of kwarteren) en bij het aanmaken van mengmonsters worden sterke verliezen ten gevolge van vervluchtiging verwacht voor de lichte fractie van minerale olie.

Op het moment van schrijven van deze rapportage wordt in het kader van het Actiepro-

gramma Normering en Validatie van Milieumeetmethoden een oriënterend onderzoek uitgevoerd naar de mogelijkheden en onmogelijkheden bij de monsterneming en monster-voorbehandeling van grond, bouwmaterialen en afvalstoffen voor vluchtige stoffen (Novem, ANVM-project 108/109). De uitkomsten van deze studie zullen medio 1996 beschikbaar komen.

3.2. Monstervoorbehandeling (stap 2)

De bestaande standaard uitloogproeven voor korrelvormige materialen schrijven voor dat het monster voor minimaal 95 gewichtsprocent een korrelverdeling kleiner dan 4 mm heeft. Voor grondmonsters is dit vrijwel altijd het geval. Andere materialen zullen in veel gevallen echter kunstmatig verkleind moeten worden tot de gewenste korrelverdeling.

Het verkleinen van monsters voor uitloogproeven op vluchtige organische stoffen is echter problematisch. Om extreme vervluchtigingsverliezen tegen te gaan dient het verkleinen onder cryogene omstandigheden uitgevoerd te worden. In zeer veel gevallen bevatten monsters te veel vocht om cryogeen te kunnen malen, en is het noodzakelijk het monster te drogen door het toevoegen van chemische droogmiddelen. Bij de voorbehandeling voor uitloogproeven is het werken met toeslagstoffen echter volstrekt uit den boze. Door de toevoeging van droogmiddelen wijkt de matrix van het behandelde materiaal dermate sterk af van de "oorspronkelijke" matrix, dat de uitkomsten van de uitloogproeven nauwelijks meer gerelateerd kunnen worden aan het te onderzoeken materiaal.

Deze problematiek zal eveneens onderzocht worden in voornoemd Novem ANVM-project 108/109. Vooralsnog kan geen voorspelling gedaan worden over de uitkomsten van deze studie.

3.3. Uitvoeren van uitloogproeven (stap 3)

Verliezen van minerale olie tijdens de uitvoering van uitloogproeven zelf zijn naar alle waarschijnlijkheid beperkt.

De adsorptie aan onderdelen van de testopstellingen (mits voorzien van de nodige modificaties) lijkt relatief laag te zijn.

Fotochemische afbraak van minerale olie kan relatief eenvoudig tegengegaan worden door de proefopstellingen af te sluiten voor licht.

Microbiologische afbraak in de vaste fase van het monster is niet waargenomen. In hoeverre significante afbraak binnen de relatief korte tijdsduur van de kolom- en de cascadeproef kan optreden, zal sterk afhangen van de in een te onderzoeken monster aanwezige microbiologische populatie.

Microbiologische afbraak van minerale olie in opgevangen eluaten kan tegengegaan worden door te koelen of door biociden toe te voegen.

Lange uitloogtijden dienen voorkómen te worden. Bij cascadeproeven is dit geen probleem, bij de kolomproef is het aan te raden de laatste fractie in twee of meer delen op te vangen. Bij de diffusieproef (waarbij de laatste extractiestappen conform NEN 7345 respectievelijk 5, 7, 20 en 28 dagen duren) lijken de uitloogtijden dermate lang dat microbiologische afbraak een rol zou kunnen gaan spelen. Toevoegen van biociden zou de uitloogmatrix beïnvloeden, en koelen van het gehele systeem gedurende de duur van de uitloogproef zal problemen opleveren op het gebied van de praktische uitvoerbaarheid. Mogelijk kunnen de uitloogtijden bij diffusieproeven voor minerale olie verkort worden. In dat geval zal nader onderzocht moeten worden in hoeverre bij verkorte uitloogtijden nog uitspraken gedaan kunnen worden over het mechanisme van de emissie (diffusie, oplossen, oppervlakte afspoeling).

Voor alle organische parameters geldt dat de mate van microbiologische afbraak zeer sterk afhankelijk is van de in het te onderzoeken monster aanwezige microbiële populatie. Deze parameter is moeilijk te vangen in gestandaardiseerde uitloogproeven. Wellicht dient hiervoor een aanvullende testprocedure toegevoegd te worden.

In het geval van minerale olie bestaat tevens de complicerende factor dat de microbiologische afbraak van de lichte olie fracties als regel sneller verloopt dan de afbraak van de zware fracties.

Vervluchtiging van minerale olie uit de testopstelling tijdens de uitvoering van een uitloogproef lijkt een relatief geringe rol te spelen.

Een kolomopstelling is een gesloten systeem, waaruit weinig tot geen vervluchtiging zal optreden.

Tijdens de cascadeproef en de diffusieproef kan het extractievat worden afgevuld tot zero headspace, waardoor de vervluchtiging tijdens één afzonderlijke extractie-stap kan worden tegengegaan. Vervluchtigingsproblemen treden op bij het verversen van de eluaten tussen de afzonderlijke extractie-stappen.

3.4. Opvangen van de eluaten (stap 4)

De kans op vervluchtigingsverliezen is zeer groot bij het opvangen van het eluaat (bij de kolomproef) of het verversen van de eluaten (bij de cascade- en diffusieproef). Op dit punt zal, met name voor de lichte fractie van minerale olie, sterk afgeweken moeten worden van de bestaande uitloogproeven voor anorganische componenten.

Voor de kolomproef kan gedacht worden aan het opvangen van het eluaat in een aan de effluentslang aangesloten injectiespuit, die zichzelf vult door de overdruk in de kolom.

Gezien de met on-line filtratie opgedane ervaringen met verstoppingen worden echter grote praktische problemen hiermee verwacht.

Bij cascadeproeven en diffusieproeven kan het eluaat mogelijk door overhevelen met een slang verwijderd worden zonder veel vervluchtigingsverliezen. De vervluchtigingsverliezen van de lichte minerale olie fractie bij de uitvoering van meerstaps uitloogproeven zal echter altijd aanzienlijk zijn.

3.5. Opwerking eluaat / verwijderen deeltjes > 0.45 μm (stap 5)

De vervluchtigingsverliezen tijdens het afscheiden van deeltjes groter dan 0.45 μm uit de eluaten lijken vooralsnog onoplosbaar. Zowel bij toepassing van filtreren als bij toepassing van centrifugeren worden grote verliezen (meer dan 70%) van de lichtere fracties van minerale olie geconstateerd.

Een mogelijkheid om vervluchtiging te voorkomen zou gelegen kunnen zijn in het werken met gesloten (druk)filtratiesystemen. Op voorhand mag echter aangenomen worden dat een dergelijke procedure gecompliceerde opstellingen tot gevolg zal hebben, die met name zeer gevoelig zijn voor verstoppingen. Wellicht ten overvloede zij vermeld dat het openen van een dergelijke gesloten opstelling om verstoppingen te verhelpen, grote vervluchtigingsverliezen van lichte minerale olie zal veroorzaken. Bovendien is aangetoond dat bij filtratie van eluaten over 0.45 μm filtermaterialen sterke adsorptieverliezen optreden van de zwaardere oliefracties.

Het onderzoeken van eventuele alternatieve filtermaterialen (indien voor handen) lijkt niet kansrijk. Voor elk filter zal immers gelden dat de tijdens de filtratie gevormde koek van fijne deeltjes zéér sterk minerale olie zal adsorberen.

Centrifugeren van eluaten in open centrifugebuizen leidt tot zeer hoge verliezen van de lichte oliefracties.

Centrifugeren van eluaten in gesloten centrifugebuizen leidt tot dusdanig lange centrifuge-tijden, dat de routinematige uitvoerbaarheid sterk bemoeilijkt wordt: gezien het feit dat eluaten volledig opgewerkt moeten worden, dienen centrifugebuizen met een relatief grote inhoud te worden gebruikt. Centrifugebuizen met een dergelijke grote inhoud, die tevens hermetisch afgesloten kunnen worden, kunnen slechts bij een relatief laag toerental gecentrifugeerd worden. Gezien de relatie tussen het toerental en de tijd die benodigd is om deeltjes groter dan 0.45 μm neer te slaan, zullen de centrifuge-tijden zeer lang worden: circa 8 uur (één werkdag). Verwacht wordt dat uitloogproeven die een dergelijk hoog beslag op uitvoeringstijd en laboratoriumcapaciteit leggen, sterke weerstanden zullen oproepen bij aanbieders van secundaire materialen en uitvoerende laboratoria.

