

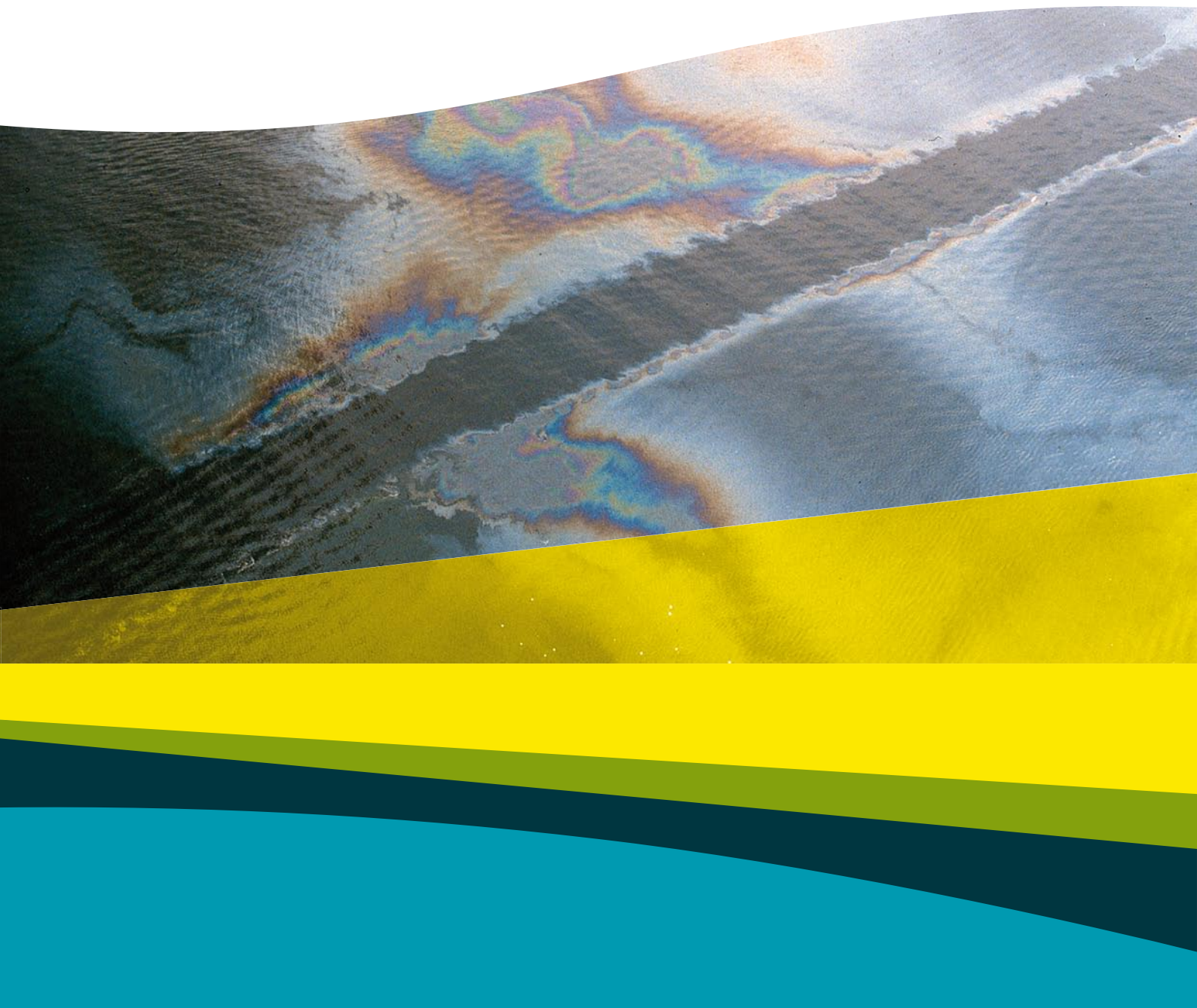


Rijkswaterstaat

Waterbodem geanalyseerd op olie

Nieuw voorgestelde methode
versus oude methode

RWS WD Rapport 2007.001





Rijkswaterstaat

Waterbodem geanalyseerd op olie

Nieuw voorgestelde methode versus oude methode

RWS WD Rapport 2007.001

26 oktober 2007

Colofon

Uitgegeven door:	Rijkswaterstaat
Informatie: Telefoon:	Rijkswaterstaat Waterdienst 0320-298497
Uitgevoerd door:	Margriet Beek – RWS Waterdienst Janny Pijnenburg – RWS Waterdienst Hans Zweers - Alterra
Document:	RWS WD rapport: 2007.001 ISBN: 978-90-369-1422-2
Druk:	Artoos Drukkerijen, Rijswijk

Voorwoord

Eind 2006 heeft het toenmalige RIZA/RIKZ opdracht gegeven aan Alterra om een 40 tal sedimentmonsters te analyseren op minerale olie volgens de huidige methode en nieuwe methode, waarbij de opdeling gemaakt moest worden in verschillende kookpuntfracties en scheiding is gemaakt tussen de alifatische en aromatische fracties. De analyse resultaten zijn beschreven in een Alterra- document van A.J. Zweers en G.H. Aalderink. In onderliggend Waterdienst rapport zijn de analyseresultaten getoetst aan de bestaande NW4 olienorm en aan een nieuw door het RIVM voorgestelde normstelling voor olie. Voor de totstandkoming van dit rapport zijn de auteurs ook dank verschuldigd aan Joop Harmsen (Alterra) en Eric Verbruggen (RIVM) voor hun constructieve bijdrage aan het rapport.

Dit rapport is besproken in de Wetenschappelijke KlankBordGroep INS en opmerkingen uit deze groep zijn in de conclusies en aanbevelingen opgenomen.

