

**ACHTERGRONDDOCUMENT
BIJ DE AFLEIDING VAN
BODEMSANERINGSNORMEN
VOOR MINERALE OLIE**

Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Achtergronddocument bij de afleiding van bodemsaneringsnormen voor minerale olie

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Henny De Baets, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

4. *Wettelijk depot nummer*

D/2007/5024/53

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Publicatiereeks*

Achtergronddocument bodemsanering

7. *Datum publicatie*

Juni 2007

8. *Trefwoorden*

Minerale olie - bodemsaneringsnormen - toetsingswaarden - humane risico-evaluatie

9. *Samenvatting*

Dit document beschrijft de afleiding van toetsingswaarden en bodemsaneringsnormen voor minerale olie in bodem en grondwater. Het rapport bevat wetenschappelijke achtergrondinformatie over de fysico-chemie en toxicologie van petroleumkoolwaterstoffen. De bronnen van minerale olie verontreinigingen en het gedrag van petroleumkoolwaterstoffen in de bodem zijn beschreven, en er wordt een overzicht gegeven van de relevante wetgeving en achtergrondblootstelling. Het document geeft de onderbouwing van de methodiek voor humane risico-evaluatie van bodemverontreiniging met minerale olie.

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (J. Nouwen, C. Cornelis, I. Olivier, J. Provoost) (auteurs)
Vlaams Economisch Verbond (Dirk Loontjens, Marc Mertens)
Vereniging Erkende Bodemsaneringsdeskundigen (Werner Staes, Karen Van Geert)
OVAM (Griet Van Gestel, Raf Engels)

11. *Contactperso(n)en*

Griet Van Gestel, Annelies Van Gucht

12. *Andere titels over dit onderwerp*

Basisinformatie voor risico-evaluaties
Humane risico-evaluatie voor minerale olie
Karakterisatie van minerale olie

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kan u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

Inhoudsopgave

1	SAMENVATTING	6
1.1	SITUERING	6
1.2	AANPAK	6
1.3	ACHTERGRONDWAARDEN	7
1.3.1	<i>Bodem</i>	7
1.3.2	<i>Grondwater</i>	8
1.4	BODEMSANERINGSNORMEN.....	9
1.4.1	<i>Blokken</i>	9
1.4.2	<i>Volledige petroleumproducten</i>	9
1.5	GRONDWATERSANERINGSNORMEN	10
1.5.1	<i>Blokken</i>	10
1.5.2	<i>Volledige petroleumproducten</i>	11
2	INLEIDING	12
3	ONDERBOUWING VAN HET NORMENSTELSEL	14
3.1	ALGEMENE PRINCIPES	14
3.2	TOXICOLOGISCHE GEGEVENS GEBRUIKT BIJ DE BEREKENING VAN BODEMSANERINGSNORMEN	14
3.3	AFLEIDING VAN DE BODEMSANERINGSNORMEN VOOR DE BODEM	17
3.3.1	<i>Modellering van de blootstelling</i>	17
3.3.2	<i>Berekening van de normen uit de concentraties en de blootstelling</i>	18
3.3.3	<i>Bestemmingstypes</i>	20
3.3.4	<i>Invloed van het bodemtype op de bodemsaneringsnorm bij organische verbindingen</i>	21
3.4	AFLEIDING VAN DE BODEMSANERINGSNORMEN VOOR HET GRONDWATER	22
4	OVERZICHT VLAAMSE MILIEUWETGEVING EN INTERNATIONALE AFSPRAKEN.....	24
4.1	OPPERVLAKTEWATER.....	24
4.2	BODEM EN GRONDWATER.....	24
4.3	AFVALSTOFFEN	25
4.4	LUCHT	27
4.5	DRINKWATER	28
4.6	INTERNATIONALE AFSPRAKEN EN AANBEVELINGEN	28
5	BRONNEN VAN PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN.....	30
6	CHEMIE VAN PETROLEUMPRODUCTEN	32
6.1	ALGEMEEN	32
6.2	SAMENSTELLING VAN DE PETROLEUMDERIVATEN.....	34
6.3	IMPACT VAN VERWERING OP DE SAMENSTELLING	37
7	FYSICOCHEMISCHE EIGENSCHAPPEN	39
8	GEDRAG VAN PETROLEUMDERIVATEN IN DE BODEM.....	60

9	FYTOTOXICITEIT EN PLANTOPNAME	66
10	RISICO-ANALYSE - OVERZICHT VAN DE VERSCHILLENDE METHODES	69
10.1	DE INDICATORMETHODE.....	69
10.1.1	<i>Magee et al.</i>	70
10.1.2	<i>Nijhof & Theelen</i>	71
10.1.3	<i>ASTM (RBCA)</i>	72
10.2	DE SURROGAATMETHODE.....	73
10.2.1	<i>Bodemsaneringsrichtwaarden US-EPA</i>	74
10.3	DE INDICATOR-BLOKMETHODE.....	74
10.3.1	<i>Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP)</i>	75
10.3.2	<i>De Total Petroleum Hydrocarbon Working Group (TPHCWG)</i>	78
10.3.3	<i>Recente ontwikkelingen van de TPHCWG-methode</i>	84
10.3.4	<i>'The hydrocarbon block method' (CONCAWE, 1996)</i>	87
11	ADDITIVITEIT VAN EFFECTEN	89
11.1	DE INDICATOR- EN SURROGAATMETHODE.....	89
11.2	DE INDICATOR-BLOKMETHODE.....	89
11.3	DE 'HYDROCARBON BLOCK METHOD'.....	90
12	TOXICOLOGIE	92
12.1	SURROGAATMETHODE (US EPA).....	92
12.2	DE INDICATOR-BLOK METHODE.....	95
12.2.1	<i>Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP)</i>	95
12.2.2	<i>Total Petroleum Hydrocarbon Working Group</i>	100
12.2.3	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)</i>	105
12.2.4	<i>Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)</i>	110
12.2.5	<i>Het Washington State Department of Ecology</i>	112
12.2.6	<i>'The hydrocarbon block method' (CONCAWE, 1996)</i>	114
13	ACHTERGRONDWAARDEN EN BLOOTSTELLING	115
13.1	LUCHT	115
13.2	ORALE EN INHALATOIRE BLOOTSTELLING	117
14	UITWERKEN VAN EEN METHODE VOOR NORMERING VAN PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN	119
14.1	ACHTERGRONDWAARDEN	122
14.1.1	<i>Bodem</i>	123
14.1.2	<i>Grondwater</i>	123
14.2	BODEMSANERINGSNORMEN.....	124
14.2.1	<i>Bodemsaneringsnormen voor individuele blokken</i>	124
14.2.2	<i>Invloed van het gehalte organisch materiaal op de normen</i>	132
14.2.3	<i>Aandeel van de belangrijkste blootstellingswegen</i>	134
14.2.4	<i>Bodemsaneringsnormen voor volledige producten</i>	136
14.3	GRONDWATERSANERINGNORMEN	140
14.3.1	<i>Grondwatersaneringsnormen voor individuele TPH-blokken</i>	140
14.3.2	<i>Grondwatersaneringsnormen voor volledige producten</i>	141
15	ANALYSEMETHODEN.....	145
15.1	DE TPHCWG-ANALYSEMETHODE	145
15.2	DE MADEP-ANALYTISCHE BENADERING.....	146
15.3	VITO-METHODE	146
15.4	NOBIS-METHODE	147

16	REFERENTIES	149
-----------	--------------------------	------------

BIJLAGEN	154
-----------------------	------------

BIJLAGE 1: LIJST VAN AFKORTINGEN EN SYMBOLEN	155
BIJLAGE 2: METHODE VOOR DE BEPALING VAN DE OUDERDOM VAN DIESELVERONTREINIGINGEN IN DE BODEM	158
BIJLAGE 3: OVERZICHT VAN DE GEBRUIKTE GEGEVENS IN DE BLOOTSTELLINGSBEREKENINGEN	160

Figuren

FIGUUR 1: CLASSIFICATIE VAN PETROLEUMPRODUCTEN.....	33
FIGUUR 2: UITLOOGFACTOR IN FUNCTIE VAN HET EQUIVALENT KOOLSTOFGETAL EC	64
FIGUUR 3: VERVLUCHTIGINGSFACTOR IN FUNCTIE VAN HET EQUIVALENT KOOLSTOFGETAL EC	65
FIGUUR 4: INVLOED VAN HET ORGANISCH MATERIAAL OP DE VOORGESTELDE BODEMSANERINGSNORM	133

Tabellen

TABEL 1: INDICATIEVE ACHTERGRONDWAARDEN (MG/KG DS) VOOR INDIVIDUELE TPH- BLOKKEN IN BODEM.....	8
TABEL 2: INDICATIEVE ACHTERGRONDWAARDEN ($\mu\text{G/L}$) VOOR INDIVIDUELE TPH-BLOKKEN IN GRONDWATER	8
TABEL 3: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) BIJGESTELD REKENING HOUDEND MET WETGEVENDE ASPECTEN	10
TABEL 4: BEREKENDE BODEMSANERINGSNORMEN VOOR COMMERCIELE PRODUCTEN (MG/KG DS) BEREKEND OP BASIS VAN DE BODEMSANERINGSNORMEN VAN DE INDIVIDUELE TPH-BLOKKEN EN SAMENSTELLING MET VERWAARLOZING VAN ADDITIVITEIT VAN EFFECTEN	10
TABEL 5: VOORGESTELDE GRONDWATERSANERINGSNORMEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE BLOKKEN (TPHCWG) OP BASIS VAN TOXICOLOGISCHE GRENSWAARDEN EN OPLOSBAARHEDEN	11
TABEL 6. VOORGESTELDE GRONDWATERSANERINGSNORMEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN OP BASIS VAN TOXICOLOGISCHE GRENSWAARDEN EN OPLOSBAARHEDEN WAARBIJ ADDITIVITEIT NIET BESCHOUWD WORDT.....	11
TABEL 7: OVERZICHT VAN DE VLAREBO-BODEMSANERINGSNORMEN VOOR BODEM EN GRONDWATER.....	25
TABEL 8: SAMENSTELLINGSVOORWAARDEN MAXIMUM GEHALTEN AAN VERONTREINIGENDE STOFFEN	26
TABEL 9: GEBRUIKSVOORWAARDEN MAXIMUM TOELAATBARE BODEMDOSERING	26
TABEL 10: VOORWAARDEN VOOR GEBRUIK IN OF ALS VORMGEGEVEN EN NIET- VORMGEGEVEN BOUWSTOF	26
TABEL 11: VOORWAARDEN INZAKE SAMENSTELLING EN CONCENTRATIE VAN VERONTREINIGENDE STOFFEN VOOR GEBRUIK ALS BODEM.....	27
TABEL 12: ALGEMENE EMISSIEGRENSWAARDEN VOOR INDUSTRIËLE BRONNEN	27
TABEL 13: DREMPELWAARDEN VOOR LUCHT VAN EEN AANTAL PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN	28
TABEL 14: OVERZICHT VAN DE DRINKWATERLIMIETEN VOOR EEN AANTAL PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN	28
TABEL 15: KENMERKEN VAN DE BELANGRIJKSTE COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN .	37
TABEL 16 : OVERZICHT VAN DE FYSICOHEMISCHE EIGENSCHAPPEN	41

TABEL 17: CORRECTIEFACTOR VOOR DE VISCOSITEIT VAN DIVERSE OLIESOORTEN	60
TABEL 18: BEVATTINGSCONCENTRATIE AAN ACHTERBLIJVENDE OLIE VOOR DIVERSE GRONDSOORTEN	61
TABEL 19: FYTOTOXICITEITSGRENSWAARDEN VOOR DE GECOMBINEERDE BLOKKEN VAN PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN	67
TABEL 20: RICHTWAARDEN IN MG/KG DS VOOR WOON- EN INDUSTRIEGEBIED VOLGENS MAGEE ET AL (1993)	71
TABEL 21: INTERVENTIEWAARDEN VOOR BODEM EN PORIEWATER VOOR VERSCHILLENDE AARDOLIEPRODUCTEN EN DE RISICO-BEPALENDE COMPONENT VOOR VERSPREIDING... ..	72
TABEL 22: BODEMSANERINGSRICHTWAARDEN IN MG/KG DS VOOR VOLLEDIGE PRODUCTEN	74
TABEL 23: INDELING IN BLOKKEN VOLGENS MADEP	77
TABEL 24: GRONDWATERSANERINGSWAARDEN IN µG/L VOOR DE VERSCHILLENDE BLOKKEN	78
TABEL 25: BODEMSANERINGSWAARDEN IN MG/KG DS VOOR DE VERSCHILLENDE BLOKKEN	78
TABEL 26: BLOKKEN GEDEFINIEERD DOOR TPHCWG	79
TABEL 27: BLOK-SPECIFIEKE FYSICOCHEMISCHE PARAMETERS	82
TABEL 28: NEDERLANDSE INTERVENTIEWAARDEN VOOR BODEM EN GRONDWATER VOOR EEN NEDERLANDSE STANDAARDBODEM	85
TABEL 29: OVERZICHT TOXICOLOGISCHE GEGEVENS COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN	93
TABEL 30: IARC-CLASSIFICATIE PETROLEUMPRODUCTEN	94
TABEL 31: OVERZICHT VAN DE BESCHIKBARE TOXICOLOGISCHE DATA VOOR ALIFATEN	95
TABEL 32: SAMENVATTING VAN DE BESCHIKBARE TOXICOLOGISCHE INFORMATIE VOOR DE AROMATEN	97
TABEL 33: OVERZICHT VAN DE TOXICOLOGISCHE GEGEVENS GEBRUIKT DOOR MADEP ...	100
TABEL 34: ORALE RfDs (MG/KG D) EN INHALATOIRE RfCs (MG/M ³) VAN DE VERSCHILLENDE BLOKKEN EN DE ONDERLIGGENDE INDIVIDUELE COMPONENTEN	105
TABEL 35: OVERZICHT TOXICOLOGISCHE GEGEVENS ATSDR	111
TABEL 36: ORALE RfDs (MG/KG D) EN INHALATOIRE RfCs (MG/M ³) VAN DE VERSCHILLENDE BLOKKEN EN DE OVEREENSTEMMENDE INDIVIDUELE COMPONENTEN	113
TABEL 37: GEBRUIKTE TOXICOLOGISCHE INFORMATIE DOOR HET WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF ECOLOGY	114
TABEL 38: OVERZICHT VAN DE JAARGEMIDDELDE LUCHTCONCENTRATIES IN µG/M ³ VAN PETROLEUMKOOLWATERSTOFFEN VOOR HET KALENDERJAAR 1998	116
TABEL 39: OVERZICHT VAN TE ANALYSEREN INDICATORSTOFFEN IN FUNCTIE VAN HET COMMERCIEEL PRODUCT IN GEVAL VAN BODEMVERONTREINIGING DOOR PETROLEUMPRODUCTEN (TPHCWG, 1999; WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF ECOLOGY, 1997)	121
TABEL 40: INDICATIEVE AANTOONBAARHEIDSGRENZEN (MG/KG DS) VOOR INDIVIDUELE TPH-BLOKKEN IN BODEM	123
TABEL 41: INDICATIEVE AANTOONBAARHEIDSGRENZEN (µG/L) VOOR INDIVIDUELE TPH- BLOKKEN IN GRONDWATER	124
TABEL 42: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) VOOR TPH-BLOKKEN BIJ TOETSING AAN DE TDI	125
TABEL 43: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) VOOR TPH-BLOKKEN BIJ TOETSING AAN LIMIETEN VOOR CONCENTRATIES IN DRINKWATER, LUCHT, FYTOTOXICITEIT EN DIERTOXICITEIT	126
TABEL 44: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) VOOR TPH-BLOKKEN REKENING HOUDEND MET DE ACHTERGRONDWAARDEN	127
TABEL 45: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) VOOR TPH-BLOKKEN BIJ HET IN REKENING BRENGEN VAN COLLOÏDVORMING	128
TABEL 46: MAXIMALE BODEMCONCENTRATIE (MG/KG DS) WELKE DE BOVENGRENS IS VOOR DE OPLOSBAARHEID VAN DE OVEREENSTEMMENDE TPH-BLOKKEN IN PORIEWATER .	129