Een meer pragmatische oplossing wordt geboden door de eluaten te laten bezinken in gesloten flessen. De benodigde bezinktijd is echter zeer lang (in de orde van weken). Doordat gedurende deze periode de in het eluaat aanwezige zwevende stof geëxtraheerd wordt door de vloeistof, wordt de uitloogprocedure in feite voortgezet gedurende de bezinktijd. Hierdoor wordt de uitloogproef slecht gedefinieerd, en zijn de uitkomsten zeer moeilijk te interpreteren. Bovendien wordt bij hoge bezinktijden de kans op microbiologische afbraak hoger.

3.6. Analyse van de eluaten (stap 6)

Analyse van de eluaten kan goed uitgevoerd worden aan de hand van bestaande voorschriften voor de analyse van minerale olie in waterige matrices.

3.7. Berekening van de emissie over de duur van de uitloogproef (stap 7)

Wanneer tijdens de uitvoering van de uitloogproeven microbiologische afbraak wordt tegengegaan kan de emissie over de duur van de uitloogproef eenduidig vastgesteld worden (er van uitgaande dat er in stap 4 en 5 geen verliezen optreden).

Bij enkele uitgevoerde roer- en schudproeven is tijdens de uitvoering van de uitloogproef de vorming van een discrete oliefase gesignaleerd (oliedruppels aan delen van de testopstelling, drijfvaagjes op het eluaat). Besloten zal moeten worden of deze discrete fasen onderdeel uitmaken van de bij de uitloogproef te berekenen cumulatieve emissie.

3.8. Extrapolatie (stap 8)

Het ontwikkelen van een methodiek voor de extrapolatie van de emissie gemeten in een uitloogproef naar een emissie over langere perioden maakt expliciet geen onderdeel uit van de onderzoeksopdracht, maar dient wel onderdeel te zijn van een eventueel normstellingstraject. Er wordt op gewezen dat voor een in het algemeen als "goed afbreekbaar" beschouwde stofgroep als minerale olie, voorspellingen over de in praktijksituaties te verwachten emissies over langere periodes zeer gecompliceerd zijn.

Er is sprake van een spanningsveld tussen uitloging en afbraak: afbraak zal de voor uitloging beschikbare hoeveelheid op termijn beïnvloeden. De aard van deze invloed is vooralsnog niet bekend. Enerzijds zal de hoeveelheid minerale olie in een monster afnemen door afbraakprocessen (mineralisatie). Anderzijds is het mogelijk dat zware componenten worden afgebroken tot lichtere componenten, waarvan de uitloogbaarheid hoger is.

Concluderend kan gesteld worden dat de in het ontwikkelingsonderzoek tot nu toe gesignaleerde problemen met name te maken hebben met de afscheiding van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ uit eluaten (stap 5). Bij eventueel vervolgonderzoek zal dit dan ook het eerste en belangrijkste punt van aandacht moeten zijn.

Om te komen tot uitloogproeven die in de praktijk bruikbaar zijn om materialen te beoordelen in het kader van het Bouwstoffenbesluit worden echter eveneens problemen verwacht in de overige stappen.

4. OPTIES VOOR HET VERVOLGTRAJECT VAN HET ONDERZOEK

Op grond van de in hoofdstuk 3 geschetste problematiek bij de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie zijn een aantal opties voor vervolgonderzoek opgesteld. Deze opties zijn met name gericht op het oplossen van de verliezen bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ uit de eluaten. Opties voor de overige gesignaleerde problemen blijven hier buiten beschouwing.

optie 1 - uitloogproeven richten op de zware fractie minerale olie, eluaten centrifugeren

De eerste optie bestaat eruit dat de ontwikkeling van uitloogproeven specifiek gericht wordt op de zware fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$, waarbij de eluaten van de uitloogproeven worden gecentrifugeerd. Hiermee worden de vervluchtigingsverliezen grotendeels ondervangen. Beoordeling van materialen op lichte minerale olie zou dan plaats moeten vinden op basis van de samenstellingswaarde.

Aan deze optie zijn een aantal nadelen verbonden.

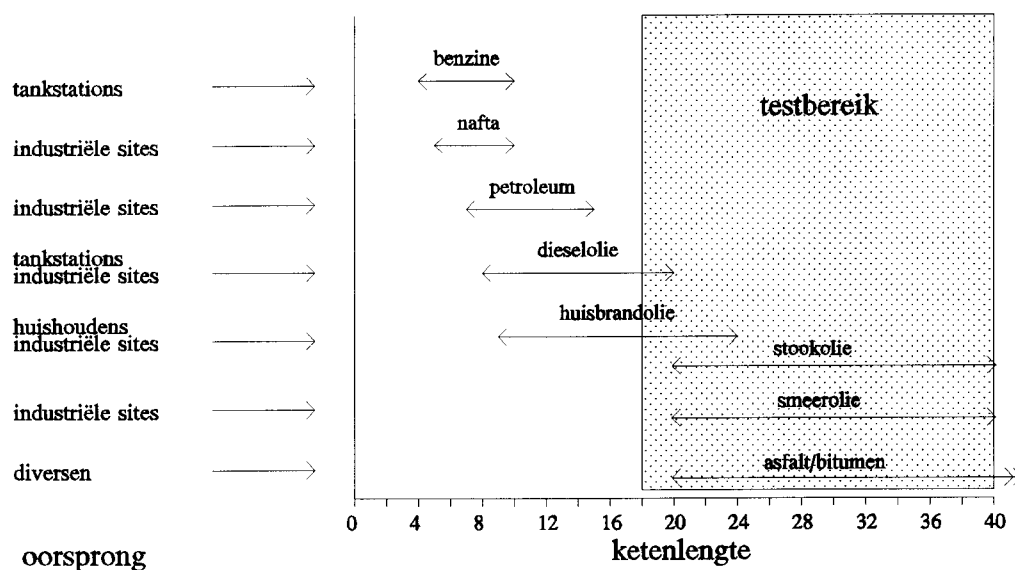
Bij uitvoering van deze optie gaat de aansluiting bij de vigerende wet- en regelgeving voor bodems en voor gevaarlijke afvalstoffen verloren, waar immers enkel minerale olie $C_{10}\text{-}C_{40}$ als parameter is opgenomen.

Hoewel de vervluchtigingsproblematiek deels wordt omzeild, geldt dat de recovery over de centrifuge stap ook voor de fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$ laag is ($\pm 60\%$), en dat de recovery afhankelijk lijkt te zijn van de uitgangskoncentratie. Een (lichte) verbetering van de recovery zal mogelijk optreden wanneer het centrifugeren gekoeld wordt uitgevoerd. Om een goede recovery te verkrijgen zal echter hoogstwaarschijnlijk gewerkt moeten worden met gesloten centrifuge vessels, wat leidt tot de in hoofdstuk 3 geschetste praktische uitvoeringsproblemen (met name de zeer lange tijdsduur). Bovendien wordt adsorptie van minerale olie aan de wand van de centrifugebuis (ruim 20% voor de zware fractie) hiermee niet tegengegaan.

De relevantie van de minerale olie fractie $C_{18}\text{-}C_{40}$ voor de beoordeling van materialen is vooralsnog niet duidelijk. In Nederland bestaat geen exact inzicht in de frequentie en de mate waarin materialen verontreinigd zijn met $C_{18}\text{-}C_{40}$. In figuur 7 is weergegeven welke ketenlengtes enkele olie-achtige produkten bevatten, en waar deze produkten vrij komen (indicatief). Tevens is het testbereik opgenomen dat bestreken wordt door de fractie

$C_{18}\text{-}C_{40}$.

Uit deze figuur blijkt dat zeer veelvoorkomende produkten als benzine en diesel vrijwel volledig buiten het testbereik vallen. "Zware" produkten als bijvoorbeeld asfalt en dakleer zijn niet in de figuur opgenomen. Deze produkten zullen deels binnen het testbereik van $C_{18}\text{-}C_{40}$ vallen.