Inhoudsopgave

1.	Inleiding	7
2.	Normen voor olie	9
2.1	Huidige normen en voorstellen voor normen in de concept-voorontwerp regeling bodemkwaliteit	9
2.2	Voorstellen voor ecologisch onderbouwde olienormen (RIVM rapport 601501021/2004)	9
3.	Analysemethode	11
4.	Resultaten	13
5.	Discussie en conclusies	23
6.	Literatuur	25

1. Inleiding

In 1997 is de analysemethode voor olie in sediment (infrarood IR) gewijzigd omdat het gebruik van freon, tot dan toe nodig bij de analyse van olie, verboden werd. De resultaten van deze nieuwe GC/FID methode (NEN 5733) bleken niet te sporen met de resultaten uit de oude IR methode. In de 4^e Nota waterhuishouding is de geldende olienorm gehandhaafd en is er geen rekening gehouden met de nieuwe analysemethode. Dit was aanleiding om de norm voor olie beter te onderbouwen.

In 1996 zijn zoute toxiciteitsdata gegenereerd om een ecotoxicologische onderbouwde norm voor olie in sediment af te leiden (Scholten et al, 1997; Lourens et al, 2000). Hypothese van deze studies was dat de lagere kookpuntfracties van olie in grote mate verantwoordelijk zijn voor de toxiciteit en dat dus de normering op basis van de C10-C40 fractie (huidige normering) niet gewenst is. Mede Op basis van toxiciteitgegevens van zoete sedimenten (Rotteveel et al, 2002) zijn nieuwe normen voor minerale olie afgeleid, waarbij aromatische en alifatische deelfracties afzonderlijk worden genormeerd (Verbruggen, 2004).

Doel van dit rapport is om de resultaten van de analyses van een veertigtal zoete en zoute sedimenten op minerale olie m.b.v. de bestaande analysemethode en de analysemethode welke uitgaat van een fractiebenadering te vergelijken. Ook worden de resultaten getoetst aan de huidige normen en voorgestelde normen om een inschatting te maken van de mogelijke consequenties van de nieuwe normstelling.. Dit komt tegemoet aan enkel van de aanbevelingen die zijn beschreven in het Grontmij rapport in opdracht van VROM getiteld: Beoordeling minerale olie (2006).

2. Normen voor olie

2.1 Huidige normen en voorstellen voor normen in de concept-voorontwerp regeling bodemkwaliteit

De huidige normen voor minerale olie zijn gebaseerd op de C10-C40 fractie. De huidige normen uit NW4 zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Huidige normen minerale olie (mg/kg ds).

Streefwaarde	Grenswaarde/ MTR	CTT zoute wateren	Toetsings- waarde	Interventie- waarde
50	1000	1250	3000	5000

In het concept-voorontwerp Regeling bodemkwaliteit, waarin het verspreiden en toepassen met baggerspecie is geregeld worden nieuwe normen voor de bodemkwaliteit weergegeven. De normen zijn nog gebaseerd op de C10-C40 fractie. De voorgestelde normen voor waterbodembodem zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2 Voorgestelde normen (mg/kg ds) voor minerale olie voor waterbodembodem volgens het concept-voorontwerp Regeling bodemkwaliteit.

Achtergrond- waarde	Max waarde verspreiden op aangrenzend perceel	Max waarde verspreiden in zoet oppervlaktewater Max waarde klasse A	Interventiewaarde bodem onder oppervlaktewater Max waarde klasse B	Max waarde verspreiden in zout oppervlaktewater
190	3000	815	5000	1250

2.2 Voorstellen voor ecologisch onderbouwde olienormen (RIVM rapport 601501021/2004)

Op basis van toxiciteitgegevens is een nieuwe norm voor minerale olie afgeleid volgens het theoretische concept voor narcotisch werkende stoffen, dat de hoeveelheid van iedere stof die in een organisme wordt opgenomen in gelijke mate bijdraagt aan het totale effect in het organisme. Doordat de milieuchemische eigenschappen van de verschillende aromatische en alifatische fracties verschillen worden deze fracties in verschillende mate door organismen opgenomen. Daarom wordt van alle fracties¹, alifatische en aromatische, berekend aan welke hoeveelheid het organisme is blootgesteld. Volgens dit concept draagt ieder van de opgenomen componenten dus in dezelfde mate bij aan de toxiciteit (EC10). Er is dan een stofonafhankelijke interne EC10 in mMol/kg lich.gew. Op de interne EC10 waarden is een statistische extrapolatie uitgevoerd om te komen tot een interne MTR en ER (ernstig risiconiveau) niveau.

¹ In het RIVM rapport worden verschillende fractiegroottes beschouwd

Dit MTR of ER interne dosis is stofonafhankelijk en mag niet overschreden worden door de som van de bijdragen van de verschillende fracties alifatische en aromatische componenten. Vervolgens is, vanuit de interne dosis, voor fracties alifatische en aromatische componenten in olie, met behulp van de milieu-chemische eigenschappen van die fracties, een MTR en ER bepaald voor standaardbodem. In tabel 3 staan de voorgestelde normen voor minerale olie weergegeven.

Tabel 3 Afgeleide normen voor minerale olie in standaard bodem en sediment (10% organisch materiaal). Vanwege de additiviteit moet de TU aanpak worden gebruikt.

Component	Range EC	MTR (mg/kg dw)	Max. TU	ER (mg/kg dw)	Max. TU
Alifaten	>5-6	0,55	>1	16	>1
	>6-8	0,54	>1	15	>1
	>8-10	0,49	>1	14	>1
	>10-12	0,91	>1	26	>1
	>12-16	9,9	>1	280	0,29
	>16-21	-	0	-	0
	Aromaten	>5-7 benzeen	1,3	>1	39
>7-8 toluen		1,5	>1	44	>1
>8-10		1,7	>1	49	>1
>10-12		2,0	>1	56	>1
>12-16		2,4	>1	68	>1
>16-21		3,1	>1	88	>1
>21-35		7,0	>1	200	0,49

3. Analysemethode

Ongeveer 20 tot 30 gram veldvochtig sediment werd geëxtraheerd door het met 100 ml aceton gedurende 30 minuten te schudden op een schudmachine (150 rpm). Vervolgens is aan het mengsel 50 ml gedestilleerde petroleum ether (40-60°C) toegevoegd en is het mengsel gedurende 1 uur geschud. Het gehele extract is via een vouwfilter in een scheidtrechter overgebracht en tweemaal gewassen met 250 ml leidingwater om het aceton te scheiden van de petroleumether. Het petroleumetherextract is gedoopt met watervrij natriumsulfaat en met behulp van Kuderna Danish en vervolgens geconcentreerd tot 1 ml. Het geconcentreerde extract is gezuiverd over een florisilkolom (2 gram florisil, 2 g natriumsulfaat). Vervolgens is de kolom geëluëerd met tweemaal 5 ml petroleumether. Het gezuiverde extract is geconcentreerd tot 2 ml.