TABEL 47: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) VOOR TPH-BLOKKEN BIJ TOETSING AAN VEILIGHEIDSNORMEN	129
TABEL 48: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) BIJGESTELD OP BASIS VAN WETGEVING	131
TABEL 49: BODEMSANERINGSNORMEN (MG/KG DS) BIJGESTELD REKENING HOUDEND MET WETGEVENDE ASPECTEN	131
TABEL 50: OVERZICHT VAN DE BLOKKEN WAARVOOR CORRECTIE NODIG IS.....	134
TABEL 51: TPH-BLOKSAMENSTELLING (GEWICHTSPROCENTEN) VAN COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN	136
TABEL 52: BEREKENDE BODEMSANERINGSNORMEN VOOR COMMERCIELE PRODUCTEN (MG/KG DS) BEREKEND OP BASIS VAN DE BODEMSANERINGSNORMEN VAN DE INDIVIDUELE TPH-BLOKKEN EN SAMENSTELLING REKENING HOUDEND MET ADDITIVITEIT VAN EFFECTEN.....	138
TABEL 53: BEREKENDE BODEMSANERINGSNORMEN VOOR COMMERCIELE PRODUCTEN (MG/KG DS) BEREKEND OP BASIS VAN DE BODEMSANERINGSNORMEN VAN DE INDIVIDUELE TPH-BLOKKEN EN SAMENSTELLING MET VERWAARLOZING VAN ADDITIVITEIT VAN EFFECTEN.....	139
TABEL 54: VOORGESTELDE GRONDWATERSANERINGSNORMEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE BLOKKEN (TPHCWG) OP BASIS VAN TOXICOLOGISCHE GRENSWAARDEN EN OPLOSBAARHEDEN	141
TABEL 55: VOORGESTELDE GRONDWATERSANERINGSNORMEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN OP BASIS VAN TOXICOLOGISCHE GRENSWAARDEN EN OPLOSBAARHEDEN MET BESCHOUWING VAN ADDITIVITEIT	142
TABEL 56: VOORGESTELDE GRONDWATERSANERINGSNORMEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN OP BASIS VAN TOXICOLOGISCHE GRENSWAARDEN EN OPLOSBAARHEDEN WAARBIJ ADDITIVITEIT NIET BESCHOUWD WORDT.....	143
TABEL 57: OPLOSBAARHEDEN ($\mu\text{G/L}$) VAN DE VERSCHILLENDE COMMERCIELE PETROLEUMPRODUCTEN	144

1 SAMENVATTING

1.1 Situering

De momenteel in het Vlarebo opgenomen bodemsaneringsnormen (bodem: bestemmingstype I, II, III = 1000 mg/kg ds, bestemmingstype IV, V = 1500 mg/kg ds; grondwater: 500 µg/l) gelden voor het totale gehalte aan minerale olie, aanwezig in het vaste deel van de aarde en in het grondwater. Wegens gebrek aan voldoende gegevens, werden deze normen in het verleden niet op basis van toxicologische eigenschappen vastgelegd. Slechts in beperkte mate werd rekening gehouden met het gedrag van minerale olie in de bodem.

Omdat de samenstelling van minerale olie sterk kan variëren en omdat het risico van een verontreiniging met minerale olie afhankelijk is van onder andere de samenstelling van het olieproduct (aandeel alifaten, aandeel aromaten, ketenlengte, ...), is het slechts beperkt mogelijk om met de toxicologische criteria en het transportgedrag rekening te houden bij het opstellen van een bodemsaneringsnorm voor het totale gehalte aan minerale olie.

Om voormelde redenen is het noodzakelijk om de norm voor het totale gehalte aan minerale olie aan te passen. In opdracht van de OVAM wordt door Vito een voorstel voor nieuwe bodemsaneringsnormen voor de parameter minerale olie uitgewerkt. Deze nieuwe normering houdt rekening met de daadwerkelijke risico's van een verontreiniging van minerale olie voor mens en/of milieu afhankelijk van de samenstelling van de olieverontreiniging.

1.2 Aanpak

Op basis van de uitgevoerde literatuurstudie blijkt dat de methode zoals opgemaakt door TPHCWG (1997) het best geschikt is bij het opstellen van de bodemsaneringsnormen. In deze benadering wordt onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet carcinogene effecten. Om de carcinogene effecten te evalueren dienen benzeen en de carcinogene PAK gekwantificeerd te worden. Voor de bodemsaneringsnormen van deze stoffen wordt verwezen naar VLAREBO en de overeenstemmende Vito-rapporten. De niet-carcinogene effecten dienen geëvalueerd te worden aan de hand van de verschillende TPH-blokken. Aan de hand van de fysicochemische en de toxicologische eigenschappen van de verschillende blokken die werden vastgelegd door MADEP en/of TPHCWG, kunnen via blootstellingsmodellen in standaardomstandigheden geldende bodemsaneringsnormen voor de afzonderlijke blokken berekend worden.

Er werden enkele modificaties aangebracht aan de TPHCWG-methode. Aangezien voor de aromatische blokken $EC_{>5-7}$ en $EC_{>7-8}$ de toxicologische en fysicochemische parameters gebaseerd zijn op respectievelijk benzeen ($EC = 6,5$) en toluen ($EC = 7,5$) mag gesteld worden dat deze stoffen enkel individueel bepaald en geëvalueerd dienen te worden. Bijgevolg werden voor deze blokken geen berekeningen uitgevoerd. Wegens het gering aantal gegevens die het gebruik van 5 mg/kg/dag rechtvaardigen voor het alifatische blok $EC_{>5-6}$ stelt RIVM dat een RfD-waarde van 2 mg/kg/dag moet gebruikt worden voor dit blok.

Het nadeel van de TPHCWG indicator-blok methode is dat er relatief dure analyses moeten worden uitgevoerd om deze normen te kunnen toetsen. Dit kan omzeild worden door berekening van productnormen voor een reeks van

commerciële petroleumproducten (benzine, diesel,...) op basis van de individuele bloknormen. De bodemsaneringsnormen berekend voor volledige producten zouden kunnen gebruikt worden in de fase van het oriënterend bodemonderzoek en bodemsaneringsnormen voor de individuele blokken in de fase van het beschrijvend bodemonderzoek. Dit heeft tot gevolg dat in de fase van het oriënterend bodemonderzoek geen dure analyses nodig zijn. In geval van historische bodemverontreiniging is in het beschrijvend bodemonderzoek toch een grondige risico-analyse mogelijk op basis van de individuele bloknormen om te beslissen over de noodzaak voor sanering. Voor nieuwe bodemverontreiniging is de situatie anders. Bij overschrijding of dreigende overschrijding van de bodemsaneringsnormen van de productnormen is men wettelijk verplicht te saneren ongeacht de uitkomst van de risico-beoordeling. Indien men aanneemt dat een nieuwe bodemverontreiniging steeds verse bodemverontreiniging is (niet altijd het geval), is dit vanuit wetenschappelijk standpunt verdedigbaar aangezien de productnormen van toepassing zijn op verse verontreinigingen terwijl bij toetsing aan de bloknormen rekening gehouden wordt met verwerking en afbraakprocessen hetgeen het geval is voor een historische bodemverontreiniging. Het komt OVAM toe om uit te maken op welke wijze de voorgestelde bodemsaneringsnormen uiteindelijk gebruikt zullen worden.

In overleg met de OVAM en externe deskundigen werd een voorstel voor achtergrondwaarden en bodemsaneringsnormen geformuleerd. Bedoeling is om dit voorstel te verspreiden onder de erkende deskundigen zodat risico-evaluaties door alle deskundigen volgens dezelfde methodologie uitgevoerd worden enerzijds en de praktische haalbaarheid na te gaan anderzijds. Op basis van deze ervaringen kunnen eventueel nog pragmatische aanpassingen doorgevoerd worden.

1.3 Achtergrondwaarden

Achtergrondwaarden voor bodem en grondwater stemmen overeen met de concentraties in bodem en grondwater in niet belaste gebieden. Momenteel ontbreken voor Vlaanderen meetgegevens omtrent normale gehalten van petroleumkoolwaterstoffen in bodem en grondwater met de huidige meettechniek. Hier wordt de aantoonbaarheidsgrens voorgesteld als achtergrondwaarde, omdat verondersteld kan worden dat petroleumkoolwaterstoffen niet aanwezig zijn in een niet verontreinigde bodem. Anderzijds verdient het aanbeveling om controlemetingen uit te voeren ter bevestiging van deze veronderstelling. Daarbij dient rekening gehouden te worden met aantoonbaarheidsgrenzen welke onder normale omstandigheden door de meeste erkende laboratoria gehaald kunnen worden. Aldus dient een enquête naar de aantoonbaarheidsgrenzen bij de verschillende erkende laboratoria gehouden te worden. Finalisering van deze enquête is voorzien tegen eind 2001.

1.3.1 Bodem

Indicatieve achtergrondwaarden voor bodem zijn opgenomen in *Tabel 1*. Voor volledige petroleumproducten zijn de indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen van dezelfde orde als de literatuurgegevens voor benzine en diesel (20 mg/kg ds).

<i>Blok</i>	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>
<i>Alifaten</i>	
EC ₅₋₆	-
EC _{>6-8}	0,4
EC _{>8-10}	2
EC _{>10-12}	1
EC _{>12-16}	2
EC _{>16-21}	2
<i>Aromaten</i>	
EC _{>8-10}	2
EC _{>10-12}	1
EC _{>12-16}	2
EC _{>16-21}	2
EC _{>21-35}	4

Tabel 1: Indicatieve achtergrondwaarden (mg/kg ds) voor individuele TPH-blokken in bodem

1.3.2 Grondwater

Indicatieve achtergrondwaarden voor grondwater zijn opgenomen in

Tabel 2. Voor volledige petroleumproducten zijn de indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen van dezelfde orde als de literatuurgegevens voor benzine en diesel (20 µg/l).

<i>Blok</i>	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>
<i>Alifaten</i>	
EC ₅₋₆	-
EC _{>6-8}	0,4
EC _{>8-10}	2
EC _{>10-12}	1
EC _{>12-16}	2
EC _{>16-21}	2
<i>Aromaten</i>	
EC _{>8-10}	2
EC _{>10-12}	1
EC _{>12-16}	2
EC _{>16-21}	2
EC _{>21-35}	4

Tabel 2: Indicatieve achtergrondwaarden (µg/l) voor individuele TPH-blokken in grondwater

1.4 Bodemsaneringsnormen

1.4.1 Blokken

Bodemsaneringsnormen werden berekend door toetsing aan de TDI. Er dienden voor sommige blokken aanpassingen te gebeuren op basis van TCL en drinkwater. De fytotoxiciteitsdata zijn onvoldoende om de berekende waarden van de blokken op individuele basis bij te stellen. Bovendien is niet geweten welke blokken verantwoordelijk zijn voor de fytotoxische effecten zodat de normen voor bepaalde blokken mogelijk ten onrechte verstrengd zouden worden.

Sommige berekende waarden van de individuele blokken zijn relatief laag en ongeveer even groot als de achtergrondwaarde. Anderzijds dient het verschil tussen de achtergrondwaarde en de voorgestelde bodemsaneringsnorm voldoende groot te zijn aangezien anders sites mogelijk ten onrechte in het register van verontreinigde gronden terechtkomen. Om die reden dient de bodemsaneringsnorm minimaal vijf maal de achtergrondwaarde te bedragen.

Anderzijds zijn sommige berekeningsresultaten zeer hoog. Bij zeer hoge bodemconcentraties bestaat er onzekerheid omtrent de juistheid van de modelmatige berekening van de verspreiding in het milieu. Bij deze concentraties wordt de oplosbaarheid van componenten overschreden en treedt vorming van puur product op. Het gedrag van de stoffen kan dan niet meer beschreven worden met de formules, zoals opgenomen in Vlier-humaan. Daarnaast zijn de op deze wijze bekomen bodemsaneringsnormen niet alleen subjectief zeer hoog (vertaling naar aanvaardbaarheid), maar kunnen ze ook aanleiding geven tot ongewenste neveneffecten zoals verwaaiing en afzetting op naburige terreinen, afstroming naar oppervlaktewater, geurhinder, ...). Deze elementen zijn vrij moeilijk exact in te schatten. Daarom wordt voorgesteld om voor de extreem hoge berekeningsresultaten geen bodemsaneringsnorm voor te stellen en voor de som van de alifatische en aromatische blokken maximaal 20000 mg/kg ds toe te laten.

Indien men alle normen hoger dan 20000 mg/kg ds als buitensporig hoog beschouwt, resulteert dit in **Tabel 3**. Omwille van de bijstellingen wordt voorgesteld geen bodemtypecorrectie toe te passen zowel voor de blokken als voor de volledige petroleumproducten.

1.4.2 Volledige petroleumproducten

De literatuurgegevens betreffende de additiviteit van effecten in mengsels van petroleumproducten zijn schaars en voornamelijk beperkt tot het aquatisch milieu. Specifieke evidentie van het principe van concentratie-additie kan toegepast worden om de acute toxiciteit van koolwaterstofmengsels aanwezig in bepaalde vliegtuigbrandstoffen te voorspellen. Indien er in een verontreiniging verschillende stoffen aanwezig zijn die eenzelfde toxicologisch werkingsmechanisme vertonen, dient men de effecten van elke stof afzonderlijk bij elkaar op te tellen. Daarnaast is het een redelijke veronderstelling dat de alifatische en aromatische blokken duidelijk verschillende toxicologische werkingsmechanismen hebben. Omdat hierover relatief weinig gegevens gekend zijn, wordt voorgesteld om additiviteit niet te beschouwen in de berekening van de volledige productnormen. Sommige van deze normen kunnen gevoelsmatig als onaanvaardbaar hoog overkomen en dienen daarom eventueel bijgesteld te worden.

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
EC ₅₋₆	21	28	250*	253*
EC _{>6-8}	61	76	-	-
EC _{>8-10}	16	19	-	-
EC _{>10-12}	87	96	-	-
EC _{>12-16}	12839	-	-	-
EC _{>16-21}	-	-	-	-
Aromaten				
EC _{>8-10}	10***	11	47	233**
EC _{>10-12}	7***	22	85	367**
EC _{>12-16}	13	49	220	-
EC _{>16-21}	38	1174	7956	-
EC _{>21-35}	4335	7382	7957	-
Totaal				
∑ alifaten + aromaten	20000	20000	20000	20000

* bijgesteld op basis van binnenlucht

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

*** bijgesteld op basis van achtergrondwaarde

Tabel 3: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) bijgesteld rekening houdend met wetgevende aspecten

Bestemmingstype	benzine	diesel	fuel oil 2	kerosine	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8	ruwe olie	motorolie
II	22*	114	94*	727	57*	158	157	140	58*	66*
III	80*	430	356	864	176	505	173	528	213	152
IV	341	1930	1599	> 10 ⁵	892	2667	2640	2371	910	1035
V	878	14472	10415	> 10 ⁵	3206	18820	13090	15819	4516	5132

* deze waarden dienen opgetrokken te worden tot 100 mg/kg ds omwille van de achtergrondwaarde

Tabel 4: Berekende bodemsaneringsnormen voor commerciële producten (mg/kg ds) berekend op basis van de bodemsaneringsnormen van de individuele TPH-blokken en samenstelling met verwaarlozing van additiviteit van effecten

1.5 Grondwatersaneringsnormen

1.5.1 Blokken

In

Tabel 5 zijn de grondwatersaneringsnormen weergegeven. Deze zijn afgeleid op basis van de toxicologische referentiewaarden en werden niet bijgesteld op basis van de oplosbaarheid. Ze werden afgeleid conform de drinkwaterrichtlijnen van de WHO, waarbij verondersteld wordt dat een volwassene van 60 kg 2 liter per dag drinkt en men aaneemt dat 10 % van deze TDI mag ingevuld worden door consumptie van drinkwater

<i>Equivalent koolstofgetal EC</i>	<i>Drinkwaternorm berekend op basis van RfD (µg/l)</i>
Alifaten	
EC ₅₋₆	6000
EC _{>6-8}	6000
EC _{>8-10}	300
EC _{>10-12}	300
EC _{>12-16}	300
EC _{>16-21}	6000
Aromaten	
EC _{>8-10}	120
EC _{>10-12}	120
EC _{>12-16}	120
EC _{>16-21}	90
EC _{>21-35}	90

Tabel 5: Voorgestelde grondwatersaneringsnormen (µg/l) van de verschillende blokken (TPHCWG) op basis van toxicologische grenswaarden en oplosbaarheden

1.5.2 Volledige petroleumproducten

Het buiten beschouwing laten van additiviteit bij de keuze van de bodemsaneringsnormen impliceert eveneens dat bij de keuze van de grondwatersaneringsnormen additiviteit buiten beschouwing gelaten wordt en vice versa, aangezien anders de consistentie verloren gaat. De grondwatersaneringsnormen werden indien nodig bijgesteld op basis van de effectieve oplosbaarheid van het overeenstemmend petroleumproduct.