Figuur 7. Enkele veelvoorkomende olieachtige producten en hun oorsprong. Op de horizontale as is de ketenlengte weergegeven (uitgedrukt in aantal koolstofatomen). Het testbereik van uitloogproeven voor C_{18} - C_{40} wordt weergegeven door het donkere gebied.

optie 2 - eluaten enkel laten bezinken (niet actief filtreren of centrifugeren) tot $<0.45 \mu\text{m}$

Een tweede optie bestaat uit het opvangen van de eluaten, en deze in gesloten flessen (zero-headspace) laten bezinken totdat deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ neergeslagen zijn. Omdat vervluchtigingsverliezen hierbij niet optreden, kan de totale minerale olie C_{10} - C_{40} bestreken worden.

Afgezien van eventuele verliezen bij monsterneming en monstervoorbehandeling, zijn aan deze optie enkele nadelen verbonden.

De benodigde bezinktijden zijn zeer lang, en zijn in de praktijk afhankelijk van de aard van het monster. Mogelijk zullen bepaalde typen eluaat nooit helemaal bezinken, en zullen daardoor te hoge gehalten minerale olie geanalyseerd worden.

Doordat de zwevende stof bij hoge bezinktijden zeer lang in contact blijft met de vloeistof, wordt de zwevende stof verder geëxtraheerd. De uitloogprocedure loopt in zeker opzicht dus verder, en is niet goed meer gedefinieerd. Bovendien wordt bij hoge bezinktijden de kans op microbiologische afbraak hoger, en wordt verwacht dat de adsorptie aan de glaswand niet vermindert, maar eerder sterker wordt.

optie 3 - grens 0.45 μm laten vervallen

Overwogen kan worden om de eis dat deeltjes groter dan 0.45 μm uit eluaten verwijderd dienen te worden, te laten vervallen. In dat geval kan volstaan worden met het laten bezinken van de eluaten gedurende een vast gedefinieerde en relatief korte periode.

Bij deze optie zal de gemeten uitloging waarschijnlijk sterk afhankelijk zijn van de aanwezige zwevende stof (met daaraan geadsorbeerde minerale olie), en daarmee sterk afhankelijk van het type materiaal.

Bovendien geeft het criterium van 0.45 μm de grens aan voor het gedrag van deeltjes in bodemsystemen. Wanneer deze grens wordt losgelaten, gaat de aansluiting van de testmethodiek voor minerale olie met de testmethodiek voor andere componenten verloren. Er resteren dan nog de in hoofdstuk 3 geschetste moeilijkheden bij het ontwikkelingstraject voor uitloogproeven voor minerale olie.

5. AANBEVELINGEN

De in hoofdstuk 4 geschetste opties voor vervolgonderzoek betreffen met name de problemen die optreden bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ uit eluaten. Aan elk van deze opties zijn echter nadelen verbonden, en het is verre van zeker of uitvoering van een van de opties tot het gewenste resultaat leidt.

Indien problemen bij het afscheiden van deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ zouden worden opgelost, resteren de in hoofdstuk 3 geschetste moeilijkheden bij het ontwikkelingstraject van uitloogproeven voor minerale olie.

Op grond van de resultaten van het uitgevoerde onderzoek en de daarop gebaseerde conclusies en mogelijke opties, wordt door de auteurs gesteld dat de ontwikkeling van routinematig uitvoerbare uitloogproeven voor minerale olie ten behoeve van het Bouwstoffenbesluit, met de huidige stand der techniek niet haalbaar is.

De auteurs geven de opdrachtverlener dan ook in overweging om geen verder onderzoek naar de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie te verrichten.

Het als bijlage aan dit rapport toegevoegde voorschrift voor een kolom- en cascadeproef voor minerale olie, waarbij deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ door middel van centrifugeren uit de eluaten worden verwijderd, heeft een beperkt toepassingsgebied. Het voorschrift kan worden toegepast voor het onderzoeken van de afgifte in water van zware fracties van minerale olie, onder de omstandigheden als beschreven in het voorschrift. Vertaling van de gemeten emissies naar emissies in praktijksituaties of naar emissies over langere perioden dan de tijdsduur van de proef, behoren expliciet niet tot het toepassingsgebied.

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 (1994).
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.

Bijlage 1 - Voorschrift Kolomproef

Inhoud

1	Onderwerp en toepassingsgebied	40
2	Normatieve verwijzingen	41
3	Definities	41
4	Beginsel	41
5	Analysemonsters	42
6	Reagentia	42
7	Toestellen en hulpmiddelen	42
8	Werkwijze	43
9	Berekening	48
10	Verslag	49
Bijlage A	Vershil en overeenkomst met de kolomproef voor anorganische componenten volgens NEN 7343 en de kolomproef voor PAK, PCB en EOX volgens NVN 7344	51
Bijlage B	Bepaling van de relatieve uitloging in de kolomproef	53
Bijlage C	Informatieve verwijzingen en literatuuroverzicht	54

Bepaling van de uitloging van minerale olie met ketenlengten C₁₈-C₄₀ uit vaste steen- en grondachtige materialen en afvalstoffen met de kolomproef

1 Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft de kolomproef voor de bepaling van de uitloging van minerale olie met ketenlengten C₁₈-C₄₀ uit vaste steen- en grondachtige materialen en afvalstoffen als functie van de LS-waarde, over een traject variërend van 0,1 tot en met 10 l per kg droge stof.

OPMERKINGEN

1. Dit voorschrift betreft expliciet de kolomproef voor de bepaling van de uitloging van enkel de fractie C₁₈-C₄₀ van minerale olie. Voor lagere ketenlengtes zijn de optredende vervluchtigingsverliezen dermate groot, dat de uitloging niet onderzocht kan worden aan de hand van dit voorschrift.
2. Op grond van de uitkomsten van het ontwikkelingsonderzoek waarop dit voorschrift gebaseerd is [1,2,4], is geconcludeerd dat verliezen optreden van minerale olie C₁₈-C₄₀ ten gevolge van adsorptie en, in mindere mate, ten gevolge van vervluchtiging.
3. De uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven kolomproef zijn beslist niet geschikt voor extrapolatie naar tijdsperioden langer dan de duur van de kolomproef.
4. De uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven kolomproef zijn beslist niet geschikt voor extrapolatie naar emissies onder praktijktoepassingen van het onderzochte materiaal.
5. De toepasbaarheid van dit voorschrift is niet getoetst in ringonderzoeken.
6. Dit voorschrift is beslist niet geschikt voor het kwantificeren van de emissie van eventuele discrete oliefasen uit het onderzochte materiaal.

2 Normatieve verwijzingen

De volgende normen bevatten bepalingen die, doordat er naar wordt verwezen, tevens bepalingen van dit voorschrift zijn.

NPR 6598:1992	Water. Afronding van resultaten van analyses
NVN 7313:1995	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Monstervoorbehandeling. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van het uitlooggedrag en het gehalte van organische componenten
NEN 7340:1995	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Uitloogproeven. Algemene aanwijzingen
NEN 7360	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Termen en definities

3 Definities

Voor de definities van de in dit voorschrift gehanteerde termen wordt naar NEN 7360 verwezen.

4 Beginsel

De kolomproef heeft als doel de uitloging van minerale olie met ketenlengten C_{18} - C_{40} uit steen- en grondachtige materialen en vaste afvalstoffen in aëroob milieu te simuleren als functie van de LS-waarde over een traject variërend van 0,1 tot en met 10 l per kg droge stof.

In de kolomproef wordt het te onderzoeken materiaal in een verticaal opgestelde kolom van onderuit doorgestroomd met de uitloogvloeistof (aangezuurd water), waarbij na doorstroming van gezette hoeveelheden uitloogvloeistof de concentraties van minerale olie C_{18} - C_{40} in het eluaat worden gemeten.

De pH-waarde van het eluaat wordt opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de kolomproef kan zowel per opgevangen fractie als cumulatief de emissie (uitgeloopte hoeveelheid) van minerale olie C_{18} - C_{40} worden berekend.

5 Analysemonsters

Voor het uitvoeren van de kolomproef in enkelvoud is tussen 0,5 en 0,7 l analysemonster nodig. Van het analysemonster moet het vochtgehalte g bekend zijn en ten minste 95% (m/m) (droge stof) van de deeltjes kleiner zijn dan 4 mm.

OPMERKINGEN

1. Voor de monsterneming van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen voor uitloogproeven zijn normen in voorbereiding. Geadviseerd wordt gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7300.
2. Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling moet ondergaan, wordt geadviseerd gebruik te maken van de werkwijzen als omschreven in NEN 7310.