Het extract is in twee gelijke delen opgesplitst. Het ene deel is op een kolom met 3 gram geactiveerde silica (160°C overnacht) met 1 gram watervrij natriumsulfaat (geconditioneerd met 10 ml dichloormethaan en 10 ml pentaan) gebracht. De kolom is geëluëerd met tweemaal 5 ml pentaan. Deze fractie (alifatenfractie) is geconcentreerd tot 1 ml. Vervolgens is de kolom geëluëerd met 10 ml dichloormethaan. Deze fractie (aromatenfractie) is eveneens geconcentreerd tot 1 ml. Beide fracties en het andere, niet over silica gezuiverde deel zijn geanalyseerd op een gaschromatograaf (Agilent 6890N met een FID en een Cool On-Column injector) uitgerust met een SimDist (Chrompack CP7521, 10 m*0.32 mm id, dfl+Chrompack CP8008 retentioncap methy; deactivated, 2.5m*0.32mm). De chromatogrammen zijn handmatig geïntegreerd en er is onderscheid gemaakt in de fractie >C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C35, C35-<C40, waarbij geïntegreerd is vanaf de top van de piek. De basislijn is horizontaal getrokken vanaf C10 tot C40, met een loodlijn recht omhoog. De chromatogrammen zijn digitaal bewaard, waardoor het mogelijk is in de toekomst ze te herintegreren met een andere indeling.

Naast de olieanalyses zijn van de sedimentmonsters ook het droge stof gehalte en het organisch stofgehalte bepaald. Dit is gebeurd door ongeveer 20 gram sediment te drogen gedurende 1 nacht bij 105 °C. Het organische stof gehalte in deze monsters is vervolgens bepaald door de gedroogde sedimenten te gloeien bij 550 °C gedurende 4 uur.

4. Resultaten

In tabel 4 (zie pagina 14 en 15) zijn de totaal gehalte minerale olie weergegeven van de zoete en zoute waterbodemonsters en de opdeling in de verschillende kookpuntsfracties. In de tabellen zijn eveneens de concentratie en het percentage alifaten en aromaten weergegeven berekend t.o.v. het totaal oliegehalte, waarbij gecorrigeerd is voor de recovery.

De methodiek is getest door de recovery te bepalen in een aantal verschillende mengsels. De recovery van de florisil-kolom is vastgesteld met de RIVM-standaard, die als externe standaard gebruikt is voor de bepaling van het gehalte minerale olie in de monsters, uitgevoerd volgens de procedure beschreven in NEN document 2006-176. Deze is vastgesteld op 95%. Wordt het gezuiverde extract over een silica-kolom geleid, dan wordt in de alifatenfractie 53% teruggevonden, en 20% in de aromatenfractie. Van een ruwe olie mengsel wordt resp. 39% en 31% teruggevonden. Van de ruwe olie wordt resp. 52% en 20% teruggevonden van het oorspronkelijke gehalte, wanneer de zuivering wordt gedaan over silica in een met een kwartsfrit uitgeruste trechter met 20 ml pentaan en 20 ml dichloormethaan. Hierdoor is de weglengte korter en dus ook de verblijftijd. Wanneer een alkanenmengsel wordt gezuiverd volgens de NEN procedure wordt in de alifatenfractie 47% teruggevonden, en zijn in de aromatenfractie geen componenten waarneembaar. Voor een PAK-mengsel geldt dat 52% van de componenten wordt teruggevonden in de aromatenfractie en zijn in de alifatenfractie geen componenten waarneembaar. Zie hieronder in tabel 5 een overzicht van de recovery's van de analysegang

Tabel 5 Recovery totaal C10-C40 fractie (florisil kolom) en aromatische en alifatische fracties (silicagel kolom)

monster	Florisil kolom	Silicakolom alifaten	Silicakolom aromaten
RIVM standaard	95%	53%	20%
Ruwe olie	?	39%	31%
Aangepaste silicakolom (met kwartsfrit)	?	52%	20%
alkanenmengsel		47%	%
PAK mengsel		0%	52%

Tabel 4 Gehalte minerale olie in zout sediment.