<i>Petroleumproduct</i>	<i>Grondwatersaneringsnorm (µg/l) Enkel op basis van toxicologische referentiewaarden</i>
<i>benzine</i>	871
<i>diesel</i>	624
<i>fuel oil 2</i>	872
<i>kerosine</i>	32*
<i>JP-4</i>	2277
<i>JP-5</i>	1455
<i>JP-7</i>	540
<i>JP-8</i>	1293
<i>ruwe olie</i>	2326
<i>motorolie</i>	333

*Bijgesteld op basis van de oplosbaarheid

Tabel 6. Voorgestelde grondwatersaneringsnormen (µg/l) van de verschillende commerciële petroleumproducten op basis van toxicologische grenswaarden en oplosbaarheden waarbij additiviteit niet beschouwd wordt

2 INLEIDING

Voorliggend rapport licht de onderliggende basis toe welke noodzakelijk is voor de berekening van de bodemsaneringsnormen voor minerale olie. Dit zal gebruikt worden om de bodemsaneringsnormen op te stellen conform de methodologie toegelicht in het document "Basisinformatie voor risico-evaluaties", uitgegeven door de OVAM (OVAM, 1996).

De momenteel in het Vlarebo opgenomen bodemsaneringsnormen (bodem: bestemmingstype I, II, III = 1000 mg/kg ds, bestemmingstype IV, V = 1500 mg/kg ds; grondwater: 500 µg/l) gelden voor het totale gehalte aan minerale olie, aanwezig in het vaste deel van de aarde en in het grondwater. Wegens gebrek aan voldoende gegevens, werden deze normen in het verleden niet op basis van toxicologische eigenschappen vastgelegd. Slechts in beperkte mate werd rekening gehouden met het gedrag van minerale olie in de bodem.

Omdat de samenstelling van minerale olie sterk kan variëren en omdat het risico van een verontreiniging met minerale olie afhankelijk is van onder andere de samenstelling van het olieproduct (aandeel alifaten, aandeel aromaten, ketenlengte, ...), is het slechts beperkt mogelijk om met de toxicologische criteria en het transportgedrag rekening te houden bij het opstellen van een bodemsaneringsnorm voor het totale gehalte aan minerale olie.

Om voormelde redenen is het noodzakelijk om de norm voor het totale gehalte aan minerale olie aan te passen. In opdracht van de OVAM wordt door Vito een voorstel voor nieuwe bodemsaneringsnormen voor de parameter minerale olie uitgewerkt. Deze nieuwe normering houdt rekening met de daadwerkelijke risico's van een verontreiniging van minerale olie voor mens en/of milieu afhankelijk van de samenstelling van de olieverontreiniging.

Indien de bodemsaneringsnormen in deze context gewijzigd worden, heeft dit voor gevolg dat ook de in VLAREBO opgenomen analysetechniek moet worden aangepast. Met de momenteel in VLAREBO voorziene infrarood-techniek kan namelijk enkel de totale concentratie aan minerale olie bepaald worden. Deze techniek geeft geen informatie over de preciese samenstelling van olieverontreiniging waardoor een risico-evaluatie van een verontreiniging aan de hand van infrarood-analyseresultaten ongeschikt is voor de nieuwe aanpak. Bovendien is de techniek onderhevig aan interferenties (onder andere de aanwezigheid van organisch materiaal). In het kader van deze opdracht wordt tevens een overzicht gegeven van de belangrijkste analysemethoden voor de parameter minerale olie.

Een uitgebreide literatuurstudie werd uitgevoerd. Deze omvat een overzicht van de chemie, fysicochemische parameters, bodemgedrag, plantopname van minerale olie. Daarnaast wordt aandacht besteed aan de in het buitenland bestaande methodes voor risico-analyse en normering, de toxicologische verschillen tussen deze methodes en de achtergrond-blootstelling. Op basis van deze gegevens wordt een aanpak voor de normering van minerale olie voorgesteld. Conform dit voorstel zullen dan de normen berekend worden. De uitwerking van deze normering heeft enkel betrekking op minerale olie. Heterocyclische elementen en andere nevencomponenten of additieven worden buiten beschouwing gelaten.

In de internationale literatuur hanteert men voor koolwaterstoffen de term TPH hetgeen staat voor 'Total Petroleum Hydrocarbons'. Hiermee worden eigenlijk dezelfde stoffen bedoeld als deze vervat in het Nederlandse begrip 'minerale olie'. Dit kan verwarring scheppen met de Engelse term 'mineral oil' welke gebruikt om een bepaalde soort medicinale olie aan te duiden. Conform de internationale

literatuur en voor de éénduidigheid wordt in dit document niet langer de oude term 'minerale olie' maar eveneens de term 'petroleumkoolwaterstoffen' gebruikt.

Gemakshalve worden ook een aantal afkortingen gebruikt. Een lijst van de gebruikte afkortingen is opgenomen in bijlage 1 van dit document.

3 ONDERBOUWING VAN HET NORMENSTELSEL

In hetgeen volgt, worden de basisprincipes die toegepast worden bij het opstellen van de bodemsaneringsnormen, bondig toegelicht.

3.1 Algemene principes

De bodemsaneringsnormen voor bodem en grondwater worden gebaseerd op de nadelige effecten voor mens en milieu, die het gevolg kunnen zijn van de aanwezigheid van verontreinigende stoffen in bodem en grondwater. De bodemsaneringsnormen houden rekening met het gebruik van de bodem en met de kenmerken van de bodem. Deze benadering is conform de principes opgelegd in het bodemsaneringsdecreet (VI. Reg., 1995). Er worden vijf bestemmingstypes onderscheiden: natuur (I), landbouw (II), wonen (III), recreatie (IV) en industrie (V). Bij de laatste vier bestemmingstypes ligt de nadruk op de bescherming van de gezondheid van de mens. Voor deze vier bestemmingstypes wordt een onderbouwing van bodemsaneringsnormen voorzien. Bij het bestemmingstype natuur ligt de nadruk op de bescherming van het ecosysteem. Een onderbouwing van de normering voor dit bestemmingstype is nog niet voorhanden.

Voor de bodemsaneringsnormen voor de vaste fase van de bodem wordt rekening gehouden met de verspreiding van de beschouwde stof in de bodem zelf en naar andere milieucompartimenten. De blootstelling van de mens aan deze milieucompartimenten wordt berekend voor de verschillende bestemmingstypes op basis van vastgelegde verblijfs- en gebruiksscenario's. Deze scenario's bepalen onder meer de relevante blootstellingswegen en de blootstellingsintensiteit. De blootstelling als gevolg van de bodemverontreiniging wordt vergeleken met toxicologische grenswaarden, met als voorwaarde dat de blootstelling bij de bodemsaneringsnorm de toxicologische grenswaarde niet mag overschrijden. Bijkomende toetsingen vinden plaats op basis van normen in milieucompartimenten en, voor zover mogelijk en relevant, op basis van toxiciteit voor dieren en planten.

De bodemsaneringsnormen voor de vaste fase van de bodem worden opgesteld voor een standaardbodem. Voor Vlaanderen werd, uitgaande van de gegevens in de databank AARDEWERK (Van Orshoven, 1988) een standaardbodem gedefinieerd. Deze standaardbodem, overeenkomend met het 50-percentiel van de gegevens, bevat 2 % organisch materiaal en 10 % klei (Van Ranst, 1994). Voor de genormeerde stoffen worden omrekeningsformules voorzien in functie van de bodemkenmerken.

Voor de bodemsaneringsnormen voor het grondwater wordt rekening gehouden met de vereisten voor drinkwaterkwaliteit en met de oplosbaarheid van de stoffen.

3.2 Toxicologische gegevens gebruikt bij de berekening van bodemsaneringsnormen

Bij de toxiciteit van stoffen wordt een hoofdindeling gemaakt tussen niet-carcinogene en carcinogene stoffen. Bij de niet-carcinogene stoffen is er een drempel waaronder geen nadelige effecten optreden (NOEL: No Observed Effect Level). Deze drempel kan als uitgangspunt dienen bij het vastleggen van aanvaardbare dosissen en concentraties. De dosis of concentratie voor mensen,

waarboven nadelige effecten kunnen optreden, wordt meestal berekend uitgaande van dierenexperimenten met toepassing van veiligheidsfactoren voor de gemaakte extrapolaties. Bij genotoxisch carcinogene stoffen wordt vooropgesteld dat er geen drempel is waaronder geen nadelige effecten optreden. Bij het vastleggen van aanvaardbare dosissen en concentraties moet bijgevolg eerst een aanvaardbaar risiconiveau vastgelegd worden. Ook hier liggen dierproeven meestal aan de basis van de effectbepaling. Daarnaast zijn de blootstellingsniveaus in de experimenten meestal veel hoger dan de reële blootstellingsniveaus van de mens. Voor de extrapolatie naar de lagere niveaus wordt gebruik gemaakt van modellen. Voor de extrapolatie vanuit experimenten worden eveneens veiligheidsfactoren gehanteerd.

Naast deze hoofdindeling op basis van al dan niet-carcinogene eigenschappen, zijn er bij beide groepen verdere opsplitsingen mogelijk afhankelijk van het werkingsmechanisme. Voor zover specifieke informatie beschikbaar is, wordt hiermee rekening gehouden in de normstelling. Zo wordt bij niet-genotoxische carcinogenen over het algemeen gerekend met een drempelwaardebenadering.

De toxiciteit van een stof is in vele gevallen afhankelijk van de weg langs dewelke ze toegediend wordt. Bij de eerste reeks genormeerde stoffen met uitzondering van de gechloroerde verbindingen (zware metalen, BTEX, PAK in Vlarebo dd. 5/03/1996 (B. VI. Reg., 1996)) werd de blootstelling alleen getoetst aan de toxicologische waarde voor orale blootstelling. Argument was toen dat de grote onzekerheden en de veiligheidsfactoren op de toxicologische waarden niet toelaten de inhalatoire en orale inname afzonderlijk in rekening te brengen. Voor de daarna genormeerde stoffen wordt daarentegen, indien de informatie beschikbaar is, wel rekening gehouden met de toxicologische waarden voor zowel orale als inhalatoire inname. Dit wil zeggen dat de orale blootstelling zal getoetst worden aan de orale toxicologische waarde en dat de inhalatoire inname zal getoetst worden aan de inhalatoire toxicologische waarde. De combinatie van beide mag een bepaald criterium niet overschrijden. Dermale blootstelling wordt bijgeteld bij orale inname.

De bodemsaneringsnormen, die uit deze gegevens worden afgeleid, zijn in principe slechts geldig indien het om een verontreiniging met één component gaat. Bij een verontreiniging met meerdere componenten zou moeten rekening worden gehouden met mogelijke beïnvloeding zoals additiviteit, antagonisme of synergisme van effecten. De kennis hiervan is momenteel nog beperkt. Indien informatie beschikbaar is omtrent toxicologische interactie van stoffen zal hiermee rekening gehouden worden in de normering voor zover deze informatie ook vertaalbaar is naar de normering.

Voor de bodemsaneringsnormen is het uitgangspunt dat bij levenslange blootstelling aan de verontreiniging geen nadelige effecten mogen optreden. Gezien het feit dat het opstellen van toxicologische waarden, die dit uitgangspunt in rekening brengen, een aanzienlijke inspanning met zich meebrengt, wordt gebruik gemaakt van waarden gepubliceerd door erkende instanties.

Voor niet-carcinogene verbindingen kunnen, in volgorde van voorkeur, de volgende gegevens gebruikt worden:

- orale TDI volgens de WHO (WHO, diverse publicaties opgenomen in de referenties)
- orale chronische RfD volgens EPA (IRIS-databank, actualisatie per kwartaal, beschikbaar op internet <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>)
- orale TDI volgens RIVM (diverse publicaties opgenomen in de referenties)
- orale TDI volgens Umweltbundesamt (Hassauer, 1993)

- richtwaarden voor de luchtkwaliteit volgens de WHO (WHO, 1997)
- inhalatoire chronische RfD volgens EPA (IRIS-databank, actualisatie per kwartaal, beschikbaar op internet <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>)
- TCL (Toelaatbare Concentratie in lucht) volgens RIVM (diverse publicaties opgenomen in de referenties)
- richtwaarden voor de luchtkwaliteit volgens Umweltbundesamt (Hassauer, 1993).

TDI staat voor de Toelaatbare Dagelijkse Inname en komt overeen met de hoeveelheid die dagelijks gedurende een leven mag ingenomen worden zonder dat nadelige effecten zullen optreden. De RfD of Reference Dose van EPA heeft dezelfde betekenis. De meeste organisaties berekenen de TDI-waarden en analogen op basis van toegediende externe dosissen. De TDI-waarden volgens Umweltbundesamt zijn echter uitgedrukt als interne dosissen. Om de vergelijking te kunnen maken met de TDI van andere organisaties, moeten de TDI-waarden van Umweltbundesamt gedeeld worden door de erbij vermelde absorptiefactor. De eenheid voor TDI en RfD is mg per kg lichaamsgewicht per dag.

Voor carcinogene verbindingen zonder drempel voor effecten moet een aanvaardbaar risico vastgelegd worden. Bij lage blootstellingsniveaus wordt aangenomen dat er een lineair verband bestaat tussen het risico van kanker en de blootstelling. De helling van deze rechte bepaalt het risico bij een bepaalde blootstelling. Voor de bodemsaneringsnormen wordt het optreden van één extra kanker geval per 10^5 levenslang blootgestelden als aanvaardbaar geacht. Dit getal is gebaseerd op vergelijking met buitenlandse gegevens en wordt onder meer in de drinkwaterrichtlijnen van de WHO gehanteerd. Dezelfde gegevensbronnen als voor niet-carcinogene verbindingen worden gebruikt. De WHO gebruikt dan niet langer de term TDI, maar geeft een eenheidsrisico. Bij EPA gebruikt men de Cancer Slope Factor (CSF-factor). Dit is in beide gevallen het aantal extra kanker gevallen per eenheidsdosis bij levenslange blootstelling. In de verdere tekst wordt over het algemeen direct de dosis bij een extra kankerrisico van $1/10^5$ gegeven. Deze wordt genoteerd als $(AD)_{1/10^5}$ of aanvaarde dosis bij een extra levenslang kankerrisico van $1/10^5$.

Bij carcinogene stoffen waarvoor zowel een TDI-waarde als een eenheidsrisico beschikbaar is, wordt bij de opstelling van de bodemsaneringsnormen rekening gehouden met beide toetsingen. Normaal gezien worden de strengste bodemsaneringsnormen weerhouden.

De toxicologische onderbouwing van de bodemsaneringsnormen is vergelijkbaar met de Nederlandse aanpak voor de interventiewaarden. Het aanvaardbare risico voor carcinogenen bedraagt er echter 1 op 10^4 levenslangblootgestelden. Ook andere buitenlandse normeringen gaan uit van de TDI, het eenheidsrisico, of gelijkwaardige gegevens voor het bepalen van saneringsnormen.