Het vochtgehalte g van het analysemonster moet zijn bepaald aan een separaat deelmonster dat is gedroogd bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens NVN 7313.

6 Reagentia

- 6.1 Gedemineraliseerd water met een geleidbaarheid van ten hoogste $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, met salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit aangezuurd tot $\text{pH}=4 \pm 0,1$.
- 6.2 Salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, $c(\text{HNO}_3) = (1 \pm 0,1) \text{ mol/l}$.
- 6.3 Hexaan van analytisch zuivere kwaliteit
- 6.4 Aceton van analytisch zuivere kwaliteit

7 Toestellen en hulpmiddelen

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden.

De onder 7.9, 7.10 7.11 en 7.13 genoemde toestellen moeten tevens zijn gecalibreerd.

- 7.1 Kolom met een binnenmiddellijn van $(5 \pm 0,5) \text{ cm}$ en een vulbare hoogte van tenminste 4 keer de binnenmiddellijn, gemaakt van glas en omwikkeld met

aluminium folie.

- 7.2 Afsluiters, gemaakt van KEL-F (PCTFE ofwel polychloortrifluorethyleen), waarin een filter (7.5) kan worden aangebracht.
- 7.3 Kunststof aanvoerslang.
- 7.4 Afvoerslang van ETFE (ethyleentetrafluorethyleen ofwel Tefzel) of vergelijkbare kwaliteit, met een lengte van (20 ± 2) cm.

OPMERKING

De afvoerslang moet van ETFE zijn en niet langer dan noodzakelijk om adsorptie van organische componenten zoveel mogelijk te voorkomen; aan de aanvoerslang worden geen nadere eisen gesteld.

- 7.5 Filter van glaswol van analytisch zuivere kwaliteit (extra fijn) met een middellijn van 50 mm (0,3 g).
- 7.6 Nylon gaasje met een middellijn van 50 mm (Pharmacia Biotech).
- 7.7 Peristaltische pomp, met een instelbare en afleesbare capaciteit tussen 0 ml/h en 50 ml/h.
- 7.8 Donker gekleurde en afsluitbare glazen opvangflessen van 0,25 l, 0,5 l, 1 l en 5 l, voorzien van schroefdop met PTFE-inleg.
- 7.9 Bovenweger met een meetgebied tot tenminste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg.
- 7.10 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden.
- 7.11 Geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- 7.12 Glazen centrifugebuizen.
- 7.13 Centrifuge.

8 Werkwijze

De uitloging als functie van de LS-waarde wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 8.1;
- de kolomproef uit te voeren volgens 8.2;
- het eluaat te extraheren en te analyseren volgens 8.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 9.

8.1 Eluaatmonsters

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor extractie en analyse van de uitgeloopte minerale olie en de wijze waarop de eluaatmonsters bewaard moeten worden volgens de

navolgende procedure:

- a) ga eerst na volgens welke methoden de extracties en analyses moeten worden uitgevoerd;
- b) ga na hoe het eluaat moet worden geconserveerd;
- c) bepaal aan de hand van het voorgaande de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat, de toe te passen extractievloeistof en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd.

8.2 De kolomproef

De kolomproef wordt in 8 stappen uitgevoerd bij een temperatuur die mag variëren tussen 18°C en 22 °C.

8.2.1 Stap 1

Spoel de kolom (7.1), de afsluiters (7.2), het filter en het nylon gaasje (7.5 en 7.6), de aan- en afvoerslangen en de opvangflessen voor de aanvang van de proef met hexaan (6.3) en aceton (6.4) en spoel na met aangezuurd water (6.1).

Weeg de kolom, inclusief afsluiters en het filter tot op 10 mg nauwkeurig.

Vul de kolom met het analysemonster (5) tot een bedhoogte van tenminste 4 keer binnenmiddellijn van de kolom. Tijdens het vullen moet zorg worden gedragen voor een goede pakking in de kolom. Gebruik zonodig een trilplaat.

Breng aan de onderzijde een afsluiter met glaswol filter (7.5) of nylon gaasje (7.6) aan, en aan de bovenzijde van de kolom een afsluiter voorzien van een glaswolfilter (7.5) om meespoelen van fijne deeltjes met het eluaat te voorkomen.

De afsluiters moeten zo zijn aangebracht dat de vloeistofstroom niet om het glaswolfilter heen kan gaan en dat geen open ruimte boven het materiaal achterblijft.

Weeg de aldus gevulde kolom tot op 10 mg nauwkeurig.

Bepaal de droge massa van het analysemonster in de kolom volgens:

$$m_o = m * (1-g) \tag{1}$$

waarin:

m_o is de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;

m is de door verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in kg;

g is het vochtgehalte (m/m) bepaald volgens NEN 7313.

Sluit de pomp (7.7) aan op de onderzijde van de kolom en doorstroom de kolom gedurende de proef van onder naar boven met aangezuurd water tot deze is verzadigd, gevolgd door een totale hoeveelheid van $(10 \pm 0,02) \times m_0$ l (6.1).

Verbind de bovenzijde van de kolom met de opvangfles (7.8). Sluit de opvangfles met afvoerslang zo goed mogelijk af, om vervluchtiging van componenten tegen te gaan (bijvoorbeeld met aluminiumfolie).

Stel het debiet q van de pomp in op een waarde berekend volgens:

$$q \leq a \times m_0 \quad (2)$$

waarin:

- q is het debiet van de pomp, in l/h;
 m_0 is de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;
 a is een coëfficiënt gelijk aan 0,025 l/kg.h.

OPMERKING

1. Bij het maximaal toegelaten pompdebiet duurt de kolomproef ca. 3 weken. Bij gebruik van slibben en kleiachtige materialen met een geringe doorlatendheid kan de proef worden uitgevoerd onder verhoging van het drukverschil. Indien ook dan de maximaal toegelaten debietwaarde niet kan worden bereikt, zal de proef langer duren.

Verwissel de aangesloten opvangfles (7.8) door een nieuwe zodra een hoeveelheid van $(0,1 \pm 0,01) \times m_0$ l aangezuurd water (6.1) is doorgestroomd nadat de kolom geheel is verzadigd. Dit is de eerste fractie (k_1) van het eluaat.

Controleer visueel of in het eluaat discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.

OPMERKING

2. Voorbeelden van discrete olie-achtige fasen zijn bijvoorbeeld drijfslagjes, oliedruppels of conglomeraten van olie en fijn materiaal.

Breng het gehele eluaat over naar glazen centrifugebuizen (7.12) en centrifugeer het eluaat af. De toe te passen instellingen van de centrifuge (7.13) moeten worden bepaald volgens de formule:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right) * 2.5 * 10^9}{n^2} \quad (3)$$

waarin:	t	=	centrifugetijd (min)
	r _{max}	=	afstand onderkant centrifugebuis - rotoras (cm)
	r _{min}	=	afstand bovenkant vloeistofniveau - rotoras (cm)
	n	=	toerental centrifuge (rpm)

OPMERKINGEN

3. Formule (3) bepaalt de centrifuge instellingen waarbij deeltjes groter dan 0,45 µm effectief uit het eluaat worden verwijderd.
4. Uit formule (3) blijkt dat de vereiste centrifugetijd mede afhankelijk is van het vloeistofniveau in de centrifugebuizen (r_{max} - r_{min}). Door het eluaat te verdelen over meerdere centrifugebuizen, waardoor r_{min} toeneemt, kan de vereiste centrifugetijd verkort worden.
5. Dit voorschrift stelt geen nadere eisen aan de toe te passen centrifuge of glazen centrifugebuizen.
6. Vanwege een mogelijk inhomogene verdeling van minerale olie in het eluaat moet het eluaat in volledigheid gecentrifugeerd worden.

Controleer visueel of in het supernatant discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.

OPMERKING

7. Discrete olie-achtige fasen (bijvoorbeeld oliedruppels of drijfslagen) maken deel uit van de emissie van minerale olie. Eventueel aanwezig discrete fasen mogen dan ook niet verwijderd worden voor extractie.

Meet van het gecentrifugeerde eluaat de pH (±0,1) en de geleidbaarheid K₂₀ (±1 µS/cm). Conserveer het gecentrifugeerde eluaat volgens de in 8.1 beschreven procedure.