Monster-code	ds	Os	Totaal						Alifaten ¹						Aromaten ¹								
			C10		C12		C16		C10		C12		C16		C10		C12		C16				
			%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds			
1	62	12	376	1	2	21	21	60	15	88	331	1	3	21	59	15	12	45	2	2	21	43	32
2	56	11	416	1	2	20	20	62	15	90	374	1	3	20	61	15	10	42	2	5	20	45	28
3	66	15	419	1	1	18	64	15	91	381	1	3	18	63	15	9	38	3	5	17	47	28	
4	63	14	1193	1	5	19	62	14	94	1121	1	4	19	62	14	6	72	2	5	19	49	25	
5	25	3	257	1	3	21	60	15	88	226	1	4	21	59	15	12	31	3	6	16	44	31	
6	56	12	356	1	2	21	61	15	91	324	1	3	20	60	15	9	32	3	7	19	45	27	
7	53	9	1352	1	5	18	60	17	91	1230	1	4	18	60	17	9	122	2	3	15	56	25	
8	51	8	902	1	4	18	62	15	93	839	1	3	18	62	15	7	63	3	6	17	45	30	
9	54	11	1099	1	5	18	60	16	91	1000	1	4	18	61	16	9	99	3	6	18	47	27	
10	37	6	510	1	3	20	60	16	92	469	1	3	20	60	16	8	41	4	7	18	43	29	
11	64	17	1620	2	8	17	58	15	92	1490	1	5	18	61	15	8	130	3	6	20	48	23	
11B	64	13	1536	2	7	17	59	15	95	1459	1	5	17	61	15	5	77	3	6	21	46	25	
12	66	14	2570	2	10	19	56	12	98	2519	1	6	21	59	13	2	51	2	6	25	45	22	
12B	66	14	2521	1	10	20	56	13	97	2445	1	6	21	59	14	3	76	1	5	28	46	19	
13	36	5	1369	1	6	18	61	15	96	1314	1	4	18	62	16	4	55	2	5	20	49	23	
13B	35	5	1378	1	5	18	60	15	96	1323	1	4	18	61	16	4	55	1	4	19	51	25	
14	62	12	1208	1	4	16	63	16	95	1148	1	3	16	64	16	5	60	1	4	18	51	26	
15	62	12	1174	1	4	17	62	16	96	1127	1	3	17	63	16	4	47	2	4	19	52	23	
16	15	1	292	2	1	18	60	19	99	289	1	2	18	61	19	1	3	2	5	18	50	25	
17	30	4	561	1	2	17	61	19	98	550	1	2	17	61	19	2	11	3	4	16	52	25	

¹ Gecorrigeerd voor recovery

Monster- code	ds		Os		Totaal				Alifaten ¹				Aromaten ¹									
	%	%	%	%	C10	C12	C16	C21	C35	C40	C10	C12	C16	C21	C35	C40	C10	C12	C16	C21	C35	C40
	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
18	72	16	956	1	3	19	59	18	99	946	0	5	19	58	17	1	10	1	3	16	56	24
19	74	17	884	1	3	17	62	17	97	857	3	4	16	60	16	3	27	2	4	16	55	23
20	82	28	1276	1	2	15	66	16	96	1225	0	1	15	67	17	4	51	2	3	16	59	21
21	81	27	1303	1	2	15	65	17	97	1264	0	2	15	66	17	3	39	1	3	16	59	20
22	49	7	5939	1	8	17	60	14	91	5404	0	4	18	63	15	9	535	0	3	23	61	13
22B	45	6	3935	1	6	17	63	14	94	3699	0	4	17	64	15	6	236	0	4	21	60	15
23	34	5	2877	1	7	17	61	15	94	2704	0	4	17	63	15	6	173	1	4	22	58	15
24	54	8	3832	1	9	21	56	13	93	3564	0	6	22	58	13	7	268	0	5	29	54	12
24B	54	9	4236	1	10	22	59	9	90	3812	0	6	23	61	9	10	424	0	5	30	54	11
25	71	14	450	1	1	17	64	17	96	432	1	2	17	64	17	4	18	2	4	19	53	22
26	70	11	1354	1	2	15	65	17	98	1327	0	1	15	66	17	2	27	2	4	18	56	21
26B	69	11	1309	1	2	15	65	17	97	1270	0	2	15	66	17	3	39	2	4	18	57	18
27	57	8	1377	1	3	15	64	17	95	1308	0	2	16	65	17	5	69	1	2	17	63	17
28	57	9	1393	1	3	15	65	17	96	1337	0	2	15	65	17	4	56	1	4	18	59	17
29	54	8	1222	1	2	16	65	16	96	1173	0	2	16	66	16	4	49	1	3	17	60	20
30	54	8	2175	1	4	16	63	16	91	1979	0	3	16	64	16	9	196	1	3	19	62	16
31	44	8	6743	1	13	20	53	13	87	5866	1	7	21	57	14	13	877	0	5	25	57	12
32	39	7	6378	1	12	18	56	14	89	5676	0	5	19	60	15	11	702	0	4	23	60	13
33	33	4	1005	1	3	15	65	16	96	965	1	2	15	65	17	4	40	2	4	18	57	19
34	38	7	6664	1	10	19	57	13	88	5864	0	6	20	60	14	12	800	0	4	23	60	12

¹ Gecorrigeerd voor recovery

Opvallend zijn de hoge gehalten aan laagkokende olie componenten in de monsters met hoge oliegehalten (monsters 11, 12, 24, 24B, 31, 32 en 34). Dit valt op voor de niet gescheiden monsters en voor de alifatische fractie.. Voor de aromatische fractie is het minder uitgesproken. (margriet, aromaten verdampen toch juist eerder?) Het zou hier om verse olieverontreiniging kunnen gaan. Het percentage alifaten is vele malen groter dan het percentage aromaten.

In tabel 6 staat de toetsing van het totaal gehalte (c10-c40) aan de huidige normen voor olie. In het grijs zijn de gehalten weergegeven die respectievelijk niet het MTR of Interventiewaarde overschrijden. Voor zoute sedimenten blijkt dat alle monsters onder de interventiewaarde liggen en 9 monsters onder het MTR. Verder zijn de overschrijdingsfactoren boven het MTR laag (rond een factor 2).

.....
Tabel 6 Toetsing van het totaal gehalte olie aan de huidige normen voor zout.