De indeling van stoffen naar carcinogeniteit gebeurt door het International Agency for Research on Cancer (IARC, ressorterend onder de WHO) en door US-EPA. Deze indeling wordt gebaseerd op beschikbare informatie omtrent carcinogene effecten.

IARC deelt stoffen in volgens ondervermelde klassen:

- 1 : menselijk carcinogeen
- 2A : waarschijnlijk menselijk carcinogeen
- 2B : mogelijk menselijk carcinogeen

- 3 : niet klasseerbaar als menselijk carcinogeen
- 4 : waarschijnlijk niet carcinogeen voor de mens

US-EPA onderscheidt volgende categorieën:

- A : menselijk carcinogeen
- B : waarschijnlijk menselijk carcinogeen
 - B1: beperkte evidentie bij de mens
 - B2: voldoende evidentie bij dieren, geen éénduidige of geen evidentie bij de mens
- C : mogelijk menselijk carcinogeen
- D : niet klasseerbaar als menselijk carcinogeen
- E : evidentie voor niet-carcinogeniteit bij de mens

De IARC-classificatie zal bij voorkeur gevolgd worden, overeenkomstig de voorkeur voor data van WHO.

3.3 Afleiding van de bodemsaneringsnormen voor de bodem

3.3.1 Modelling van de blootstelling

Hoewel een in de bodem aanwezige verontreiniging voor de mens aanleiding kan geven tot nadelige effecten via direct contact met de bodem, is het risico bij bodemverontreiniging eveneens het gevolg van het feit dat de verontreiniging zich vanuit de bodem kan verspreiden naar de omgeving.

Eens een verontreiniging in de bodem aanwezig is, verdeelt zij zich over de drie bodemfasen: bodemvocht, bodemlucht en vaste deeltjes. Van hieruit kan zij zich naar andere milieuc compartimenten verplaatsen: water en lucht. Verder kan opname door planten en blootstelling van vee optreden. Door contact met de bodem, water en lucht en verbruik van groenten, vlees en melk treedt blootstelling op. Afhankelijk van de grootte van de blootstelling ten opzichte van de aanvaardbare blootstelling kunnen al dan niet nadelige effecten verwacht worden.

Voor de modellering van de transport- en blootstellingswegen werd gebruik gemaakt van de formules zoals ze beschreven staan in "Basisinformatie voor risico-evaluaties" (OVAM, 1996). Deze formules zijn ook de basis van het HESP-model (Veerkamp 1994). HESP is het acroniem van Human Exposure to Soil Pollutants. Het model vertrekt van het optreden van een evenwichtssituatie. Er is dus geen evolutie in de tijd van de concentraties en de fluxen. Er wordt ook verondersteld dat de concentratie in de bodem steeds constant blijft op het aanvangsniveau. Er treedt geen uitputting op tengevolge van verspreiding of afbraak. Dit is uiteraard een conservatieve benadering, maar de noodzaak tot het gebruik van een algemeen en weinig gedetailleerd model brengt dit met zich mee. De normen worden immers opgesteld voor een beperkt aantal hypothetische situaties, zodat weinig specifieke gegevens kunnen worden ingevuld. Een gedetailleerd en realistischer model kan hier niet gebruikt worden. Zo'n model vergt immers het invoeren van een groot aantal locatiespecifieke kenmerken, die bij het opstellen van de normen niet gekend zijn.

Voor het uitvoeren van de berekeningen moeten een aantal parameters vastgelegd worden. Van de te normeren stof moeten minstens gekend zijn: molmassa, oplosbaarheid, dampdruk, octanol-water verdelingscoëfficiënt (organische verbindingen), bodem-watervedelingscoëfficiënt (anorganische stoffen, metalen) en eventueel de permeabiliteitsconstante door kunststof. Wanneer andere parameters gekend zijn kunnen deze ingevuld worden, anders worden ze door het model berekend. Gegevens voor de bodem, het klimaat, de locatie en de mens moeten eveneens ingevuld worden. Om differentiatie naar bestemming mogelijk te maken, moeten de relevante milieu-compartimenten, de blootstellingswegen en de risicogroepen vastgelegd worden. Verder moeten ook de parameters, die de kwantificering van de blootstelling bepalen, ingevuld worden.

De berekeningen van het blootstellingsmodel kunnen in drie delen gegroepeerd worden. Een eerste deel omvat de berekening van de verdeling van de verontreiniging in de bodem zelf. Het tweede deel omvat de berekening van de verspreiding naar de andere milieucompartimenten (lucht, water, planten) en de concentraties in deze compartimenten. In het derde deel wordt berekend in welke mate de mens (volwassene of kind) in contact komt met de beschouwde milieucompartimenten, en wat de hieruit resulterende blootstelling of dosis is. Tussenin kan ook blootstelling van vee berekend worden. Voor details wordt verwezen naar "Basisinformatie voor risico-evaluaties" (OVAM, 1996).

3.3.2 Berekening van de normen uit de concentraties en de blootstelling

- Humaantoxicologisch

De bodemsaneringsnorm volgt uit de berekeningen en voorwaarden:

$$\frac{\text{totale orale blootstelling} + \text{totale dermale blootstelling}}{(TDI; AD)_{\text{oraal}}} + \frac{\text{totale inhalatoire blootstelling}}{(TDI; AD)_{\text{inhalatoir}}} = RI$$

Per type blootstellingsweg wordt de blootstelling berekend (oraal, inhalatoir, dermaal). Hierbij wordt voor niet-carcinogenen telkens de achtergrondblootstelling bijgeteld. Onder achtergrondblootstelling* wordt de blootstelling aan de

* De achtergrondblootstelling is gedifferentieerd in functie van bestemming. Bij de orale achtergrondblootstelling wordt nagegaan hoe deze verdeeld is over de verschillende blootstellingswegen. Belangrijk hierbij is de blootstelling via drinkwater, via groenten en via vlees en melk omdat, afhankelijk van het bestemmingstype, deze blootstellingswegen in de scenario's voor een bepaald deel op de verontreinigde locatie ingevuld worden. Een correctie op de orale achtergrondblootstelling vindt dan plaats rekening houdend met het aandeel van de blootstellingsweg ingevuld op het terrein (vb: 50 % groenten uit eigen tuin) en het aandeel van de blootstellingsweg in de achtergrondblootstelling. Voor inhalatoire blootstelling wordt aangenomen dat deze volledig resulteert uit de algemene luchtkwaliteit (wat niet altijd correct is, indien specifieke bronnen belangrijk zijn) en wordt de achtergrondblootstelling alleen meegeteld voor de tijdsfractie afwezig op het verontreinigde terrein.

beschouwde stof verstaan, die niet het gevolg is van de verontreiniging van de bodem. Hierdoor bekomt men de totale blootstelling per blootstellingsweg. Bij de eerste reeks genormeerde stoffen (zie Vlarebo dd. 1996 (B. VI. Reg., 1996)) werd voor carcinogenen eveneens de achtergrondblootstelling bijgeteld. Bij de daarna genormeerde stoffen wordt voor carcinogenen de achtergrondblootstelling niet meer bijgeteld*. Vervolgens worden de totale orale en de totale dermale blootstelling† gesommeerd. De berekening van de risico-index (RI) loopt vervolgens verschillend naargelang het gaat om niet-carcinogene en om genotoxische carcinogene stoffen.

Voor niet-carcinogenen wordt de som van totale orale blootstelling en totale dermale blootstelling gedeeld door de orale TDI. De totale inhalatoire blootstelling wordt gedeeld door de inhalatoire TDI. De som van beide verhoudingen is de risico-index (RI). De risico-index wordt apart berekend voor kinderen en volwassenen. Voor de bodemsaneringsnormen mag de risico-index van de hoogst blootgestelde groep maximaal 1 bedragen.

Voor genotoxische carcinogenen wordt voor de som van de orale en dermale blootstelling en voor de inhalatoire blootstelling telkens de levenslanggemiddelde blootstelling berekend. Uitgaande van deze levenslanggemiddelde blootstelling wordt de risico-index berekend door telkens de blootstelling te delen door de overeenkomstige aanvaarde dosis (AD) voor carcinogene effecten (hier $1/10^5$) en deze verhoudingen te sommeren. De risico-index voor de bodemsaneringsnorm mag hier eveneens maximaal 1 bedragen. Een uitzondering vormt het bestemmingstype IV (recreatiegebied) waarbij de blootstelling voor carcinogenen niet uitgemiddeld wordt, omdat anders de piekblootstelling gedurende de korte perioden van blootstelling over het hoofd gezien wordt.

Vervolgens wordt nagegaan of de berekende concentraties in milieucompartimenten voldoen aan bestaande normen of toxicologische waarden voor die milieucompartimenten. Het betreft hier drinkwater (tengevolge van permeatie doorheen leidingen), buitenlucht, binnenlucht, gewassen.

* Het niet meer bijtellen van de achtergrondblootstelling bij carcinogenen heeft tot gevolg dat het vooropgestelde extra kankerrisico bij levenslange blootstelling volledig toegekend wordt aan het beschouwde milieucompartiment. In het geval van de bodemsaneringsnormen voor de vaste fase wordt een extra kankerrisico van $1/10^5$ bij levenslange blootstelling volledig toegekend aan de bodemverontreiniging. Voor de bodemsaneringsnormen voor het grondwater wordt eveneens een extra kankerrisico van $1/10^5$ bij levenslange blootstelling volledig toegekend aan de grondwaterverontreiniging.

† De sommatie van de orale en de dermale blootstelling is niet geheel correct. De berekende orale blootstelling is een externe dosis; de berekende dermale blootstelling is een interne dosis. Hier zou in principe een correctie moeten plaatsvinden voor de vertaling van de interne dermale dosis naar een equivalente externe orale dosis (rekening houdend met de orale absorptiefactor). Gezien de onzekerheid op de huidige berekening van de dermale blootstelling zal met een eventuele aanpassing gewacht worden op een volledige herziening van de dermale blootstellingsberekeningen.

- Ecotoxicologisch

Nadat een toetsing heeft plaatsgevonden op basis van humaan toxicologische criteria, wordt ook gekeken naar een aantal "ecotoxicologische" criteria. In landbouwgebied wordt aandacht besteed aan toxiciteit voor gewassen en voor landbouwdieren. In woongebied wordt aandacht besteed aan toxiciteit voor gewassen. Ook in recreatiegebied en industriegebied kunnen normen bijgesteld worden op basis van toxiciteit voor planten, doch hier worden minder strenge criteria gehanteerd.

Indien op basis van ecotoxicologische criteria vastgesteld wordt dat effecten kunnen waargenomen worden bij de voorgestelde humaan toxicologisch onderbouwde normen, vindt een bijstelling van de bodemsaneringsnormen plaats.

3.3.3 Bestemmingstypes

Er worden vijf bestemmingstypes gehanteerd:

Type I:	hoofdfunctie = natuur
Type II:	hoofdfunctie = landbouw en landelijk wonen
Type III:	hoofdfunctie = stedelijk wonen
Type IV:	hoofdfunctie = recreatie
Type V:	hoofdfunctie = industrie

De benadering voor type I komt hier niet aan bod omdat bij dit type hoofdzakelijk ecotoxicologische aspecten doorwegen. Voor de laatste vier types werden in totaal 6 scenario's opgesteld volgens dewelke de berekeningen worden uitgevoerd. De details van de scenario's zijn terug te vinden in "Basisinformatie voor risico-evaluaties" (OVAM, 1996). Per bestemmingstype werden soms meerdere scenario's opgesteld omdat niet a priori kan bepaald worden in welke omstandigheden bodemverontreiniging het grootste risico zal stellen.

- Type II (hoofdfunctie = landbouw en landelijk wonen)

Zowel kinderen als volwassenen zijn als risicogroep aanwezig. De blootstellingsroutes zijn:

- inhalatie van lucht en bodemdeeltjes
- ingestie van bodemdeeltjes
- ingestie van grondwater als drinkwater
- dermaal contact met water en bodemdeeltjes
- verbruik van groenten geteeld op de locatie
- verbruik van vlees en melk voortgebracht op het terrein.

Naast de effecten van de verontreiniging op de mens, moeten ook de effecten van de verontreiniging op gewassen en vee in rekening gebracht worden. De blootstelling wordt verondersteld levenslang op te treden.

- Type III (hoofdfunctie = stedelijk wonen)

Zowel kinderen als volwassenen zijn als risicogroep aanwezig. De blootstellingsroutes zijn:

- inhalatie van lucht en bodemdeeltjes
- ingestie van bodemdeeltjes
- ingestie van leidingwater als drinkwater
- dermaal contact met water en bodemdeeltjes
- verbruik van groenten geteeld op de locatie

De blootstelling wordt verondersteld gedurende een heel leven plaats te vinden.

- Type IV (hoofdfunctie = recreatie)

Er worden twee scenario's onderscheiden. Een eerste scenario beantwoordt aan een vakantieverblijf van twee dagen per week op het terrein. De blootstellingsroutes zijn deze van type III maar zonder verbruik van groenten. Het tweede scenario is verschillend voor volwassenen en kinderen. Voor volwassenen wordt uitgegaan van een persoon die dagelijks twee uren op het terrein aan sport doet. Voor kinderen wordt gedurende de zomer een dagelijks verblijf van enkele uren op een speelterrein aangenomen. De blootstellingswegen zijn in dit geval: inhalatie van lucht en bodemdeeltjes, ingestie van bodemdeeltjes en dermaal contact met bodemdeeltjes.

- Type V (hoofdfunctie = industrie)

De blootstelling is beperkt tot beroepshalve aanwezige volwassenen, gedurende de beroepsactieve periode. De blootstellingsroutes zijn:

- inhalatie van lucht en deeltjes
- ingestie van deeltjes
- ingestie van leidingwater als drinkwater
- dermaal contact met deeltjes

Opnieuw worden twee scenario's onderscheiden. Het eerste scenario staat voor een situatie van arbeiders, die een groot deel van de dag buiten aan het werk zijn. Het tweede scenario heeft betrekking op de situatie van bedienden, die binnen werk verrichten.

3.3.4 Invloed van het bodemtype op de bodemsaneringsnorm bij organische verbindingen

Het gedrag van organische verontreinigingen in de bodem wordt in belangrijke mate beïnvloed door het gehalte organisch materiaal in de bodem. Organische verbindingen vertonen in functie van hun hydrofobiciteit een zekere affiniteit voor sorptie aan het organisch materiaal. Deze affiniteit wordt weergegeven door de verdelingscoëfficiënt bodem/water, die als het product van de verdelingscoëfficiënt organisch materiaal/water met de fractie organisch materiaal kan worden uitgedrukt.

Bij die verbindingen en bestemmingen waar de concentraties in de lucht en water een rol spelen bij de blootstelling, neemt het risico toe bij afnemend gehalte organisch materiaal. Hoe lager het gehalte organisch materiaal, hoe groter het aandeel van de verontreiniging dat zich in oplossing zal bevinden.

Voor organische verbindingen is in Vlarebo (B. VI. Reg., 1996) standaard een omrekeningsformule voorzien voor toetsing van gemeten concentraties aan de normen bij een gehalte organisch materiaal dat afwijkt van de standaardbodem.

$$N(y\%) = \frac{N(2\%) * y}{2}$$

N is de bodemsaneringsnorm bij een gehalte van y % respectievelijk 2 % organisch materiaal.

Strikt genomen is deze omrekening niet toepasbaar voor alle verbindingen en bij alle bestemmingen. Voor verbindingen waar bij een bepaalde bestemming bijvoorbeeld de ingestie van bodemdeeltjes doorweegt in het risico, heeft het gehalte organisch materiaal theoretisch geen invloed op de norm. De geldigheid van deze omrekeningsformule wordt bij de normberekening gecontroleerd.

3.4 Afleiding van de bodemsaneringsnormen voor het grondwater

De bodemsaneringnormen voor het grondwater worden op analoge wijze afgeleid als de drinkwaterrichtlijnen van de WHO.