8.8.2 Stap 2 tot en met 8

Verwissel de opvangfles door een nieuwe, zodra weer een hoeveelheid aangezuurd water (6.1) volgens tabel 1. is doorgestroomd. Dit zijn de fracties k₂ tot en met k₈.

Tabel 1: Overzicht voor het opvangen van de fracties.

fractie	fractievolume 1	LS-waarde (cumulatief) 1/kg
k_1	$(0,1 \pm 0,01) \times m_0$	$0,1 \pm 0,01$
k_2	$(0,4 \pm 0,04) \times m_0$	$0,5 \pm 0,05$
k_3	$(0,5 \pm 0,05) \times m_0$	$1,0 \pm 0,1$
k_4	$(1,0 \pm 0,1) \times m_0$	$2,0 \pm 0,2$
k_5	$(1,0 \pm 0,1) \times m_0$	$3,0 \pm 0,3$
k_6	$(2,0 \pm 0,2) \times m_0$	$5,0 \pm 0,5$
k_7	$(2,5 \pm 0,25) \times m_0$	$7,5 \pm 0,02$
k_8	$(2,5 \pm 0,25) \times m_0$	$10,0 \pm 0,2$

OPMERKINGEN

1. Het symbool k bij de fractie staat voor "kolomproef" en de indices 1 tot en met 8 geven het volgnummer aan.
2. Voor een toelichting op de keuze van de 8 fracties wordt verwezen naar bijlage A.

Controleer visueel of in het eluaat discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.
Centrifugeer de eluaatfracties direct na opvang volgens de in 8.2.1. beschreven procedure.

Controleer visueel of in het supernatant discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.
Meet van de gecentrifugeerde eluaatfracties de pH ($\pm 0,1$) en de geleidbaarheid K_{20} ($\pm 1 \mu\text{S/cm}$).

Conserveer de gecentrifugeerde eluaatfracties volgens de in 8.1 beschreven procedure.

8.3 Extractie en analyse

Extraheer binnen 24 uur na opvang de gecentrifugeerde eluaatfracties met de volgens 8.1 bepaalde extractievloeistof en direct vanuit de fles waarin de eluaatfracties zijn geconserveerd. Noteer de toegevoegde hoeveelheid extractievloeistof.

OPMERKINGEN

1. Vanwege een mogelijk inhomogene verdeling van minerale olie in het eluaat moeten de eluaatfracties in volledigheid geëxtraheerd worden.
2. Extractie moet direct vanuit de fles waarin de eluaatfracties zijn geconserveerd plaats te vinden om componenten die aan de glaswand zijn geadsorbeerd mee te nemen.
3. Analyse van minerale olie C₁₈-C₄₀ moet plaats vinden volgens een gaschromatografische methode, waarbij onderscheid gemaakt wordt naar de ketenlengte van de minerale olie.
4. Voor de extractie en analyse van eluaten zijn voor een aantal organische componenten normen in voorbereiding. Geadviseerd wordt gebruik te maken van ontw. NVN 6678 voor de analyse van minerale olie.

9 Berekening

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid in alle eluaatfracties met formule 4:

$$U_{kol,i} = c_i * \frac{V_i}{m_o} \quad (4)$$

waarin:

i	is de index van de eluaatfractie (1,2,...,8);
$U_{kol,i}$	is de uitgeloopte hoeveelheid minerale olie per hoeveelheid analysemonster in μg per kg droge stof, in de eluaatfractie i van de kolomproef;
c_i	is de concentratie van minerale olie in de eluaatfractie i, in $\mu\text{g/l}$;
m_o	is de massa van het analysemonster in de kolom in kg droge stof;
V_i	is het volume van de eluaatfractie i in l.

Indien de concentratie van minerale olie C₁₈-C₄₀ in een bepaalde eluaatfractie beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor deze parameter twee berekeningen worden uitgevoerd. De bovengrens van $U_{kol,i}$ wordt berekend door in formule (4) c_i gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens; de ondergrens van $U_{kol,i}$ wordt berekend door in

formule (4) c_i gelijk te stellen aan 0.

Bereken ook de cumulatieve uitloging ($\Sigma U_{kol,i}$) door de uitgeloopte hoeveelheden in de opeenvolgend opgevangen eluaatfracties bij elkaar op te tellen. Indien de concentratie van een component in een bepaalde eluaatfractie beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component twee berekeningen worden uitgevoerd, om zowel de bovengrens als de ondergrens van $\Sigma U_{kol,i}$ aan te geven.

OPMERKING

De uitloging van minerale olie $C_{18}-C_{40}$ kan ook worden uitgedrukt als een percentage van het oorspronkelijke gehalte van minerale olie $C_{18}-C_{40}$ in het analysemonster. Daarvoor wordt verwezen naar bijlage B.

10 Verslag

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- een verwijzing naar dit voorschrift door vermelding van: "volgens werkvoorschrift kolomproef minerale olie $C_{18}-C_{40}$ (RIVM januari 1996)";
- de gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie van het analysemonster;
- herkomst en specificaties van het analysemonster;
- de aard van het onderzochte materiaal;
- het temperatuurgebied waarbinnen de kolomproef is uitgevoerd;
- de tijdsduur van de proef indien deze meer is dan 3 weken;
- de in de kolomproef verkregen LS-waarden, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598;
- de pH van de gecentrifugeerde eluaten, afgerond op 0,1 pH-eenheid;
- de geleidbaarheid van de gecentrifugeerde eluaten, afgerond op maximaal 1 significant cijfer volgens NPR 6598;
- de onderste bepalingsgrens van minerale $C_{18}-C_{40}$ olie in het eluaat;
- alle gemeten concentraties, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598;
- de per fractie berekende uitgeloopte hoeveelheid $U_{kol,i}$, in μg per kg droge stof, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598. Bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moeten zowel de ondergrens als de bovengrens van de uitgeloopte hoeveelheid worden vermeld;
- de berekende cumulatief uitgeloopte hoeveelheid $\Sigma U_{kol,i}$, in μg per kg droge stof, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598. Bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moeten zowel de ondergrens als de bovengrens van $\Sigma U_{kol,i}$ worden vermeld;

- de eventueel in eluaten of supernatanten van eluaten waargenomen discrete olie-achtige fasen;
- de uitvoeringsperiode van het onderzoek.

Indien de kolomproef niet volledig volgens dit werkvoorschrift is uitgevoerd, mag in het verslag alléén dan indicatief aan het werkvoorschrift kolomproef minerale olie C₁₈-C₄₀ (RIVM, mei 1996) worden gerefereerd, indien alle afwijkingen van de in dit voorschrift voorgeschreven handelingen met redenen omkleed in het verslag worden vermeld.

Bijlage A

(informatief)

Vershil en overeenkomst met de kolomproef voor anorganische componenten volgens NEN 7343 en de kolomproef voor PAK, PCB en EOX volgens NVN 7344

Voor de bepaling van de uitloging van minerale olie C_{18} - C_{40} met de kolomproef volgens dit voorschrift wordt op een aantal punten afgeweken van de werkwijzen zoals beschreven in zowel NEN 7343 als in NVN 7344.

Een belangrijke reden hiervoor is dat minerale olie vanwege het adsorptiegedrag een andere materiaalkeuze voor de kritische onderdelen van de proefopstelling vereisen. Dit komt tot uitdrukking in de keuze van glas voor de kolom en de opvangflessen, en polytetrafluoroethyleen (PTFE) voor de afvoerslang en de afsluiters.

Het voorschrift vereist expliciet dat eluaten worden gecentrifugeerd ter verwijdering van deeltjes groter dan $0,45 \mu\text{m}$, en niet gefiltreerd. De keuze voor centrifugeren is gebaseerd op de in het ontwikkelingsonderzoek vastgestelde hogere opbrengsten en betere herhaalbaarheid van minerale olie na centrifugeren ten opzichte van filtreren [1,2]. Met centrifugeren aan de hand van de in dit voorschrift opgenomen instellingen worden deeltjes groter dan $0,45 \mu\text{m}$ effectief verwijderd uit de eluaten [3]. Zowel na centrifugeren als na filtreren zijn de verliezen van lichte minerale olie (C_{10} - C_{18}) dermate hoog, dat bepaling van de uitloging van deze lichte oliefracties met de in dit voorschrift beschreven kolomproef niet mogelijk is. Deze onmogelijkheid geldt eveneens, en in versterkte mate, voor de minerale olie fractie C_6 - C_{10} [4].