Monstercode	Streefwaarde	MTR	CTT*	Interventiewaarde
1	7,52	0,38	0,30	0,08
2	8,32	0,42	0,33	0,08
3	8,38	0,42	0,34	0,08
4	23,86	1,19	0,95	0,24
5	5,14	0,26	0,21	0,05
6	7,12	0,36	0,28	0,07
7	27,04	1,35	1,08	0,27
8	18,04	0,90	0,72	0,18
9	21,98	1,10	0,88	0,22
10	10,20	0,51	0,41	0,10
11	32,40	1,62	1,30	0,32
11B	30,72	1,54	1,23	0,31
12	51,40	2,57	2,06	0,51
12B	50,42	2,52	2,02	0,50
13	27,38	1,37	1,10	0,27
13B	27,56	1,38	1,10	0,28
14	24,16	1,21	0,97	0,24
15	23,48	1,17	0,94	0,23
16	5,84	0,29	0,23	0,06
17	11,22	0,56	0,45	0,11

* Voorgestelde maximale waarde verspreiden in zout is gelijk aan CTT

In tabel 7 en 8 staat de toetsing van de alifatische en aromatische fracties volgens de TU benadering aan het MTR en ER voor zoute sedimenten. Uit tabel 7 blijkt dat zowel voor de aromaten en alifaten alle monsters, op één na, het MTR overschrijden. Dit gaat gepaard met hoge overschrijdingsfactoren (tot een factor 40). Uit tabel 8 blijkt dat op twee na, alle monsters onder het ER liggen. Dit ligt redelijk in dezelfde orde als voor de toetsing aan de interventiewaarde.

Tabel 7 Toetsing van de alifaten en aromaten aan het MTR - zout.

Monstercode	Alifaten			Aromaten				
	C10-C12	C12-C16	TU	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C35	TU
1	3,64	1,00	4,64	0,45	0,38	3,05	2,76	6,64
2	4,11	1,13	5,24	0,42	0,88	2,71	2,70	6,70
3	4,19	1,15	5,34	0,57	0,79	2,08	2,55	6,00
4	12,32	4,53	16,85	0,72	1,50	4,41	5,04	11,67
5	2,48	0,91	3,40	0,47	0,78	1,60	1,95	4,79
6	3,56	0,98	4,54	0,48	0,93	1,96	2,06	5,43
7	13,52	4,97	18,49	1,22	1,53	5,90	9,76	18,41
8	9,22	2,54	11,76	0,95	1,58	3,45	4,05	10,02
9	10,99	4,04	15,03	1,49	2,48	5,75	6,65	16,36
10	5,15	1,42	6,58	0,82	1,20	2,38	2,52	6,92
11	16,37	7,53	23,90	1,95	3,25	8,39	8,91	22,50
11B	16,03	7,37	23,40	1,16	1,93	5,22	5,06	13,36
12	27,68	15,27	42,95	0,51	1,28	4,11	3,28	9,18
12B	26,87	14,82	41,69	0,38	1,58	6,86	4,99	13,82
13	14,44	5,31	19,75	0,55	1,15	3,55	3,85	9,09
13B	14,54	5,35	19,88	0,28	0,92	3,37	4,01	8,57
14	12,62	3,48	16,09	0,30	1,00	3,48	4,37	9,16
15	12,38	3,42	15,80	0,47	0,78	2,88	3,49	7,63
16	3,18	0,58	3,76	0,03	0,06	0,17	0,21	0,48
17	6,04	1,11	7,16	0,17	0,18	0,57	0,82	1,73

Tabel 8 Toetsing van de alifaten en aromaten aan het ER - zout.

Monstercode	Alifaten			Aromaten				
	C10-C12	C12-C16	TU	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C35	TU
1	0,13	0,04	0,16	0,02	0,01	0,11	0,10	0,23
2	0,14	0,04	0,18	0,02	0,03	0,10	0,09	0,24
3	0,15	0,04	0,19	0,02	0,03	0,07	0,09	0,21
4	0,43	0,16	0,59	0,03	0,05	0,16	0,18	0,41
5	0,09	0,03	0,12	0,02	0,03	0,06	0,07	0,17
6	0,12	0,03	0,16	0,02	0,03	0,07	0,07	0,19
7	0,47	0,18	0,65	0,04	0,05	0,21	0,34	0,65
8	0,32	0,09	0,41	0,03	0,06	0,12	0,14	0,35
9	0,38	0,14	0,53	0,05	0,09	0,20	0,23	0,58
10	0,18	0,05	0,23	0,03	0,04	0,08	0,09	0,24
11	0,57	0,27	0,84	0,07	0,11	0,30	0,31	0,79
11B	0,56	0,26	0,82	0,04	0,07	0,18	0,18	0,47
12	0,97	0,54	1,51	0,02	0,05	0,14	0,11	0,32
12B	0,94	0,52	1,46	0,01	0,06	0,24	0,17	0,49
13	0,51	0,19	0,69	0,02	0,04	0,13	0,13	0,32
13B	0,51	0,19	0,70	0,01	0,03	0,12	0,14	0,30
14	0,44	0,12	0,56	0,01	0,04	0,12	0,15	0,32
15	0,43	0,12	0,55	0,02	0,03	0,10	0,12	0,27
16	0,11	0,02	0,13	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
17	0,21	0,04	0,25	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06

In tabel 9 staat de toetsing van het totale gehalte olie aan de huidige normen voor zoet. Uit tabel 9 blijkt dat voor zoet 7 monsters beneden het MTR liggen, en dat de overschrijdingsfactoren iets hoger zijn als voor zout, tot een factor 6. Voor toetsing aan de interventiewaarde blijkt dat 16 monsters beneden de interventiewaarde liggen. Overschrijdingsfactoren boven de interventiewaarde zijn laag, minder dan een factor 2.

.....
Tabel 9 Toetsing van het totaal gehalte olie aan de huidige normen voor zoet.