Voor niet-carcinogenen is het principe dat via het verbruik van drinkwater (in dit geval onbehandeld grondwater) een bepaald percentage van de Toelaatbare Dagelijkse Inname mag ingevuld worden. De berekeningswijze is als volgt:

$$\text{bodemsaneringnorm}(\mu\text{g/l}) = \frac{\text{TDI} * \text{W} * \text{CF}}{\text{Q} * \text{RF}}$$

met

TDI	Toelaatbare Dagelijkse Inname (mg/kg d)
W	lichaamsgewicht (kg) (60 kg volgens WHO)
Q	dagelijkse waterinname (l/d) (hier 2 l/d)
RF	reductiefactor ten opzichte van TDI
CF	correctiefactor van mg/l naar $\mu\text{g/l}$ (1000)

De reductiefactor voor de TDI wordt door WHO per stof bepaald op basis van het aandeel van de verschillende blootstellingswegen (water, lucht, voeding, ...) voor de stof bij de algemene bevolking. De standaardwaarde, indien stofspecifieke informatie ontbreekt, is 10. Dit betekent dat 10 % van de TDI voor de beschouwde stof mag ingevuld worden door drinkwaterverbruik.

Indien voor kinderen een strengere TDI bestaat, wordt deze gebruikt. Het lichaamsgewicht is dan 15 kg en de dagelijkse inname 1 liter per dag.

Voor genotoxische carcinogenen wordt de dosis bij $1/10^5$ gebruikt en wordt geen reductiefactor gehanteerd.

Indien de berekening leidt tot een grondwatersaneringsnorm, die de oplosbaarheid van de stof overschrijdt, dan wordt de oplosbaarheid als saneringsnorm genomen.

De bodemsaneringsnormen voor de bodem en het grondwater staan volledig los van elkaar. Twee redenen liggen hieraan ten grondslag. Omwille van de mobiliteit van het grondwater werd ervoor geopteerd om geen differentiatie in functie van gebruik in te voeren. Indien er een koppeling zou zijn met de erboven liggende bodem, dan zou die differentiatie wel nodig zijn. Daarnaast is de verdunning van een verbinding vanuit de bodem in het grondwater sterk afhankelijk van lokale factoren. De inschatting ervan in een abstract kader bevat een te grote onzekerheid om ze mee te nemen in de normering. Dit betekent wel dat het voldoen aan de bodemsaneringsnormen voor de vaste fase geen garantie inhoudt voor bescherming van het grondwater.

4 OVERZICHT VLAAMSE MILIEUWETGEVING EN INTERNATIONALE AFSPRAKEN

Niettegenstaande PAK ook deelt uitmaken van de petroleumkoolwaterstoffen worden deze hier niet verder besproken omdat de wetgeving reeds toegelicht werd in 'Voorstel voor herziening van de bodemsaneringsnormen voor PAK' (J. Nouwen et al. (2001)). Verder wordt in dit gedeelte dezelfde terminologie zoals in de wetgeving gebruikt. Voor details wordt verwezen naar de betreffende wetgeving.

4.1 Oppervlaktewater

Specifieke normen voor minerale oliën ontbreken. Doorgaans wordt de lozing van dergelijke stoffen achterhaald door bepaling van groepsparameters zoals petroleum ether extraheerbare koolwaterstoffen.

Oppervlaktewater met bestemming zwemwater zoals opgenomen in Vlare II bijlage 2.3.3 mag geen zichtbare laag van minerale oliën op het wateroppervlak vertonen en er mag geen geur waarneembaar zijn.

Voor oppervlaktewater met bestemming viswater en schelpdieren zoals opgenomen in Vlare II bijlage 2.3.4 en 2.3.5. mogen koolwaterstoffen op oliebasis niet in zo grote hoeveelheden in het water voorkomen dat:

- het wateroppervlak met een zichtbare film of de bodem van de waterlopen en meren met bezinksel wordt bedekt;
- de vissen hierdoor een duidelijk aan koolwaterstoffen te wijten smaak krijgen;
- schadelijke effecten bij vissen hiervan het gevolg zijn.

Verder is in de bepalingen voor het jaaremissieverslag Vlare II bijlage 4.1.8 opgenomen dat voor lozingen op het water een aantal componenten van petroleumkoolwaterstoffen dienen bepaald te worden: BTEX, difenyl, benzidine en isopropylbenzeen. Voor difenyl en isopropylbenzeen bedraagt de drempelwaarde 1 µg/l of 1 kg/jaar bedraagt. Voor BTEX is de drempelwaarde 10 keer hoger. Voor benzidine ligt de grens op 1 µg/l of 0,1 kg/jaar.

4.2 Bodem en grondwater

In Tabel 7 zijn de bestaande bodemsaneringsnormen van minerale olie en een aantal petroleumkoolwaterstoffen voor bodem en grondwater zoals momenteel opgenomen in Vlarebo samengevat.

Behalve de grondwatersaneringsnormen zoals vermeld in Vlarebo is er ook nog een grondwaternorm voor minerale oliën opgenomen in Vlare II bijlage 2.4.1. welke niet overeenstemt met de Vlarebo-norm:

Maximaal Toelaatbare Concentratie = 10 µg/l.

Component\Bestemmingstype	Bodem (mg/kg ds)				Grondwater (µg/l)
	I/II	III	IV	V	
Minerale olie	1000	1000	1500	1500	500
Benzeen	0,5	0,5	1	1	10
Tolueen	5	15	135	200	700
Ethylbenzeen	1,5	5	25	70	300
Xyleen	3,5	15	70	190	500
Styreen	0,5	1,5	6	13	20
Hexaan	1	1	6,5	10	180
Heptaan	25	25	25	25	3000
Octaan	75	90	90	90	600

Tabel 7: Overzicht van de Vlarebo-bodemsaneringsnormen voor bodem en grondwater

4.3 Afvalstoffen

In het Vlaams reglement inzake afvalvoorkoming en -beheer (VLAREA) zijn voor minerale olie en verwante petroleumkoolwaterstoffen diverse voorwaarden betreffende afvalstoffen opgenomen:

- Voorwaarden inzake samenstelling en gebruik als meststof of bodemverbeterend middel (bijlage 4.2.1, zie Tabel 8). Deze voorwaarden hebben betrekking zowel op samenstellingsvoorwaarden voor maximum gehalten aan verontreinigende stoffen (subbijlage 4.2.1.A, zie Tabel 9) als gebruiksvoorwaarden voor maximum toelaatbare bodemdosing (subbijlage 4.2.1.B).

Voorwaarden inzake samenstelling voor gebruik in of als bouwstof (zie

- Tabel 10). Het betreft het gebruik in of als niet-vormgegeven (subbijlage 4.2.2.A) en vormgegeven bouwstof (subbijlage 4.2.2.B). Deze voorwaarden komen overeen met de huidig geldende bodemsaneringsnorm type III.
- Voorwaarden inzake samenstelling en concentratie van verontreinigende stoffen voor gebruik als bodem (bijlage 4.2.3, zie Tabel 11).

<i>Component</i>	<i>Concentratie in mg/kg ds</i>
<i>Benzeen</i>	1,1
<i>Ethylbenzeen</i>	1,1
<i>Styreen</i>	1,1
<i>Tolueen</i>	1,1
<i>Xyleen</i>	1,1
<i>Octaan</i>	11
<i>Minerale olie</i> ¹	1125

¹Dit is niet van toepassing bij de beoordeling van behandeld slib.

Tabel 8: Samenstellingsvoorwaarden maximum gehalten aan verontreinigende stoffen

<i>Component</i>	<i>bodemdosering (g/ha/jaar)</i>
<i>Benzeen</i>	2,2
<i>Ethylbenzeen</i>	2,2
<i>Styreen</i>	2,2
<i>Tolueen</i>	2,2
<i>Xyleen</i>	2,2
<i>Octaan</i>	22
<i>Minerale olie</i> ¹	2250

¹Dit is niet van toepassing bij de beoordeling van behandeld Slib.

Tabel 9: Gebruiksvoorwaarden maximum toelaatbare bodemdosing

<i>Component</i>	<i>Concentratie in mg/kg ds</i>
<i>Benzeen</i>	0,5
<i>Ethylbenzeen</i>	5
<i>Styreen</i>	1,5
<i>Tolueen</i>	15
<i>Xyleen</i>	15
<i>Hexaan</i>	1
<i>Heptaan</i>	25
<i>Octaan</i>	90
<i>Minerale olie</i>	1000

Tabel 10: Voorwaarden voor gebruik in of als vormgegeven en niet-vormgegeven bouwstof

<i>Component</i>	<i>Concentratie standaardbodem (mg/kg ds)</i>
<i>Benzeen</i>	0,2
<i>Ethylbenzeen</i>	0,2
<i>Styreen</i>	0,2
<i>Tolueen</i>	0,2
<i>Xyleen</i>	0,2
<i>Hexaan</i>	1
<i>Heptaan</i>	1
<i>Octaan</i>	1
<i>Minerale olie</i>	300

Tabel 11: Voorwaarden inzake samenstelling en concentratie van verontreinigende stoffen voor gebruik als bodem

4.4 Lucht

De algemene emissiegrenswaarden voor industriële bronnen zoals opgenomen in Vlare II bijlage 4.4.2. zijn vermeld in Tabel 12. De concentratiebeperkingen gelden bij een bepaalde massastroom.

<i>Component</i>	<i>Emissiegrenswaarde (mg/Nm³)</i>	<i>Massastroom (g/u)</i>
<i>benzeen</i>	5,0	25
<i>bifenyl</i>	20,0	100
<i>1,3-butadieen</i>	5,0	25
<i>ethylbenzeen</i>	100,0	2000
<i>isopropylbenzeen</i>	100,0	2000
<i>isopropenylbenzeen</i>	100,0	2000
<i>styreen</i>	100,0	2000
<i>tolueen</i>	100,0	2000
<i>trimethylbenzeen</i>	100,0	2000
<i>xylenen</i>	100,0	2000
<i>Olefinische koolwaterstoffen (behalve 1,3-butadieen)</i>	150,0	3000
<i>Paraffinische koolwaterstoffen (behalve methaan)</i>	150,0	3000
<i>pinenen</i>	150,0	3000

Tabel 12: Algemene emissiegrenswaarden voor industriële bronnen

In het Jaaremissieverslag Vlarem II bijlage 4.1.8 moet bij overschrijding van de drempelwaarde voor lucht van een aantal petroleumkoolwaterstoffen de emissiegegevens in het jaarverslag opgenomen worden (zie Tabel 13).

<i>Component</i>	<i>Grenswaarde (kg/jaar)</i>
<i>benzeen</i>	100
<i>styreen</i>	100
<i>tolueen</i>	200
<i>xylenen</i>	200

Tabel 13: Drempelwaarden voor lucht van een aantal petroleumkoolwaterstoffen

4.5 Drinkwater

Zowel de Vlaamse (Besluit van de Vlaamse Executieve van 15 maart 1989) als de Europese drinkwaterrichtlijn (Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, L 229/18, 30.08.80) vermelden een maximaal toelaatbare concentratie van 10 µg/l voor minerale oliën.

4.6 Internationale afspraken en aanbevelingen

Volgens Directive 98/83/EC van 3.11.1998 (Official Journal of the European Communities, L330/42, 5.12.1998) betreffende de kwaliteit van water bedoeld voor menselijke consumptie mag voor benzeen de grenswaarde van 1µg/l niet overschreden worden.

De Wereldgezondheidsorganisatie geeft voor een aantal petroleumkoolwaterstoffen voornamelijk BTEX drinkwaterlimieten. Deze zijn samengevat in Tabel 14.

<i>Component</i>	<i>Drinkwaterlimiet (µg/l)</i>
<i>Benzeen</i>	10
<i>Ethylbenzeen</i>	300
<i>Tolueen</i>	700
<i>Xylenen</i>	500
<i>Styreen</i>	20

Tabel 14: Overzicht van de drinkwaterlimieten voor een aantal petroleumkoolwaterstoffen

Een aantal petroleumkoolwaterstoffen komen voor op diverse prioriteitslijsten. De individuele petroleumkoolwaterstoffen welke door deze internationale afspraken gevat worden zijn telkens tussen haakjes aangegeven (VMM, 1999a):

- Derde Noordzeeconferentie (meta- en para-xyleen, benzeen, toluen, cumeen, ethylbenzeen, 4-tert-butyltolueen, cyclohexaan, ethyltolueen, methylcyclohexaan, minerale oliën, octaan, pentaan) ter reductie van de emissies naar water en/of lucht;
- UNECE-protocol voor Persistente Organische Polluenten (POP's) ter beperking van grensoverschrijdende luchtverontreiniging waarin een reductie van de jaarlijkse emissies van ortho-xyleen geëist wordt;
- EU-richtlijn 76/464/EEG betreffende verontreiniging veroorzaakt door bepaalde gevaarlijke stoffen bedoeld om de verder aquatische verontreiniging tegen te gaan en te reduceren (xylenen, benzeen, toluen, cumeen, ethylbenzeen. Voor petroleumkoolwaterstoffen behorend tot lijst I (zwarte lijst) dienen emissiegrenswaarden of kwaliteitsdoelstellingen vastgelegd te worden in dochterrichtlijnen. Voor lijst II stoffen (grijze lijst) wordt van de lidstaten verwacht dat ze emissiereductieprogramma's opstellen.
- Verordening 793/93 inzake de beoordeling en de beperking van de risico's van bestaande stoffen die bijzondere aandacht behoeven wegens hun effecten op mens en milieu (benzeen, toluen, cumeen, ethylbenzeen, pentaan, cyclohexaan).
- Internationale Commissie voor de bescherming van de Rijn waardoor benzeen behoort tot verplicht te meten gevaarlijke stoffen waarvoor kwaliteitsobjectieven werden vastgelegd;
- De ontwerprichtlijn water van de EU welke gericht is op de waterkwaliteit en de onderlinge afstemming van een aantal bestaande richtlijnen (benzeen);

5 BRONNEN VAN PETROLEUMKOOLOWATERSTOFFEN

Regelmatig komen petroleumkoolwaterstoffen in de bodem terecht als gevolg van menselijke activiteiten. Uit het register van verontreinigde gronden van de OVAM blijkt dat tal van locaties verontreinigd zijn door petroleumkoolwaterstoffen. Sommige ernstig vervuilde locaties zijn ontstaan door langdurig lekkende tanks en/of leidingen of ten gevolge van calamiteiten. Veel voorkomende oorzaken waardoor petroleumkoolwaterstoffen in de bodem terechtkomen zijn (W. Koops, 1985):

- overlopen van tanks tijdens het vullen
- verkeersongevallen met tankwagens
- lekkage van pijpleidingen, tanks,...
- niet functioneren van olievangers bij garages
- doorroesten en in elkaar zakken van tanks
- barsten van tanks bij druktesten
- moedwillige lozingen van afgewerkte oliën
- garage-activiteiten

Als gevolg van overschakeling van huisbrandolie naar aardgas zijn in de jaren zestig en zeventig vele ondergrondse tanks in onbruik geraakt. De levensduur van dergelijke tanks wordt geschat op 20-30 jaar zodat de kans op doorroesten en bijgevolg bodemverontreiniging groot is. In Vlaanderen wordt het aantal particuliere ondergrondse tanks geschat op 600000. Uit een steekproef in de provincie Antwerpen waarbij 398 ondergrondse tanks onderzocht werden, blijkt dat het aantal buiten gebruik gestelde tanks ruw geschat 10 % bedraagt. Het zijn deze tanks die een potentieel gevaar inhouden naar de toekomst toe. Het is immers zo dat veel van deze tanks niet uitgekuist worden met als gevolg dat een bepaalde hoeveelheid stookolie aanwezig blijft. Vaak worden deze tanks opgevuld met water waardoor ze gaan roesten en lekken zodat de resterende hoeveelheid stookolie in de bodem kan sijpelen. Van deze tanks bleek 1,8 % te lekken (PIH, 1997).