Ook voor de zwaardere fractie C_{18} - C_{40} kunnen vervluchtigingsverliezen optreden, zowel bij het centrifugeren van de eluaten als bij het uitvoeren van de kolomproef. Om deze reden wordt het eluaat van de kolomproef in 8 fracties opgevangen: de zevende eluaatfractie van NEN 7343 (LS 5-10, overeenkomstig de zesde eluaatfractie van NVN 7344) is opgesplitst in 2 delen (elk LS 2,5), om de opvangtijd en daarmee de kans op vervluchtiging te verkleinen.

De kortere opvangtijd verkleint eveneens de kans op (microbiële) degradatie van minerale olie in het eluaat gedurende de opvangperiode. Tevens worden om vervluchtiging en/of degradatie tegen te gaan, de kolom, de afvoerslang en de opvangflessen zo goed mogelijk afgesloten van licht en lucht.

Op grond van de resultaten van het ontwikkelingsonderzoek is geconcludeerd dat de uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven kolomproef beslist niet geschikt zijn voor extrapolatie naar tijdsperioden langer dan de duur van de kolomproef. Eveneens zijn de

uitkomsten van de kolomproef beslist niet geschikt voor extrapolatie naar emissies onder praktijktoepassingen van het onderzochte materiaal.

Op grond van de aangegeven verschillen tussen dit voorschrift enerzijds en NEN 7343 en NVN 7344 anderzijds, is het niet mogelijk om de bepaling van zowel anorganische componenten of PAK, PCB of EOX gelijktijdig met dezelfde proefopstelling uit te voeren.

Bijlage B

(informatief)

Bepaling van de relatieve uitlogging in de kolomproef

Uit de uitgeloopte hoeveelheden van minerale olie C₁₈-C₄₀, zoals berekend in hoofdstuk 9 van dit voorschrift en de oorspronkelijke gehalten in het analysemonster, kan de relatieve uitlogging in de kolomproef worden berekend met de formule:

$$UP_{kol,i} = \frac{U_{kol,i}}{S_0} \times 100 \% \quad (4)$$

waarin:

- UP_{kol,i} is het percentage van de uitgeloopte component in eluaatfractie i van de kolomproef ten opzichte van het oorspronkelijke gehalte in het analysemonster;
- U_{kol,i} is de uitgeloopte hoeveelheid van de component per hoeveelheid analysemonster in mg per kg droge stof, in de eluaatfractie i van de kolomproef;
- S₀ is het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster, in mg per kg droge stof.

Bijlage C

(informatief)

Informatieve verwijzingen en literatuuroverzicht

- NEN 7300 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monsterneming. Algemene aanwijzingen
- NEN 7310:1995 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monstervoorbehandeling. Algemene aanwijzingen
- NVN 7330 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. bepaling van het gehalte van organische componenten. Algemene aanwijzingen
- NEN 7343 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef
- NVN 7344 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef (december 1995)
- NVN 7350 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de cascadeproef (december 1995)
- [1] Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie, Ontwikkelingsonderzoek, RIVM-rapport nr. 771402019, Concept (januari 1996).
- [2] Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie, Evaluatierapport, RIVM-rapport nr. 771402020, Concept (januari 1996).
- [3] Verskil tussen centrifugeren en filtreren van de eluaten van uitloogproeven voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en polychloorbifenylen (PCB), RIVM-rapport nr. 771402017 (december 1995).
- [4] Literatuuronderzoek naar uitloogproeven voor vluchtige organische stoffen, RIVM-rapport nr. 771402009 (oktober 1994).

Bijlage 2 - Voorschrift Cascadeproef

Inhoud

1	Onderwerp en toepassingsgebied	56
2	Normatieve verwijzingen	57
3	Definities	57
4	Beginsel	57
5	Analysemonsters	57
6	Reagentia	58
7	Toestellen en hulpmiddelen	58
8	Werkwijze	59
9	Berekening	63
10	Verslag	64
Bijlage A	Vershil en overeenkomst met de cascadeproef voor anorganische componenten volgens NEN 7349 en de cascadeproef voor PAK, PCB en EOX volgens NVN 7350	66
Bijlage B	Bepaling van de relatieve uitloging in de cascadeproef	67
Bijlage C	Informatieve verwijzingen en literatuuroverzicht	68

Bepaling van de uitloging van minerale olie met ketenlengten C_{18} - C_{40} uit vaste steen- en grondachtige materialen en afvalstoffen met de cascadeproef

1 Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft de cascadeproef voor de bepaling van de uitloging van minerale olie met ketenlengten C_{18} - C_{40} uit vaste steen- en grondachtige materialen en afvalstoffen als functie van de LS-waarde, over een traject variërend van 20 l tot en met 100 l per kg droge stof.

OPMERKINGEN

1. Dit voorschrift betreft expliciet de cascadeproef voor de bepaling van de uitloging van enkel de fractie C_{18} - C_{40} van minerale olie. Voor lagere ketenlengtes zijn de optredende vervluchtigingsverliezen dermate groot, dat de uitloging niet onderzocht kan worden aan de hand van dit voorschrift.
2. Op grond van de uitkomsten van het ontwikkelingsonderzoek waarop dit voorschrift gebaseerd is [1,2,4], is geconcludeerd dat verliezen optreden van minerale olie C_{18} - C_{40} ten gevolge van adsorptie en, in mindere mate, ten gevolge van vervluchtiging.
3. De uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven cascadeproef zijn beslist niet geschikt voor extrapolatie naar tijdsperioden langer dan de duur van de cascadeproef.
4. De uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven cascadeproef zijn beslist niet geschikt voor extrapolatie naar emissies onder praktijktoepassingen van het onderzochte materiaal.
5. De toepasbaarheid van dit voorschrift is niet getoetst in ringonderzoeken.
6. Dit voorschrift is beslist niet geschikt voor het kwantificeren van de emissie van eventuele discrete oliefasen uit het onderzochte materiaal.

2 Normatieve verwijzingen

De volgende normen bevatten bepalingen die, doordat er naar wordt verwezen, tevens bepalingen van dit voorschrift zijn.

NPR 6598:1992	Water. Afronding van resultaten van analyses
NVN 7313:1995	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Monstervoorbehandeling. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van het uitlooggedrag en het gehalte van organische componenten
NEN 7340:1995	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Uitloogproeven. Algemene aanwijzingen
NEN 7360	Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen. Termen en definities

3 Definities

Voor de definities van de in dit voorschrift gehanteerde termen wordt naar NEN 7360 verwezen.

4 Beginsel

De cascadeproef heeft als doel de uitloging van minerale olie C_{18} - C_{40} uit steen- en grondachtige materialen en vaste afvalstoffen in aëroob milieu te simuleren als functie van de LS-waarde over een traject variërend van 20 tot en met 100 l per kg droge stof.

In de cascadeproef wordt het te onderzoeken materiaal achtereenvolgens 5 maal geschud met een gelijke hoeveelheid (verse) uitloogvloeistof (aangezuurd water), waarbij de concentraties van minerale olie C_{18} - C_{40} worden gemeten. De pH-waarde van het eluaat wordt opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de cascadeproef kan zowel per opgevangen fractie als cumulatief de uitgeloopte hoeveelheid van minerale olie C_{18} - C_{40} worden berekend.

5 Analysemonsters

Voor het uitvoeren van de cascadeproef in enkelvoud is tenminste 0,1 l analysemonster nodig. Van het analysemonster moet het vochtgehalte g bekend zijn en ten minste 95% (m/m droge stof) van de deeltjes kleiner zijn dan 4 mm.

OPMERKINGEN

1. Voor de monsterneming van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen voor uitloogproeven zijn normen in voorbereiding. Geadviseerd wordt gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7300.
2. Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling moet ondergaan, wordt geadviseerd gebruik te maken van de werkwijzen als omschreven in NEN 7310.

Het vochtgehalte g van het analysemonster moet zijn bepaald aan een separaat deelmonster dat is gedroogd bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens NVN 7313.