Monster code	Streef-Waarde	MTR	Toetsings-waarde	Interventie-waarde	Achtergrond-waarde	Max waarde verspreiden op aangrenzend perceel	Max waarde verspreiden in zoet opp water
18	19,12	0,96	0,32	0,19	5,03	0,32	1,17
19	17,68	0,88	0,29	0,18	4,65	0,29	1,08
20	25,52	1,28	0,43	0,26	6,72	0,43	1,57
21	26,06	1,30	0,43	0,26	6,86	0,43	1,60
22	118,78	5,94	1,98	1,19	31,26	1,98	7,29
22B	78,70	3,94	1,31	0,79	20,71	1,31	4,83
23	57,54	2,88	0,96	0,58	15,14	0,96	3,53
24	76,64	3,83	1,28	0,77	20,17	1,28	4,70
24B	84,72	4,24	1,41	0,85	22,29	1,41	5,20
25	9,00	0,45	0,15	0,09	2,37	0,15	0,55
26	27,08	1,35	0,45	0,27	7,13	0,45	1,66
26B	26,18	1,31	0,44	0,26	6,89	0,44	1,61
27	27,54	1,38	0,46	0,28	7,25	0,46	1,69
28	27,86	1,39	0,46	0,28	7,33	0,46	1,71
29	24,44	1,22	0,41	0,24	6,43	0,41	1,50
30	43,50	2,18	0,73	0,44	11,45	0,73	2,67
31	134,86	6,74	2,25	1,35	35,49	2,25	8,27
32	127,56	6,38	2,13	1,28	33,57	2,13	7,83
33	20,10	1,01	0,34	0,20	5,29	0,34	1,23
34	133,28	6,66	2,22	1,33	35,07	2,22	8,18

In tabel 10 en 11 staat de toetsing van de alifatische en aromatische fracties volgens de TU benadering aan het MTR en ER voor zoete sedimenten. Uit tabel 10 blijkt dat alle gemeten gehalten voor zoete sedimenten het MTR overschrijden met hoge overschrijdingsfactoren, tot een factor 200. Uit tabel 11 blijkt dat 10 monsters beneden het ER liggen. Daar waar het ER overschreden wordt zijn de overschrijdingsfactoren kleiner dan 10. Dit lijkt iets strenger uit te komen dan toetsing aan de interventiewaarden.

Tabel 10 Toetsing van de alifaten en aromaten aan het MTR – zoet.

Monstercode	Alifaten			Aromaten				
	C10-C12	C12-C16	TU	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C35	TU
18	0,00	4,78	4,78	0,05	0,67	0,52	0,80	2,03
19	28,25	3,46	31,72	0,27	1,80	1,39	2,12	5,58
20	0,00	1,24	1,24	0,51	3,40	2,63	4,30	10,84
21	0,00	2,55	2,55	0,20	2,60	2,01	3,29	8,10
22	0,00	21,83	21,83	0,00	51,27	39,69	46,62	137,59
22B	0,00	14,95	14,95	0,00	20,65	15,99	20,23	56,87
23	0,00	10,93	10,93	0,87	15,86	12,28	14,33	43,34
24	0,00	21,60	21,60	0,00	32,38	25,07	20,67	78,13
24B	0,00	23,10	23,10	0,00	53,00	41,03	32,71	126,74
25	4,75	0,87	5,62	0,18	1,43	1,10	1,36	4,07
26	0,00	1,34	1,34	0,27	2,03	1,57	2,16	6,02
26B	0,00	2,57	2,57	0,39	2,93	2,26	3,18	8,76
27	0,00	2,64	2,64	0,35	4,89	3,78	6,21	15,23
28	0,00	2,70	2,70	0,28	4,20	3,25	4,72	12,45
29	0,00	2,37	2,37	0,25	3,47	2,69	4,20	10,60
30	0,00	6,00	6,00	0,98	15,52	12,01	17,36	45,87
31	64,46	41,48	105,94	0,00	91,35	70,73	71,41	233,49
32	0,00	28,67	28,67	0,00	67,28	52,08	60,17	179,53
33	10,60	1,95	12,55	0,40	3,00	2,32	3,26	8,98
34	0,00	35,54	35,54	0,00	76,67	59,35	68,57	204,59

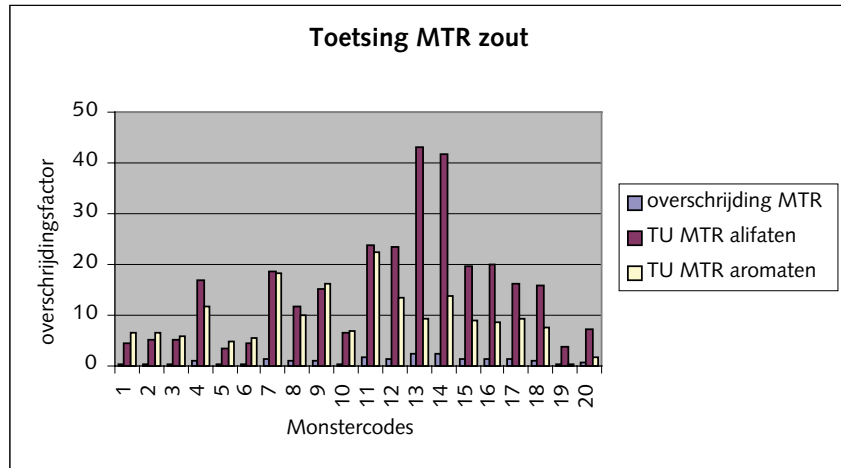
Tabel 11 Toetsing van de alifaten en aromaten aan het ER - zoet.

Monstercode	Alifaten			Aromaten				
	C10-C12	C12-C16	TU	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C35	TU
18	0,00	0,17	0,17	0,00	0,02	0,02	0,03	0,07
19	0,99	0,12	1,11	0,01	0,06	0,05	0,07	0,20
20	0,00	0,04	0,04	0,02	0,12	0,09	0,15	0,38
21	0,00	0,09	0,09	0,01	0,09	0,07	0,12	0,28
22	0,00	0,77	0,77	0,00	1,81	1,40	1,63	4,84
22B	0,00	0,53	0,53	0,00	0,73	0,56	0,71	2,00
23	0,00	0,39	0,39	0,03	0,56	0,43	0,50	1,52
24	0,00	0,76	0,76	0,00	1,14	0,88	0,72	2,75
24B	0,00	0,82	0,82	0,00	1,87	1,45	1,14	4,46
25	0,17	0,03	0,20	0,01	0,05	0,04	0,05	0,14
26	0,00	0,05	0,05	0,01	0,07	0,06	0,08	0,21
26B	0,00	0,09	0,09	0,01	0,10	0,08	0,11	0,31
27	0,00	0,09	0,09	0,01	0,17	0,13	0,22	0,54
28	0,00	0,10	0,10	0,01	0,15	0,11	0,17	0,44
29	0,00	0,08	0,08	0,01	0,12	0,09	0,15	0,37
30	0,00	0,21	0,21	0,04	0,55	0,42	0,61	1,61
31	2,26	1,47	3,72	0,00	3,22	2,49	2,50	8,22
32	0,00	1,01	1,01	0,00	2,37	1,83	2,11	6,32
33	0,37	0,07	0,44	0,01	0,11	0,08	0,11	0,32
34	0,00	1,26	1,26	0,00	2,71	2,09	2,40	7,20