Met betrekking tot olieverontreiniging ten gevolge van opslag van brandstoffen voor industrieel gebruik zijn geen systematische gegevens bekend. Op basis van het register van verontreinigde gronden bij de OVAM blijkt duidelijk dat tal van onderzochte industrieterreinen verontreinigd zijn met minerale olie. Verder telde Vlaanderen in 1996 2600 verkooppunten van motorbrandstoffen (VMM, 1996). Andere mogelijke bronnen van bodemverontreiniging door olie zijn olieraffinaderijen (momenteel 5 in Vlaanderen), bereiding van agrochemicaliën (atrazin, bentazon, ...) en landbouwactiviteiten. Lekken van landbouwmachines resulteert in bodemverontreiniging maar wordt verondersteld geen risico te vormen voor het grondwater. Verder wordt minerale olie eveneens aangewend in gewasbescherming (aardappelen, fruit). Concrete data hierover zijn niet beschikbaar (E.H.G. Evers et al, 1997).

In Nederland is de belangrijkste bron van diffuse bodembelasting door petroleumkoolwaterstoffen met petroleumkoolwaterstoffen belaste baggerspecie, gevolgd door bestrijdingsmiddelengebruik. Een andere bron is zuiveringslib (Lijzen, 1995).

Een aantal petroleumkoolwaterstoffen zijn vluchtig. De vluchtige alifatische, olefinische en aromatische petroleumkoolwaterstoffen vormen samen met de vluchtige gechlloreerde koolwaterstoffen één groep van vluchtige organische stoffen. Het wegverkeer en de tankstations vormen de voornaamste bronnen van vluchtige organische stoffen in de omgevingslucht. Samen maken zij meer dan 30

% uit van de totale niet-methaan emissies in Vlaanderen. Verdamping is verantwoordelijk voor 40 % van de vluchtige niet-methaan emissies. Andere belangrijke bronnen zijn het gebruik van solventen, raffinaderijen, chemische productieprocessen, verbrandingsprocessen, gebouwenverwarming en afvalverwerking. Sommige onverzadigde koolwaterstoffen zoals isopreen en de terpenen zijn van natuurlijke oorsprong maar spelen door hun relatief hoge reactiviteit een rol bij de fotochemische smogvorming (VMM, 1999).

6 CHEMIE VAN PETROLEUMPRODUCTEN

6.1 Algemeen

De term 'petroleumkoolwaterstoffen' is een verzamelnaam voor een aantal producten die bestaan uit verschillende destillatiefracties van aardolie: benzine, diesel, kerosine, jet fuel, motorolie, huisbrandolie, wasbenzine, white spirits, terpentijn, thinner, ... De chemische samenstelling van 'minerale olie' kan sterk variëren: ruwe petroleum is samengesteld uit honderden verschillende koolwaterstofcomponenten; commerciële olieproducten worden samengesteld uit specifieke koolwaterstofgroepen en uit additieven en worden gekenmerkt door een aantal typische fysische eigenschappen. Daarenboven wijzigt de samenstelling van minerale olie door verschillende processen zoals vervluchtiging, oplossing, afbraak, ...

Componenten die enkel bestaan uit koolstof en waterstof worden koolwaterstoffen genoemd en maken het grootste deel uit van de verschillende petroleumproducten. Daarnaast komen ook heterocyclische componenten voor in de petroleumproducten. Dit zijn ringstructuren waarbij één of meerdere van de ringatomen geen koolstofatoom is (bijvoorbeeld pyrool). Ze zijn in relatief kleine percentages aanwezig. Met stikstof, zwavel of zuurstof gesubstitueerde koolwaterstoffen kunnen tot meer dan 15 % van het totaal van de ruwe olie uitmaken. Daarnaast komen er tevens metalen en andere elementen zoals V, Ni, Fe, Al, Ca, Na en Cu voor in de petroleumproducten.

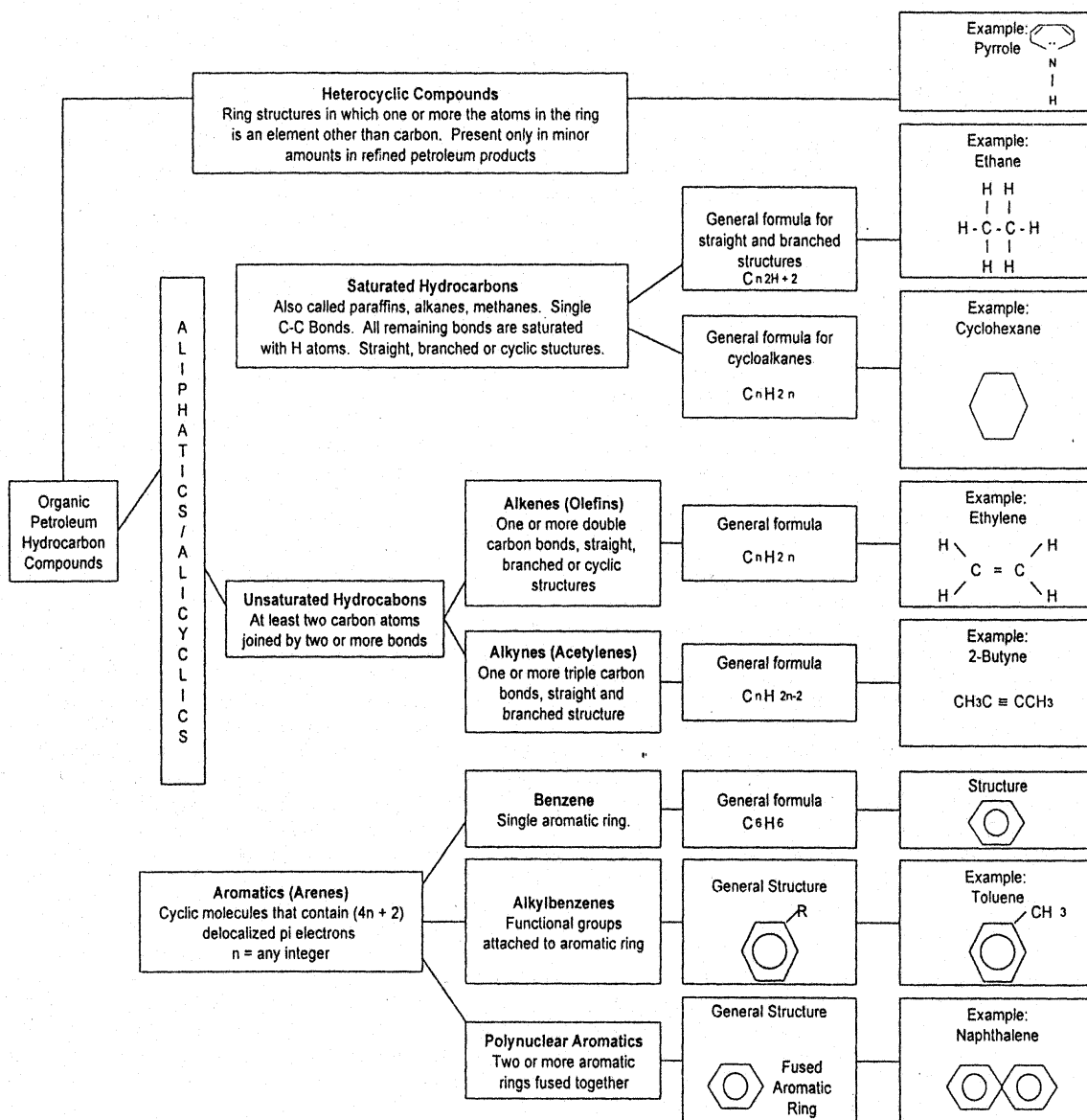
Een classificatie van de componenten van de petroleumproducten wordt gegeven in Figuur 1 (TPHCWG, 1998a). De koolwaterstoffen vormen de belangrijkste componenten van petroleumproducten. Ze kunnen in verschillende structurele configuraties voorkomen en worden opgedeeld in twee grote klassen: de aromaten en de alifaten.

- 1) Aromatische koolwaterstoffen bezitten als basis één of meerdere benzeenringen en worden opgedeeld in twee groepen: de mono-aromaten bezitten één aromatische ring terwijl de polynucleaire aromaten twee of meerdere gefusioneerde benzeenringen als basis bezitten.
- 2) Alifatische koolwaterstoffen kunnen voorkomen in ketenvorm (enkelvoudig of vertakt) en in cyclische vorm. Er wordt onderscheid gemaakt tussen verzadigde koolwaterstoffen en onverzadigde koolwaterstoffen. Verzadigde koolwaterstoffen (synthetische paraffines, alkanen, methanen) worden gekenmerkt door enkelvoudige koolstofbindingen, waarvan al de overige bindingen zijn verzadigd met waterstofatomen. Onverzadigde koolwaterstoffen zijn koolwaterstoffen waarbij op zijn minst 2 koolstofatomen verbonden zijn met een dubbele binding (alkenen of olefinen) of met een drievoudige binding (alkynen of acetylenen). De alkenen kunnen zowel in ketenvorm als in cyclische structuren voorkomen. Alkynen komen enkel voor in ketenvorm.

De organische componenten die aanwezig zijn in ruwe olie, kunnen worden beschreven aan de hand van de ketenlengte en aan de hand van een aantal fysische parameters (kookpunt, dichtheid, viscositeit, kooktraject, vlammpunt, stolpunt, wasgehalte ...). Omdat de moleculaire samenstelling van olieproducten sterk kan variëren, bestaan er eveneens grote verschillen in de fysicochemische eigenschappen. Hierdoor kan ook het milieugedrag sterk variëren. Fysische eigenschappen van oliemengsels zijn bovendien gewoonlijk niet constant en

veranderen met de tijd door natuurlijke afbraak en door allerhande migratieprocessen zoals verdamping, oplossing en uitloging.

Figuur 1: Classificatie van petroleumproducten



6.2 Samenstelling van de petroleumderivaten

De percentages van de verschillende voormelde componenten variëren zeer sterk van olieproduct tot olieproduct doordat de samenstelling van petroleumderivaten afhankelijk is van de oorsprong en de samenstelling van de ruwe olie, van de destillatieprocessen en van de toevoeging van additieven (vb. lood in benzine).

Ruwe olie wordt door destillatie gescheiden in verschillende fracties. Daarbij maakt men onderscheid tussen lichte, midden en zware fracties op basis van het kookpunt traject tijdens de destillatie (lichte fractie: ~10 °C-150 °C, midden fractie: ~150 °C-350 °C, zware fractie: ~350°C-600 °C). De door destillatie ontstane producten kunnen in vier categorieën ondergebracht worden: brandstoffen, smeermiddelen, wassen en asfalt. De brandstoffen bevatten onder andere de lichtere fracties (met lagere kookpunten) welke een belangrijk aandeel van benzineproducten vormen. De middelmatige fracties komen voor in diesels, vliegtuigbrandstoffen en lichte stookolies. De residuele zwaardere fracties komen terecht in zwaardere brandstoffen voor industrieel gebruik. Smeermiddelen worden bekomen uit de midden en zware fractie. Wassen en asfalt worden gewonnen uit de zware fractie (W. Koops, 1985).

De samenstelling van de verschillende commerciële olieproducten varieert sterk. In Volume II van de documenten van de TPH Criteria Working Group (1998b) en Koops (1985) wordt een overzicht gegeven. Een andere belangrijke bron van informatie zijn de rapporten van CONCAWE (product dossier 92/101, 1992; 92/102, 1992; 92/103, 1992; 92/104, 1992; 93/105, 1993; 95/107, 1995; 94/106, 1995; 2/97, 1997; 97/108, 1997; 98/109, 1998). Hierna volgt een korte bespreking.

Brandstoffen:

- Aardgas bestaat voornamelijk uit methaan (C₁). In vloeibare vorm wordt het aangeduid met LNG (Liquified natural gas).
- Vloeibaar gemaakt petroleumgas (LPG) bestaat uit C₂-C₅ koolwaterstoffen welke bij kamertemperatuur gasvormig zijn maar door een kleine temperatuurverlaging en/of drukverhoging vloeibaar te maken zijn. LPG bestaat hoofdzakelijk uit propaan en butaan in diverse mengverhoudingen. LPG wordt gemaakt van de gasvormige producten die vrijkomen bij de fabricage van benzine en andere lichte petroleumproducten.
- Benzine is voornamelijk samengesteld uit koolwaterstoffen met C₄-C₁₂ koolwaterstoffen. Het aandeel aromaten bedraagt 10-40 %. Aan benzine worden een hele reeks additieven toegevoegd zoals antiklop-middelen (o.a. methyl-tert-butylether (MTBE), tetraethyllood (TEL), tetramethyllood (TML), tert-butyl alcohol), antioxidantia (aminofenolen, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol), antivriesmiddelen (o.a. alcoholen, glycolen, amiden, aminen, organofosfaat-zouten), loodvangers (ethyleendibromide (EDB) en ethyleendichloride (EDC)) kleurstoffen (o.a. alkyl derivaten van azobenzeen-4-azo-2-naftol). Van deze additieven worden enkel lood, MTBE, TEL en EDB gedetecteerd in milieumonsters. Men onderscheidt twee soorten benzines: benzine voor verbrandingsmotoren en nafta voor industriële doeleinden zoals oplosmiddel en reinigingsmiddel (petroleumether, wasbenzine, terpetine).
- Kerosine bevat voornamelijk C₉-C₁₇ koolwaterstoffen. Zowel alifatische als aromatische koolwaterstoffen zijn aanwezig. Aromaten maken 10 tot 20 % van de producten uit. Kerosine wordt gebruikt voor straalmotoren (de zogenaamde 'Jet Fuels': JP-4 (dichtheid ~0,75 g/ml, Equivalent Koolstofgetal EC = 5-14), JP-5 (dichtheid ~0,82 g/ml, EC = 8-17), JP-7 (EC = 10-17), JP-8 (dichtheid

- ~0,81 g/ml, EC = 7-18)) kerosinebranders (dichtheid ~0,80 g/ml, EC = 6-16) en in de industrie als oplosmiddel en verdunner (verdunding van asfalt).
- Diesel (dichtheid ~0,83 g/ml, EC = 8-21) en lichte stookolie (dichtheid ~0,90 g/ml, EC = 8-21) bestaan hoofdzakelijk uit C₁₁-C₂₀ koolwaterstoffen en worden gebruikt voor respectievelijk hoge snelheidsmotoren en huisverwarming. Stookolie bestaat voor 25 tot 35 % uit aromatische koolwaterstoffen (alkylbenzenen en naftalenen). De concentraties benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen zijn normaal laag. Door hun hoger moleculair gewicht zijn de C₁₀-C₂₀ koolwaterstoffen minder vluchtig en minder wateroplosbaar dan de koolwaterstoffen die aanwezig zijn in benzine en in kerosine. Net zoals benzine bevat ook diesel diverse additieven waaronder: verbrandingscatalysatoren (organometalen van Ba, Ca, Mn, Fe), antioxidantia (o.a. 2,6-dialkylfenolen, 2,4,6-trialkylfenolen), detergenten/dispersiemiddelen (alcoholen, aminen, carbonzuren, sulfonaten, alkylfenolen). Van deze additieven wordt in milieumonsters enkel barium gedetecteerd.
- Zware stookolie (dichtheid ~0,95 g/ml, EC = 12-34) bevat hoofdzakelijk C₁₉-C₂₅ koolwaterstoffen, is donker gekleurd en is duidelijk meer visceus dan water. Zware stookolie bevat 15 tot 40 % aromatische koolwaterstoffen (voornamelijk alkylfenantreenen en naftalenen). Stikstof-, zwavel- of zuurstofbevattende componenten kunnen 15 tot 30 % van de olie uitmaken. Sommige stookolies hebben een dichtheid die groter is dan deze van water. Dergelijke zware stookolie wordt gebruikt voor commerciële en industriële verbranders.
- Ruwe olie (dichtheid ~0,94 g/ml, EC = 1-34) voor raffinage bevat hoge concentraties n-alkanen, vertakte alkanen, cycloalkanen, lage concentraties BTEX, PAK, naftalenen en variabele concentraties aan zwavel heterocyclische verbindingen.

Smeermiddelen:

- Motorolie en smeerolie (EC = 18-34) zijn relatief visceus en onoplosbaar in water in de bodem. Ze bestaan hoofdzakelijk uit C₂₀-C₄₅ koolwaterstoffen en zijn aangerijkt met de meer complexe oliemoleculen zoals cycloparaffines en polyaromaten met minstens drie ringen. Aromaten kunnen 10 tot 30 % van de olie uitmaken. Ook moleculen die stikstof, zwavel of zuurstof bevatten komen in de olie voor. Sommige van deze oliën zijn aangerijkt met metalen.