6 Reagentia

- 6.1 Gedemineraliseerd water met een geleidbaarheid van ten hoogste $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, met salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit aangezuurd tot $\text{pH} = 4 \pm 0,1$.
- 6.2 Salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, $c(\text{HNO}_3) = (1 \pm 0,1) \text{ mol/l}$.
- 6.3 Hexaan van analytisch zuivere kwaliteit
- 6.4 Aceton van analytisch zuivere kwaliteit

7 Toestellen en hulpmiddelen

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden.

De onder 7.3, 7.4, 7.5 en 7.7 genoemde toestellen moeten tevens zijn gecalibreerd.

- 7.1 Rollenbank of schudmachine met een slag van tenminste 5 cm.
- 7.2 Bruine (of vergelijkbare) afsluitbare glazen flessen van 1 l, voorzien van schroefdop met PTFE-inleg (polytetrafluorethyleen).
- 7.3 Bovenweger met een meetgebied tot tenminste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 10 \text{ mg}$.

7.4 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden.

7.5 Geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.

7.6 Glazen centrifugebuizen.

7.7 Centrifuge.

8 Werkwijze

De uitloging als functie van de LS-waarde wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 8.1;
- de cascadeproef uit te voeren volgens 8.2;
- het eluaat te extraheren en te analyseren volgens 8.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 9.

8.1 Eluaatmonsters

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor extractie en analyse van de uitgelogde minerale olie en de wijze waarop de eluaatmonsters bewaard moeten worden volgens de navolgende procedure:

- a) ga eerst na volgens welke methoden de extracties en analyses moeten worden uitgevoerd;
- b) ga na hoe het eluaat moet worden geconserveerd;
- c) bepaal aan de hand van het voorgaande de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat, de toe te passen extractievloeistof en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd.

8.2 De cascadeproef

De cascadeproef wordt in 5 stappen uitgevoerd bij een temperatuur die mag variëren tussen 18°C en 22°C .

8.2.1 Stap 1

Spoel de flessen (7.2) en de centrifugebuizen (7.6) voor de aanvang van de proef met

hexaan (6.3) en aceton (6.4) en spoel na met aangezuurd water (6.1).

Weeg in een fles (7.2) tot op 0,1 g nauwkeurig een hoeveelheid m van het analysemonster af, zodanig dat $m = 40/(1-w)$ kg.

Bepaal de droge massa van het analysemonster in de fles volgens:

$$m_0 = m (1-g) \quad (1)$$

waarin:

- m_0 is de massa van het analysemonster in de fles, in kg droge stof;
 m is door de verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in kg;
 g is het vochtgehalte (m/m) bepaald volgens NEN 7313.

Voeg $V_i = (800 \pm 10)$ ml aangezuurd water (6.1) toe en weeg de totale massa van de fles met inhoud (m_i) weer tot op 0,1 g nauwkeurig. Sluit de fles af.

OPMERKING

1. De aangegeven werkwijze resulteert in een LS-waarde van $(20 \pm 0,3)$ l per kg droge stof.

Rol of schud de gesloten fles gedurende $(23 \pm 0,5)$ uur in de rollenbank of schudmachine (7.1). Het toestel moet zó worden afgesteld dat de vaste stof in volledige suspensie verkeert, zonder dat lucht wordt ingeslagen.

Laat de suspensie ca. 15 min bezinken. Decanteer de vloeistof in volledigheid naar de centrifugebuizen (7.6). Controleer visueel of in de vloeistof discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.

OPMERKINGEN

2. Bij het decanteren dient de vaste fase van het analysemonster achter te blijven in de fles.
3. Voorbeelden van discrete olie-achtige fasen zijn bijvoorbeeld drijfslagjes, oliedruppels of conglomeraten van olie en fijn materiaal.

Centrifugeer de vloeistof af. De toe te passen instellingen van de centrifuge (7.7) moeten worden bepaald volgens de formule:

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

waarin:	t	=	centrifugetijd (min)
	r _{max}	=	afstand onderkant centrifugebuis - rotoras (cm)
	r _{min}	=	afstand bovenkant vloeistofniveau - rotoras (cm)
	n	=	toerental centrifuge (rpm)

OPMERKINGEN

3. Formule (3) bepaalt de centrifuge instellingen waarbij deeltjes groter dan 0,45 µm effectief uit de vloeistof worden verwijderd.
4. Uit formule (3) blijkt dat de vereiste centrifugetijd mede afhankelijk is van het vloeistofniveau in de centrifugebuizen (r_{max} - r_{min}). Door het eluaat te verdelen over meerdere centrifugebuizen, waardoor r_{min} toeneemt, kan de vereiste centrifugetijd verkort worden.
5. Dit voorschrift stelt geen nadere eisen aan de toe te passen centrifuge of glazen centrifugebuizen.
6. Vanwege een mogelijk inhomogene verdeling van minerale olie in het eluaat moet de uitloogvloeistof in volledigheid gecentrifugeerd worden.

Controleer visueel of in het supernatant discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.

OPMERKING

7. Discrete olie-achtige fasen (bijvoorbeeld oliedruppels of drijfslagen) maken deel uit van de emissie van minerale olie. Eventueel aanwezig discrete fasen mogen dan ook niet verwijderd worden voor extractie.

Meet van de gecentrifugeerde vloeistof de pH (± 0,1) en de geleidbaarheid K₂₀ (± 1 µS/cm).

Conserveer de gecentrifugeerde vloeistof volgens de in 8.1 beschreven procedure in een afzonderlijke fles (7.2).

8.2.2 Stap 2

Breng het in de centrifugebuizen neergeslagen residu uit de vorige stap, terug in de fles waarin het analysemonster aanwezig is. Voeg vervolgens zoveel aangezuurd water (6.1) toe, dat de totale massa van de fles met inhoud weer gelijk is aan m_t (tot op 0,1 g nauwkeurig). Sluit de fles af.

Rol of schud de gesloten fles opnieuw gedurende 23 uur in de rollenbank of schudmachine (7.1), op dezelfde wijze als in de vorige stap is gebeurd.

Laat het materiaal 15 min. bezinken. Decanteer de vloeistof in volledigheid naar de centrifugebuizen (7.6). Controleer visueel of in de vloeistof discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn.

Centrifugeer de vloeistof af met de instellingen zoals gegeven door formule (2).

Controleer visueel of in het supernatant discrete olie-achtige fasen waarneembaar zijn. Meet van de gecentrifugeerde vloeistof de pH ($\pm 0,1$) en de geleidbaarheid K_{20} ($\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Conserveer de gecentrifugeerde vloeistof volgens de in 8.1 beschreven procedure in een afzonderlijke fles (7.2).

8.2.3 Stappen 3 tot en met 5

Voer de stappen 3 tot en met 5 uit op eenzelfde wijze als stap 2. Hierbij wordt steeds hetzelfde analysemonster gebruikt. Op deze wijze worden de eluaatfracties en cumulatieve LS-waarden volgens tabel 1 verkregen:

Tabel 1: Overzicht voor het opvangen van de fracties

Fractie	LS-waarde (cumulatief) (l/kg)
c_1	$20 \pm 0,3$
c_2	40 ± 1
c_3	$60 \pm 1,5$
c_4	80 ± 2
c_5	$100 \pm 2,5$

OPMERKING

Het symbool c bij de fracties staat voor "cascadeproef" en de index 1 tot en met 5 geeft het volgnummer aan.

8.3 Extractie en Analyse

Extraheer de volgens 8.2 verkregen eluaatfracties binnen 24 uur met de volgens 8.1 bepaalde extractievloeistof en direct uit de fles waarin de gecentrifugeerde eluaten zijn geconserveerd. Noteer het volume extractievloeistof.

OPMERKINGEN

1. Vanwege een mogelijk inhomogene verdeling van minerale olie in het eluaat moeten de eluaatfracties in volledigheid geëxtraheerd worden.
2. Extractie moet direct vanuit de fles waarin de eluaatfracties zijn geconserveerd plaatsvinden om componenten die aan de glaswand zijn geadsorbeerd mee te nemen.
3. Analyse van minerale olie C₁₈-C₄₀ moet plaats vinden volgens een gaschromatografische methode, waarbij onderscheid gemaakt wordt naar de ketenlengte van de minerale olie.
4. Voor de extractie en analyse van eluaten zijn voor een aantal organische componenten normen in voorbereiding. Geadviseerd wordt gebruik te maken van ontw. NVN 6678 voor de analyse van minerale olie.