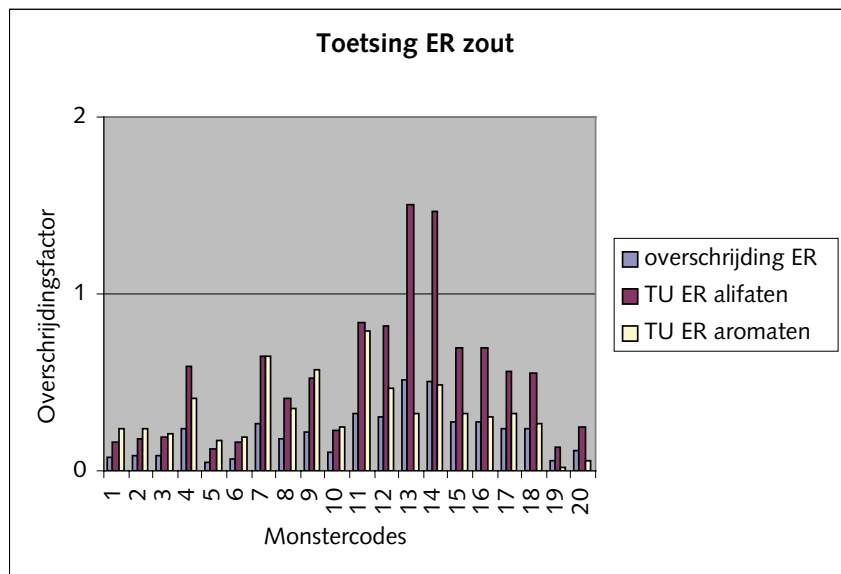
In figuur 1 A-D staat de toetsing voor zout en zoet aan MTR en ER grafisch weergegeven. Bovenstaande resultaten worden hier nog eens grafisch weergegeven.

Figuur 1A

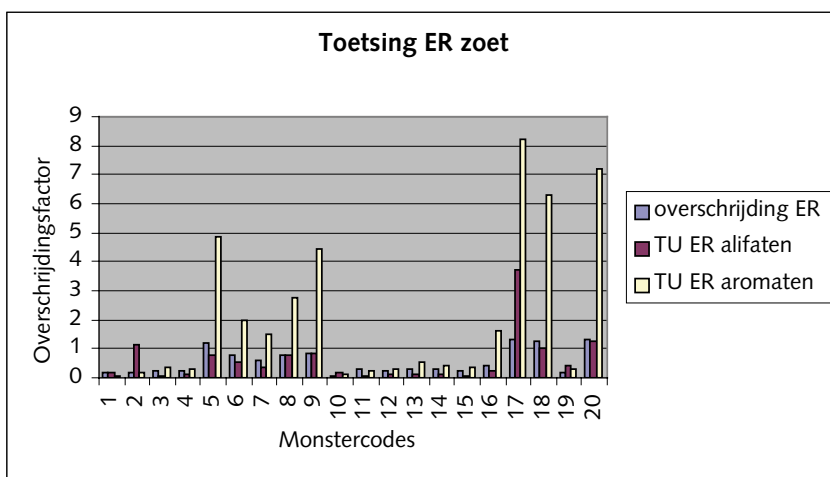
.....
Figuur 1A-D. Weergave van de toetsing van de oliegehaltes voor zout en zoet sediment aan MTR en ER.



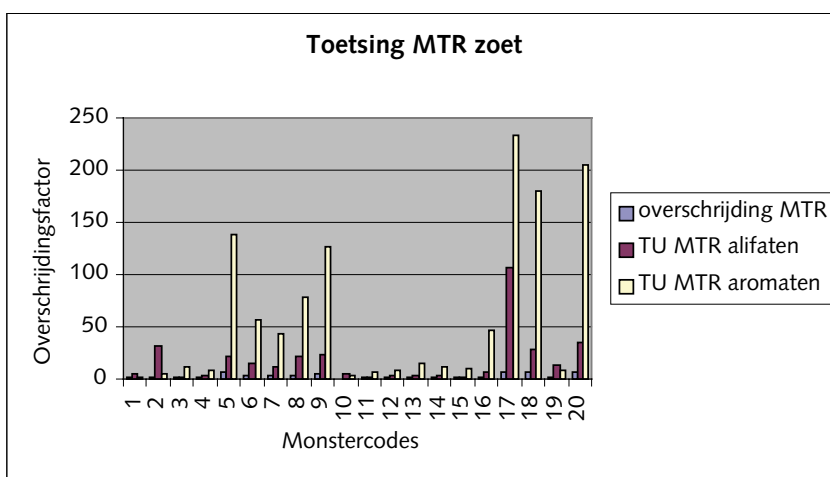
Figuur 1B



Figuur 1C



Figuur 1D



Rangorde van de monsters

Als gekeken wordt naar de rangorde van de monsters op MTR niveau, staan de resultaten weergegeven in Tabel 12.

.....
Tabel 12 Rangorde van de 10 meest vervuilde monsters voor zout en zoet op basis van MTR-niveau.