Wassen:

- Petroleumwas is kristallijn bij kamertemperatuur en bestaat uit hoogmoleculaire paraffinen (smelttraject 40 - 90 °C). Toepassingen zijn boenwas, conservering van voedingsproducten zoals appels en sinaasappels, waterafstotend en waterdicht maken van kleding, bereiding van kaarsen. Er zijn twee typen te onderscheiden:

Paraffine (was) welke voornamelijk uit n-alkanen en enkele iso- en cycloalkanen bestaat. Het smelttraject bedraagt 41 °C tot 71 °C.

Microkristallijne was bestaat voornamelijk uit iso-paraffinen en naftenen en een klein gedeelte aromaten. Het smelttraject varieert van 60 - 90 °C.

Asfalt of bitumen:

- Asfalt of bitumen bestaat uit vaste en bijna-vaste residu's van de destillatie van ruwe olie. Toepassingen liggen in de wegenbouw, dakbedekking, bescherming tegen corrosie en vochtafstotend papier.

Daarnaast is er ook afvalolie. De samenstelling van afvalolie is zeer variabel en heel moeilijk te voorspellen.

Uit het voorgaande blijkt dat petroleumproducten complexe mengsels zijn van honderden koolwaterstoffen, variërend van laagmoleculaire, vluchtige, korte keten organische componenten tot hoogmoleculaire, lange keten, vertakte componenten. De exacte samenstelling van petroleumproducten varieert afhankelijk van de oorsprong van de ruwe olie (ruwe olie wordt gewonnen uit ondergrondse reserves welke sterk variëren in samenstelling) en van de toegepaste destillatieprocessen gebruikt om het product te produceren.

Gedurende deze processen wordt de ruwe olie gescheiden in fracties met een gelijkaardig kookpunt. Deze fracties worden dan gemodificeerd door kraken (een proces om lange keten alifaten om te zetten in kortere alkanen, alkenen en waterstof), condensatie, polymerisatie en alkylering. Nadien worden ze omgezet in commerciële producten zoals nafta, benzine, vliegtuigbrandstof en andere brandstoffen. De samenstelling van elk van deze producten kan variëren naargelang de betrokken raffinaderij, periode van het jaar, variatie van de additieven en andere factoren. De chemische samenstelling van een petroleumproduct kan verder beïnvloed worden door verwerking en/of biologische modificatie na vrijstelling in het milieu (ATSDR, 1999). De kenmerken van de belangrijkste commerciële petroleum-producten worden samengevat in (Koops, 1985; T.L. Potter en K.E. Simons, 1998)

Tabel 15 (W. Koops, 1985; T.L. Potter en K.E. Simons, 1998).

<i>Product</i>	<i>Aantal C-atomen</i>	<i>Kookpunt (°C)</i>	<i>Smeltpunt (°C)</i>	<i>Dichtheid (g/ml)</i>	<i>Vol. % in ruwe olie</i>
<i>Gas</i>	2-5	40			
<i>Benzine</i>	4-12	15-210		~0,73	9-43
<i>Kerosine</i>	9-17	150-300	-38	0,78-0,85	11-15
<i>Diesel</i>	11-20	190-350	-30 à 17	0,85-0,92	
<i>Gasolie</i>	12-25	180-400	-15 à -17	0,84-0,86	15-25
<i>Stookolie</i>	12-25	200-370	-23 à 60	0,83-1,07	
<i>Smeerolie</i>	17-25	400-515	-25 à -15	0,90	
<i>Wassen</i>	12	370-515	41 à 96	0,90	0-30
<i>Asfaltresidu</i>	26	340	36	0,93-0,97	20-45

(Koops, 1985; T.L. Potter en K.E. Simons, 1998)

6.3 Impact van verwerking op de samenstelling

Wanneer petroleumproducten in het milieu vrijgesteld worden, verandert de productsamenstelling. Deze verschijnselen worden verwerking genoemd. De belangrijkste verweringsprocessen zijn oplossing in water, vervluchtiging en biodegradatie. In geval van verlies op het land of wateroppervlakken kan fotodegradatie eveneens significant zijn.

Elk verweringsproces beïnvloedt de verschillende families van koolwaterstoffen anders. Zo lijken aromatische koolwaterstoffen meer oplosbaar te zijn dan alifatische koolwaterstoffen. Anderzijds zijn alifaten vluchtiger. Wanneer dus een brandstofmengsel in het milieu geloosd wordt, dan zullen de belangrijkste waterpolluenten aromaten zijn en vormen de alifaten de belangrijkste luchtcontaminanten. Oplosbaarheid en vluchtigheid van elk van deze stoffen neemt af met toenemend moleculair gewicht. Algemeen geldt dat meer oplosbare en vluchtige moleculen het snelst uit een verontreinigde bodem verdwijnen. Doorgaans hebben deze stoffen het laagste molecuulgewicht zodat er een verschuiving naar de hogere moleculair gewicht koolwaterstoffen optreedt in de achterblijvende materialen.

De snelheid van verwerking bij oplossing in water of vervluchtiging van individuele petroleumkoolwaterstoffen wordt vertraagd door het feit dat brandstoffen mengsels zijn. Zo is de oplosbaarheid van zuiver benzeen in water ongeveer 188 mg/l. De evenwichtsconcentratie van benzeen in water in contact met benzine welk 1 % benzeen bevat, bedraagt 20 mg/l. De oplosbaarheid en vluchtigheid van individuele componenten in petroleumkoolwaterstofmengsels is proportioneel met de oplosbaarheid en vluchtigheid van de individuele component in de zuivere toestand en zijn molfractie in het mengsel. De oplosbaarheid en de vluchtigheid nemen af wanneer de stof aanwezig is in een mengsel.

De effecten van uitloging en afbraak van benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX) van benzine in bodem werden geëvalueerd in laboratoriumexperimenten. Benzeen is de meest oplosbare van de homologe reeks en ethylbenzeen en xylenen zijn de minst oplosbare. Benzeen wordt relatief snel verwijderd van een benzine-verzadigde bodem terwijl de molfracties van ethylbenzeen en xylenen toenemen. De uitloogsnelheid is direct proportioneel met de wateroplosbaarheid in zuivere toestand. Gelijkaardige trends van toenemende uitloging met toenemende wateroplosbaarheid zouden van toepassing zijn voor BTEX in andere petroleumproducten en voor andere homologe series.

Indien vervluchtiging eerder dan oplossing het dominerend verweringsproces is, zullen de lagere homologen binnen de serie het eerst verwijderd worden. Hoe groter de vluchtigheid van een verbinding des te sneller deze component uit een koolwaterstofmengsel verwijderd wordt. Aangezien alkanen vluchtiger zijn dan aromaten worden ze preferentieel uit mengsels verwijderd. Volgende sequentie is van toepassing: alkenen = alkanen > aromaten = cycloalkanen.

Indien men de oplossings- en vervluchtigingstrends samen beschouwt, kan men de samenstelling van brandstofmengsels bij vrijstelling in het milieu voorspellen. Indien vervluchtiging het dominerend proces is zal het verlies aan lagere moleculaire alkanen de meest significante verandering in het product zijn. In

situaties waarbij oplossingsgedrag overheerst zullen aromaten - benzeen het snelst - preferentieel uit het mengsel verwijderd worden.

Een derde proces dat bijna altijd operationeel is wanneer petroleum mengsels vrijgesteld worden in het milieu, is biodegradatie. Milieufactoren zoals zuurstofgehalte, pH, temperatuur, vocht, nutriëntenconcentraties en microbiota beïnvloeden de snelheid van biodegradatie. Optimale condities zijn een bijna neutrale licht alkalische pH (pH = 6 - 8), een vochtgehalte 50-70 % van de waterhoudende capaciteit van de bodem en een temperatuur tussen de 18 °C en 30°C. Men heeft uitvoerig aangetoond dat bijna alle bodems en sedimenten populaties bacteriën of andere organismen bevatten welke in staat zijn petroleumkoolwaterstoffen af te breken. Deze degradatie gebeurt zowel in aan- als in afwezigheid van zuurstof. Twee sleutelfactoren bepalen de afbraaksnelheid: zuurstofvoorziening en moleculaire structuur. Algemeen geldt dat degradatie sneller is onder aërobe omstandigheden. Trends in degradatiesnelheden volgens structuur zijn: (1) n-alkanen, vooral in het C₁₀-C₂₅ gebied breken vlot af (2) isoalkanen breken trager af (3) alkenen zijn trager afbreekbaar dan alkanen (4) BTEX worden gemetaboliseerd door micro-organismen wanneer aanwezig in niet-toxische concentraties (5) PAK degraderen trager dan monoaromaten (6) degradatie van de hogere molecuulair gewicht cycloalkanen kan zeer traag verlopen. Deze trends resulteren in verwijdering van de vlot afbreekbare moleculen en de opstapeling van de meer resistente componenten in de restanten.

Biodegradatie beïnvloedt sterk de samenstelling van diesel na morsverliezen in de bodem. In het begin worden de n-alkanen selectief afgebroken. Na verloop van enkele weken of maanden zijn deze volledig afgebroken. De componenten welke vlot herkenbaar zijn in de overblijvende fractie zijn isoprenoiden waaronder pristaan C₁₉ en fytaan C₂₀. Dit kan eveneens gebruikt worden om de ouderdom van een verontreiniging in de bodem te schatten (I.R. Kaplan et al. 1996, L.B. Christiansen et al. 1993, zie ook bijlage 2). Dit zijn alkanen met sterk vertakte structuren. De vertakkingen remmen de snelheid van biodegradatie sterk af. Uiteindelijk worden deze stoffen ook afgebroken en blijft een complex residu achter. De beperkte informatie betreffende de samenstelling voor dergelijke complexe mengsel geeft aan dat er geen detecteerbare concentraties BTEX achterblijven en dat de concentraties van carcinogene PAK erg laag zijn.

Verweerde petroleummengsels zijn zeer complex en bevatten dikwijls geen significante hoeveelheden carcinogene componenten welke een beperkende factor vormen in de sanering van een site.

Biodegradatie wordt eveneens beïnvloed door het volume van de in het milieu vrijgestelde olie. Bij lage concentraties in de bodem (0,5 - 1 %) is biodegradatie onafhankelijk van de olieconcentratie. Bij hogere concentraties kan biodegradatie negatief beïnvloed worden. De concentratiegrens waarbij biodegradatie afneemt is onduidelijk. Andere inhiberende effecten zijn de vorming van toxische organische intermediairen afkomstig van de afbraak van aromatische koolwaterstoffen zoals fenol en benzoëzuur. Deze remmen microbiële populaties af. Zware metalen kunnen eveneens biodegradatie afremmen (ATSDR, 1999).

7 FYSICOCHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

Om te evalueren hoe een bepaalde chemische stof zich in het milieu zal gedragen, is kennis omtrent een aantal fysicochemische eigenschappen van de stof vereist. De fysicochemische eigenschappen van de verschillende petroleumkoolwaterstoffen werden samengevat in Volume III van de documenten van de TPHCWG (1997a). In het kader van het project dat door deze werkgroep werd uitgevoerd, werden deze eigenschappen in een uitgebreid literatuuronderzoek opgezocht en samengevat.

Een overzicht wordt gegeven in Tabel 16 (TPHCWG, 1997a). Deze tabel bevat gegevens over de volgende eigenschappen:

- aantal koolstofatomen;
- equivalent koolstofgetal (EC);
- moleculair gewicht (MW);
- oplosbaarheid (S);
- soortelijk gewicht (SG);
- dampdruk (VP);
- constante van Henry (H);
- octanol-water verdelingscoëfficiënt K_{ow} ;
- organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënt K_{oc} ;
- diffusieconstante in lucht (D_{air});
- diffusieconstante in water (D_w);

Daarnaast bevat Tabel 16 ook nog gegevens betreffende Chemical Abstracts (registry) System number CAS #; de uitloofactor LF en de vervluchtigingsfactor VF. Om het aantal tabellen beperkt te houden werden deze eigenschappen reeds in Tabel 16 opgenomen. Een bespreking volgt in hoofdstuk 7 (Gedrag van petroleumderivaten in de bodem).

Het equivalent koolstofgetal (EC) is in het kader van de risicobepaling van petroleumproducten een zeer belangrijke parameter omdat al de overige eigenschappen kunnen gekoppeld worden aan dit getal. Het EC geeft het equivalent kookpunt weer voor koolwaterstoffen en is gebaseerd op equivalente retentietijden bekomen bij gebruik van analyse met een kookpuntgevoelige chromatografische kolom genormaliseerd ten opzichte van n-alkanen. Met ander woorden, het EC van een koolwaterstof X geeft het aantal koolstofatomen weer dat een denkbeeldige n-alkaan met hetzelfde kookpunt als koolwaterstof X zou hebben. Het equivalent koolstofgetal is dus een vaste eigenschap van een bepaalde koolwaterstof en geeft het aantal koolstoffen weer dat een n-alkaan met hetzelfde kookpunt zou bezitten. Voor n-alkanen is bijgevolg het EC gelijk aan het aantal C-atomen. Voor vertakte alkanen, alkenen en aromaten verschilt het EC van het aantal koolstof atomen (zie ook Tabel 8). Zo heeft hexaan 6 koolstofatomen en een kookpunt van 69 °C. Het equivalent koolstof getal bedraagt 6. Benzeen heeft eveneens 6 koolstofatomen maar een kookpunt van 80 °C. Op basis van zijn kookpunt en de retentietijd op een kookpuntgevoelige gaschromatografische kolom bedraagt het equivalent koolstofgetal van benzeen 6,5 (J.B. Gustaphson et al., 1997). Voor details wordt verwezen naar 'Vol. III van de documenten van de TPHCWG' door J.B. Gustaphson et al. (1997) en 'Basisinformatie voor risico-evaluaties' (OVAM, 1996).

Voor de permeatie van organische verbindingen is slechts één studie beschikbaar, namelijk deze van KIWA (Vonk, 1985). Uit deze studie is gebleken dat met name lage dichtheid polyethyleen (LDPE)-leidingen permeatie vertonen. Het mechanisme voor permeatie door PVC is anders dan bij LDPE en betreft een zwellingsproces in

plaats van diffusie. Dit zwellingsproces treedt pas op bij concentraties waar in geval van LDPE al lang problemen zouden zijn opgetreden. Voor de berekening van permeatie door LDPE wordt door RIVM (Van den Berg, 1994) daarom een aangepaste formule gebruikt. Daarbij wordt niet de maximale concentratie na stilstand, maar een langdurig gemiddelde concentratie als maatgevende concentratie aangehouden. Verder wordt alleen permeatie vanuit het bodemwater beschouwd en niet via de bodemlucht. Hiervoor gebruikt men de data van KIWA (Vonk, 1985), bijkomende gegevens van de Gemeentelijke Drinkwaterleiding Rotterdam en schattingen op basis van structuurgelijkenis. Dit zou beter overeenstemmen met de praktijkervaring. Permeatiedata voor de individuele blokken van petroleumproducten zijn niet beschikbaar. Daarom werd uit de beschikbare data van RIVM de meest representatieve chemische substantie geselecteerd. Deze substantie evenals zijn permeatiecoëfficiënt werd beschouwd als zijnde representatief voor het ganse blok. Voor elk blok werd één permeatiecoëfficiënt geselecteerd voor PE. De permeatiecoëfficiënt voor PVC werd bekomen door voor elk blok de overeenstemmende permeatiecoëfficiënt voor PE te delen door een factor 1000. De gebruikte permeatiecoëfficiënten voor de berekeningen zijn opgenomen in bijlage 3.