9 Berekening

Bereken de uitgeloopte hoeveelheid in alle eluaatfracties met de formule:

$$U_{cas,i} = c_i * \frac{V_i}{m_0} \quad (3)$$

waarin:

i	is de index van de eluaatfractie (1,2,...,5);
U _{cas,i}	is de uitgeloopte hoeveelheid component per hoeveelheid analysemonster in mg per kg droge stof, in de eluaatfractie i van de cascadeproef;
c _i	is de concentratie minerale olie in de eluaatfractie i, in mg/l;
m ₀	is de massa van het monster in de cascadeproef, in kg droge stof;
V _i	is het volume dat bij elke uitloogstap in contact met het analysemonster is geweest, in l (gelijk voor elke stap);

Indien de concentratie van minerale olie $C_{18}-C_{40}$ in één of meer eluaatfracties beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor deze parameter in die fracties twee berekeningen worden uitgevoerd. De bovengrens van $U_{cas,i}$ wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens; de ondergrens van $U_{cas,i}$ wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan 0.

Bereken ook de cumulatieve uitloging ($\Sigma U_{cas,i}$) door de uitgeloopte hoeveelheden van de component in de opeenvolgende eluaatfracties bij elkaar op te tellen. Indien de concentratie van een component in een bepaalde eluaatfractie beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component twee berekeningen worden uitgevoerd, om zowel de bovengrens als de ondergrens van $\Sigma U_{cas,i}$ aan te geven.

OPMERKING

De uitloging van minerale olie $C_{18}-C_{40}$ kan ook worden uitgedrukt als een percentage van het oorspronkelijke gehalte van minerale olie $C_{18}-C_{40}$ in het analysemonster. Daarvoor wordt verwezen naar bijlage B.

10 Verslag

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- een verwijzing naar dit voorschrift door vermelding van: "volgens werkvoorschrift cascadeproef minerale olie $C_{18}-C_{40}$ (RIVM mei 1996)";
- de gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie van het analysemonster;
- herkomst en specificaties van het analysemonster;
- de aard van het onderzochte materiaal;
- het temperatuurgebied waarbinnen de cascadeproef is uitgevoerd;
- de in de cascadeproef verkregen LS-waarden, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgen NPR 6598;
- de pH van de gecentrifugeerde eluaten, afgerond op 0,1 pH-eenheid;
- de geleidbaarheid van de gecentrifugeerde eluaten, afgerond op maximaal 1 significant cijfer volgens NPR 6598;
- de onderste bepalingsgrens van minerale $C_{18}-C_{40}$ olie in het eluaat;
- alle gemeten concentraties, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598;
- de per fractie berekende uitgeloopte hoeveelheid $U_{cas,i}$, in μg per kg droge stof, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598. Bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moeten zowel de ondergrens als de bovengrens van de uitgeloopte hoeveelheid worden vermeld;

-
- de berekende cumulatief uitgeloopte hoeveelheid $\Sigma U_{cas,i}$, in μg per kg droge stof, afgerond op maximaal 2 significante cijfers volgens NPR 6598. Bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moeten zowel de ondergrens als de bovengrens van $\Sigma U_{cas,i}$ worden vermeld;
 - de eventueel in eluaten of supernatanten van eluaten waargenomen discrete olie-achtige fasen;
 - de uitvoeringsperiode van het onderzoek.

Indien de cascadeproef niet volledig volgens dit werkvoorschrift is uitgevoerd, mag in het verslag alléén dan indicatief aan het werkvoorschrift cascadeproef minerale olie C₁₈-C₄₀ (RIVM, mei 1996) worden gerefereerd, indien alle afwijkingen van de in dit voorschrift voorgeschreven handelingen met redenen omkleed in het verslag worden vermeld.

Bijlage A

(informatief)

Verschil en overeenkomst met de cascadeproef voor anorganische componenten volgens NEN 7349 en de cascadeproef voor PAK, PCB en EOX volgens NVN 7350

Voor de bepaling van de uitloging van minerale olie C_{18} - C_{40} met de cascadeproef volgens dit voorschrift wordt op een aantal punten afgeweken van de werkwijzen zoals beschreven in zowel NEN 7349 als in NVN 7350.

Een belangrijke reden hiervoor is dat minerale olie vanwege het adsorptiegedrag een andere materiaalkeuze voor de kritische onderdelen van de proefopstelling vereisen. Het voorschrift vereist expliciet dat eluaten worden gecentrifugeerd ter verwijdering van deeltjes groter dan $0,45 \mu\text{m}$, en niet gefiltreerd. De keuze voor centrifugeren is gebaseerd op de in het ontwikkelingsonderzoek vastgestelde hogere opbrengsten en betere herhaalbaarheid van minerale olie na centrifugeren ten opzichte van filtreren [1,2]. Met centrifugeren aan de hand van de in dit voorschrift opgenomen instellingen worden deeltjes groter dan $0,45 \mu\text{m}$ effectief verwijderd uit de eluaten [3]. Zowel na centrifugeren als na filtreren zijn de verliezen van lichte minerale olie (C_{10} - C_{18}) dermate hoog, dat bepaling van de uitloging van deze lichte oliefracties met de in dit voorschrift beschreven cascadeproef niet mogelijk is. Deze onmogelijkheid geldt eveneens, en in versterkte mate, voor de minerale olie fractie C_6 - C_{10} [4].

Ook voor de zwaardere fractie C_{18} - C_{40} kunnen vervluchtigingsverliezen optreden, zowel bij het centrifugeren van de eluaten als bij het uitvoeren van de cascadeproef.

Op grond van de resultaten van het ontwikkelingsonderzoek is geconcludeerd dat de uitkomsten van de in dit voorschrift beschreven cascadeproef beslist niet geschikt zijn voor extrapolatie naar tijdsperioden langer dan de duur van de cascadeproef. Eveneens zijn de uitkomsten van de cascadeproef beslist niet geschikt voor extrapolatie naar emissies onder praktijktoepassingen van het onderzochte materiaal.

Op grond van de aangegeven verschillen tussen dit voorschrift enerzijds en NEN 7349 en NVN 7350 anderzijds, is het niet mogelijk om de bepaling van zowel anorganische componenten of PAK, PCB of EOX gelijktijdig met dezelfde proefopstelling uit te voeren.

Bijlage B

(informatief)

Bepaling van de relatieve uitloging in de cascadeproef

Uit de uitgeloopte hoeveelheden van minerale olie C₁₈-C₄₀, zoals berekend in hoofdstuk 9 van dit voorschrift en de oorspronkelijke gehalten in het analysemonster, kan de relatieve uitloging in de cascadeproef worden berekend met de formule:

$$UP_{cas,i} = \frac{U_{cas,i}}{S_0} \times 100 \% \quad (4)$$

waarin:

- $UP_{cas,i}$ is het percentage van de uitgeloopte component in eluatfractie i van de cascadeproef ten opzichte van het oorspronkelijke gehalte in het analysemonster;
- $U_{cas,i}$ is de uitgeloopte hoeveelheid van de component per hoeveelheid analysemonster in mg per kg droge stof, in de eluatfractie i van de cascadeproef;
- S_0 is het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster, in mg per kg droge stof.

Bijlage C

(informatief)

Informatieve verwijzingen en literatuuroverzicht

- | | |
|---------------|---|
| NEN 7300 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monsterneming. Algemene aanwijzingen |
| NEN 7310:1995 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monstervoorbehandeling. Algemene aanwijzingen |
| NVN 7330 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. bepaling van het gehalte van organische componenten. Algemene aanwijzingen |
| NEN 7343 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef |
| NVN 7344 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef (december 1995) |
| NEN 7349 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de cascadeproef |
| NVN 7350 | Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van PAK, PCB en EOX uit poeder- en korrelvormige materialen met de cascadeproef (december 1995) |
| [1] | Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie, Ontwikkelingsonderzoek, RIVM-rapport nr. 771402019, Concept (januari 1996). |
| [2] | Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie, Evaluatierapport, RIVM-rapport nr. 771402020, Concept (januari 1996). |
| [3] | Vershil tussen centrifugeren en filtreren van de eluaten van uitloogproeven voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en polychloorbifenylen (PCB), RIVM-rapport nr. 771402017 (december 1995). |
| [4] | Literatuuronderzoek naar uitloogproeven voor vluchtige organische stoffen, RIVM-rapport nr. 771402009 (oktober 1994). |