Zoute monsters		Zoete monsters	
Huidige MTR	MTR fracties	Huidige MTR	MTR fracties
12	12B	31	31
12B	12	34	34
11	11	32	32
11B	7	22	22
13B	11B	24B	24B
13	9	22B	24
7	13	24	22B
14	4	23	23
4	13B	30	30
15	14	28	19

Uit tabel 12 blijkt dat er voor de zoete en zoute monsters slechts kleine wijzigingen in de rangorde plaatsvindt. De top tien van de meest vervuilde monsters blijven nagenoeg dezelfde.

5. Discussie en conclusies

Algemeen

- Algemeen kan gesteld worden dat het wijzigen van de olienormen naar een fractiebenadering van ecotoxicologisch oogpunt een aanzienlijke verbetering is ten opzichte van de huidige, niet ecotoxicologisch onderbouwde normen.
- Echter uit de resultaten blijkt dat er nog wel wat haken en ogen aanzitten voordat de normen geïmplementeerd kunnen worden:

Methode

- Uit de duplo bepalingen van een zestal monsters blijkt dat de reproduceerbaarheid van de analyse hoog is.
- De kosten van de analyses nemen niet substantieel toe.
- De gerapporteerde percentages zijn dermate grof dat een beoordeling van de toxiciteit niet mogelijk lijkt. Dit is zeker het geval voor de alifaten waar de MTR van de C10-C12 fractie 10 keer gevoeliger ligt als de fractie C12-C16. (0,91 tov 9). De manier van rapporteren waarbij analyseresultaten van hele en heel lage percentages worden gerapporteerd terwijl deze 2 fracties ook het gehele risico voor de alifaten aangeven zal nader beschouwd moeten worden (ook in het licht van het feit dat op de top van pieken is begonnen om de fracties te integreren). Bij de aromaten is de toxiciteit van de fracties C10/12 resp C12/16 en C16/21 minder verschillend (resp. 2,0; 2,4 en 3,1)
- Gezien de vooral zeer kleine fracties alifaten, die de toxiciteit uitmaken is nadere beschouwing van de integratiemethodiek en de recovery over de verschillende fracties noodzakelijk

Resultaten

- De voorgestelde MTR voor olie voor de alifatische en aromatische fractie zijn velen malen strenger dan de huidige MTR voor olie. Reden hiervoor is dat de huidige MTR gebaseerd is op meetgehalten in het milieu, en niet toxicologisch is onderbouwd.
- Het voorgestelde ER voor de alifatische en aromatische fractie ligt redelijk in dezelfde orde grootte met de huidige interventiewaarde.
- Daar waar tussen de huidige MTR en interventiewaarde voor olie een factor 5 zit, ligt er tussen het voorgestelde MTR en ER voor de fractiebenadering een factor 30. Dit verklaard natuurlijk voor een groot deel dat er minder grote verschillen zijn tussen de toetsing van de interventiewaarde en de nieuw voorgestelde nieuwe ER waarden.

-
- De rangorde van de meest vervuilde monsters voor zoet en zout verschillen niet wezenlijk met de nieuwe fractiebenadering ten opzichte van de huidige normen.

Conclusies

- De analysemethode is nog niet geschikt voor de vereiste nauwkeurigheid.
- Vanwege de gevolgen die de toetsing heeft voor de uitvoering is nadere beschouwing van de normafleiding nodig, met name op MTR niveau.

Aanbevelingen

Zowel aan de analysekant als aan de normstellingkant is nader onderzoek nodig. Mogelijke verbetering is te verwachten van:

Analyse van olie:

- Verbetering van bestaande methode. Volgens deskundigen is er wel enige verbetering te verwachten, maar zal de gewenste nauwkeurigheid van vooral het meten van een kleine fractie alifaten (C10-C12) moeilijk bereikt kunnen worden. Mogelijke oplossing is individuele stoffen uit deze en andere belangrijke fracties te gaan meten.
- Een purge and trap methode zou tot verbetering zou kunnen leiden.
- Voorstel kan zijn om mogelijke indicator verbindingen te identificeren en te meten.

Normstellingskant:

- De normafleiding zou principieel veranderd kunnen worden door de toxiciteit van mogelijke indicator verbindingen te normeren.
- Er kan onderzoek gedaan worden om de toxiciteit van de meest toxische fracties alifaten en aromaten beter te bepalen.
- Studies kunnen opgezet worden om de toxiciteit van de deelfracties te bevestigen. Gedacht is aan bepalen van effecten met bioassay's; TIE; SPME of ander methoden van passive sampling.
- Er zal onderzoek gedaan moeten worden naar de natuurlijke achtergrondgehalten aan minerale olie in baggerspecie. Hierover is weinig bekend maar kan van invloed zijn op het risico van van deze stoffen.

6. Literatuur

Grontmij, 2006.

Beoordeling minerale olie. Grontmij rapport in opdracht van VROM.

Lourens, J.M., L.R.M. de Poorter, J.W. Dulfer & M. Ferdinandy, 2000.

Effecten van minerale olie op zoute sedimenten. RIKZ-rapport 2000.035/RIZA rapport 2000.029.

Rotteveel, S., M.A.A.J. Kamps, J.L. Maas & M.A. Beek, 2002.

De toxiciteit van minerale olie in zoete sedimenten. RIZA werkdokument 2002.136X.

Scholten, M.C.Th., S. Huwer, E.M. Foekema, H.P. van Dokkum, C.C. Karman & R.J.B. Peters, 1997.

Pilot study on the dose-effect responses of petroleum hydrocarbons in sediments (SLURP*olie). TNO-report R97/420.

Verbruggen, E.M.J., 2004.

Environmental risk limits for mineral oil (Total Petroleum Hydrocarbons). RIVM report 601501021.

Zweers, A.J. & G.H. Aalderink, 2007

Bepaling van het gehalte aan minerale olie en minerale oliefracties in zoet- en zoutwater sedimenten. In concept.

Rijkswaterstaat is de uitvoeringsorganisatie van het ministerie van Verkeer en Waterstaat die zorgt dat verkeer en water op de nationale netwerken kunnen stromen en die werkt aan droge voeten en voldoende en schoon water. www.rijkswaterstaat.nl