Naast voormelde eigenschappen welke het milieugedrag bepalen wordt een olie eveneens gekarakteriseerd door een reeks andere eigenschappen welke onder andere van belang zijn bij de identificatiedoelinden van olie en de bepaling van het gedrag van de olie bij een ongeval. Deze eigenschappen zijn: dichtheid, viscositeit, kooktraject, vlammpunt, stolpunt en wasgehalte. In het kader van de berekening van bodemsaneringsnormen is dit minder relevant zodat hierop niet verder wordt ingegaan. Voor details wordt verwezen naar de literatuur (Koops, 1985).

Tabel 16 : Overzicht van de fysicochemische eigenschappen

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Alkylbenzenen															
Benzeen	6	6,50	78,11	1780	0,8765	1,25.10 ⁻¹	2,25.10 ⁻¹	2,13	8,12.10 ¹	80,1	8,80.10 ⁻²	9,80.10 ⁻⁶	71-43-2	9,00.10 ⁻²	5,61.10 ⁻⁴
Tolueen	7	7,58	92,13	515	0,8669	3,75.10 ⁻²	2,74.10 ⁻¹	2,69	2,34.10 ²	110,6	8,70.10 ⁻²	8,60.10 ⁻⁶	108-88-3	3,37.10 ⁻²	2,53.10 ⁻⁴
Ethylbenzeen	8	8,50	106,2	152	0,867	1,25.10 ⁻²	3,58.10 ⁻¹	3,13	5,37.10 ²	136,2	7,50.10 ⁻²	7,80.10 ⁻⁶	100-41-4	1,50.10 ⁻²	1,27.10 ⁻⁴
m-Xyleen	8	8,60	106,2	160	0,8842	1,09.10 ⁻²	2,95.10 ⁻¹	3,20	6,12.10 ²	139	7,00.10 ⁻²	7,80.10 ⁻⁶	108-38-3	1,32.10 ⁻²	8,60.10 ⁻⁵
p-Xyleen	8	8,61	106,2	215	0,8611	1,15.10 ⁻²	2,33.10 ⁻¹	3,18	5,90.10 ²	138			106-42-3	1,38.10 ⁻²	
o-Xyleen	8	8,81	106,2	220	0,8802	1,15.10 ⁻²	2,28.10 ⁻¹	3,15	5,57.10 ²	144	8,70.10 ⁻²	1,00.10 ⁻⁵	95-47-6	1,45.10 ⁻²	9,09.10 ⁻⁵
Styreen	8	8,83	104,14	300	0,906	7,90.10 ⁻³	1,23.10 ⁻¹	3,05	4,61.10 ²	145,2	7,10.10 ⁻²	8,00.10 ⁻⁶	100-42-5	1,76.10 ⁻²	4,84.10 ⁻⁵
Isopropylbenzeen	9	9,13	120,2	50	0,8618	6,02.10 ⁻³	5,92.10 ⁻¹	3,63	1,38.10 ³	154,2	6,50.10 ⁻²	7,10.10 ⁻⁶	98-82-8	5,92.10 ⁻³	7,17.10 ⁻⁵
n-Propylbenzeen	9	9,47	120,2	52	0,862	4,44.10 ⁻³	4,20.10 ⁻¹	3,69	1,54.10 ³	159,2	5,98.10 ⁻²	7,83.10 ⁻⁶	103-65-1	5,30.10 ⁻³	4,19.10 ⁻⁵
1-Methyl-3-ethylbenzeen	9	9,55	120,2		0,8645	3,86.10 ⁻³		3,63	1,38.10 ³	161,5	5,65.10 ⁻²		620-14-4		
1-Methyl-4-ethylbenzeen	9	9,57	120,2	95	0,8614	3,90.10 ⁻³	2,02.10 ⁻¹	3,63	1,38.10 ³	162	5,76.10 ⁻²		622-96-8	5,94.10 ⁻³	
1,3,5-Trimethylbenzeen	9	9,62	120,2	50	0,8652	3,21.10 ⁻³	3,15.10 ⁻¹	3,58	1,25.10 ³	164,7	6,28.10 ⁻²	7,85.10 ⁻⁶	108-67-8	6,52.10 ⁻³	4,06.10 ⁻⁵
1-Methyl-2-ethylbenzeen	9	9,71	120,2	75	0,8867	3,26.10 ⁻³	2,14.10 ⁻¹	3,63	1,38.10 ³	165,2	5,83.10 ⁻²		611-14-3	5,94.10 ⁻³	
1,2,4-Trimethylbenzeen	9	9,84	120,2	57	0,8758	2,66.10 ⁻³	2,30.10 ⁻¹	3,60	1,30.10 ³	169,4	6,04.10 ⁻²	7,85.10 ⁻⁶	95-63-6	6,29.10 ⁻³	2,75.10 ⁻⁵
t-Butylbenzeen	10	9,84	134,22	30	0,8665	2,82.10 ⁻³	5,17.10 ⁻¹	4,11	3,41.10 ³	169	6,27.10 ⁻²	7,29.10 ⁻⁶	98-06-6	2,41.10 ⁻³	2,46.10 ⁻⁵
Isobutylbenzeen	10	9,96	134,22	10,1	0,8532	2,47.10 ⁻³	1,3410 ⁰	4,01	2,83.10 ³	170	5,98.10 ⁻²		538-93-2	2,89.10 ⁻³	
sec-Butylbenzeen	10	9,98	134,22	17	0,8621	2,37.10 ⁻³	7,63.10 ⁻¹	4,10	2,83.10 ³	173	6,27.10 ⁻²	7,29.10 ⁻⁶	135-98-8	2,90.10 ⁻³	4,37.10 ⁻⁵
1,2,3-Trimethylbenzeen	9	10,06	120,2	70	0,8944	1,97.10 ⁻³	1,38.10 ⁻¹	3,55	1,19.10 ³	176,1	6,02.10 ⁻²		526-73-8	6,91.10 ⁻³	

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
1-Methyl-3-isopropylbenzeen	10	10,09						4,10	3,35.10 ³						
1-Methyl-4-isopropylbenzeen	10	10,13	134,22	34	0,857	2,01.10 ⁻³	3,25.10 ⁻¹	4,10	3,35.10 ³	177,1			99-87-6	2,46.10 ⁻³	
1,3-Diethylbenzeen	10	10,40						4,10	3,35.10 ³						
1,4-Diethylbenzeen	10	10,46						4,10	3,35.10 ³		5,94.10 ⁻²				
n-Butylbenzeen	10	10,50	134,22	13,8	0,8601	1,35.10 ⁻³	5,38.10 ⁻¹	4,26	4,53.10 ³	183	5,98.10 ⁻²		104-51-8	1,82.10 ⁻³	
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzeen	10	10,51						4,14							
1,2-Diethylbenzeen	10	10,52						4,10	3,35.10 ³						

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
1,4-Dimethyl-2-ethylbenzeen	10	10,68						4,14	3,61.10 ³						
1,2-Dimethyl-4-ethylbenzeen	10	10,75						4,14	3,61.10 ³						
1,3-Dimethyl-2-ethylbenzeen	10	10,81						4,14	3,61.10 ³						
1-Methyl-t-butylbenzeen	11	10,92						4,73	1,10.10 ⁴						
1,2-Dimethyl-3-ethylbenzeen	10	10,93						4,14	3,61.10 ³						
1,2,4,5-Tetramethylbenzeen	10	11,05	134,22	3,48	0,838	6,51.10 ⁻⁴	1,03	4,10	3,35.10 ³	196,8	5,61.10 ⁻²		95-93-2	2,45.10 ⁻³	
1,2,3,5-Tetramethylbenzeen	10	11,09	134,22		0,8585	6,12.10 ⁻⁴		4,04	2,99.10 ³	198			527-53-7		
n-Pentylbenzeen	11	11,49	148,25	3,85	0,8585	4,34.10 ⁻⁴	6,84.10 ⁻¹	4,90	1,52.10 ⁴	205,4			538-68-1	5,44.10 ⁻⁴	
1,2,3,4-Tetramethylbenzeen	10	11,57	134,22		0,9052	4,44.10 ⁻⁴		3,90	2,30.10 ³	205			48-23-3		
1,3,5-Triethylbenzeen	12	12,10						5,23	2,83.10 ⁴						
1,2,4-Triethylbenzeen	12	12,29						5,23	2,83.10 ⁴						
n-Hexylbenzeen	12	12,50	162,28	1,02	0,861	1,34.10 ⁻⁴	8,74.10 ⁻¹	5,52	4,89.10 ⁴	226			1077-16-3	1,69.10 ⁻⁴	
4-Methylbifenyyl	13	14,92	168,24	4,05	1,105			4,63	9,11.10 ³	267,5			644-08-6		
4,4'-Dimethylbifenyyl	14	16,55	182,27	0,175	0,917			5,09	2,17.10 ⁴	295			613-33-2		
Isopentylbenzeen	11							4,90	1,52.10 ⁴						
1,3-Dimethyl-5-t-butylbenzeen	12							5,23	2,83.10 ⁴						
Fenylcyclohexaan	12							4,99	1,80.10 ⁴						
1-t-Butyl-3,4,5-trimethylbenzeen	13							5,72	7,14.10 ⁴						
n-Heptylbenzeen	13							5,82	8,62.10 ⁴						

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
n-Octylbenzeen	14							6,34	2,30.10 ⁵						
Xyleen (gemengde isomeren)	8		106,2	180		5,7610 ⁰			2,40.10 ²		7,22.10 ⁻²	8,50.10 ⁻⁶	1330207		
1-Methyl-2-n-propylbenzeen	10							4,10	3,35.10 ³						
1-Methyl-3-n-propylbenzeen	10							4,10	3,35.10 ³						
1-Methyl-2-isopropylbenzeen	10							4,10	3,35.10 ³						
1,3-Dimethyl-4-ethylbenzeen	10							4,14	3,61.10 ³						
1-Methyl-3-t-butylbenzeen	11							4,73	1,10.10 ⁴						
Alkyl Naftalenen															
1,4,5-Trimethylnaftaleen	13	10,60	176,2	2,1	2	1,64.10 ⁻⁵	2,31.10 ⁻²	5,00	1,83.10 ⁴	185			2131-41-1	4,50.10 ⁻⁴	

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Naftaleen	10	11,69	128,19	31	1,03	3,63.10 ⁻⁴	1,74.10 ⁻²	3,37	8,44.10 ²	218	5,90.10 ⁻²	7,50.10 ⁻⁶	91-20-3	9,70.10 ⁻³	3,13.10 ⁻⁶
2-Methylnaftaleen	11	12,84	142,2	25	1,0058	1,11.10 ⁻⁴	2,07.10 ⁻²	3,86	2,13.10 ³	241,9	5,60.10 ⁻²	7,84.10 ⁻⁶	91-57-6	3,86.10 ⁻³	1,41.10 ⁻⁶
1-Methylnaftaleen	11	12,99	142,2	28	1,022	8,72.10 ⁻⁵	1,81.10 ⁻²	3,87	2,17.10 ³	244,6	5,70.10 ⁻²		90-12-0	3,79.10 ⁻³	
1,5-Dimethylnaftaleen	12	13,87	156,23	3,1				4,38	5,68.10 ³	249			571-61-9		
2-Ethylnaftaleen	12	13,99	156,23	8	0,992	3,95.10 ⁻⁵	3,15.10 ⁻²	4,40	5,90.10 ³	251,2			939-27-5	1,40.10 ⁻³	
1-Ethylnaftaleen	12	14,41	156,23	10,1	1,0082	2,48.10 ⁻⁵	1,57.10 ⁻²	4,40	5,90.10 ³	258,7			1127-76-0	1,40.10 ⁻³	
2,6-Dimethylnaftaleen	12	14,60	156,23	1,7	1,142	9,15.10 ⁻⁵	5,19.10 ⁻²	4,31	4,98.10 ³	262			581-40-2	1,66.10 ⁻³	
1,4-Dimethylnaftaleen	12	14,60	156,23	11,4	1,0166	2,24.10 ⁻⁵	1,26.10 ⁻²	4,37	5,58.10 ³	262			571-58-4	1,48.10 ⁻³	
1,3-Dimethylnaftaleen	12	14,77	156,23	8	1,0144			4,42	6,13.10 ³	265			575-41-7		
2,3-Dimethylnaftaleen	12	15,00	156,23	2,5	1,003	6,09.10 ⁻⁵	2,52.10 ⁻²	4,40	5,90.10 ³	269			581-40-8	1,40.10 ⁻³	
1-Fenylnaftaleen	16							5,06	2,05.10 ⁴						
Nafteno-benzenen															
Indaan	9	10,27	118,18	100	0,9639	1,94.10 ⁻³	9,40.10 ⁻²	3,33	7,83.10 ²	178			496-11-7	1,04.10 ⁻²	
5-Methylindaan	11	11,28						3,65	1,43.10 ³						
4-Methylindaan	11	11,33						3,65	1,43.10 ³						
2-Methylindaan	11	11,39						3,65	1,43.10 ³						
Tetralin (tetrahydronaftaleen)	10	11,70	132,21	15	0,9695	5,23.10 ⁻⁴	1,89.10 ⁻¹	3,83	2,01.10 ³	207,65			119-64-2	4,08.10 ⁻³	
Bifenyl	12	14,26	154,2	7	1,04	3,66.10 ⁻⁵	1,16.10 ⁻²	3,90	2,30.10 ³	256			92-52-4	3,58.10 ⁻³	
Acenaftyleen	12	15,06	152,2	16,1	0,89	4,09.10 ⁻⁵	3,39.10 ⁻³	4,00	2,77.10 ³	270	4,40.10 ⁻²	7,53.10 ⁻⁶	208-96-8	2,97.10 ⁻³	1,40.10 ⁻⁷

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Acenafteen	12	15,50	154,21	3,8	1,19	1,50.10 ⁻⁵	4,91.10 ⁻³	3,92	2,38.10 ³	277,5	4,21.10 ⁻²	7,69.10 ⁻⁶	83-32-9	3,45.10 ⁻³	2,26.10 ⁻⁷
Fluoreen	13	16,55	166,2	1,9	1,202	7,06.10 ⁻⁶	3,19.10 ⁻³	4,18	3,90.10 ³	295	3,60.10 ⁻²	7,88.10 ⁻⁶	86-73-7	2,12.10 ⁻³	7,69.10 ⁻⁸
1-Methylfluoreen	14	17,99	180,25	1,09				4,97	1,73.10 ⁴	318			1730-37-6		
Fluoranteen	16	21,85	202,3	0,26	1,252	8,61.10 ⁻⁸	4,17.10 ⁻⁴	5,22	2,78.10 ⁴	375	3,02.10 ⁻²	6,35.10 ⁻⁶	206-44-0	2,97.10 ⁻⁴	1,23.10 ⁻⁹
2,3- Benzofluoreen	17	23,83	216,3	0,002				5,75	7,55.10 ⁴	402			243-17-4		
1,2- Benzofluoreen	17	24,20	216,3	0,0454				5,40	3,90.10 ⁴	407			238-84-6		
Benz(b)fluoranteen	20	30,14	252,32	0,0015		6,67.10 ⁻⁸		5,80	8,30.10 ⁴	481	2,26.10 ⁻²	5,56.10 ⁻⁶	205-99-2		
Benz(k)fluoranteen	20	30,14	252,32	0,0008		4,07.10 ⁻¹¹	6,46.10 ⁻⁶	6,00	1,21.10 ⁵	481	2,26.10 ⁻²	5,56.10 ⁻⁶	207-08-9	6,82.10 ⁻⁵	1,22.10 ⁻¹¹
Indeno (1,2,3-cd) pyreen	21	35,01	276,3	0,062		1,00.10 ⁻⁹	2,07.10 ⁻¹¹	7,00	8,00.10 ⁵	536	2,30.10 ⁻²	4,41.10 ⁻⁶	53-70-3	1,03.10 ⁻⁵	7,69.10 ⁻¹³

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
5-Methylthrohydronaftaleen	11							4,40	5,90.10 ³						
6-Methylthrohydronaftaleen	11							4,40	5,90.10 ³						
1-Methylindaan	11							3,65	1,43.10 ³						
Polyaromatische Koolwaterstoffen															
Fenantreen	14	19,36	178,2	1,1	1,03	1,12.10 ⁻⁶	1,31.10 ⁻³	4,57	8,14.10 ³	339	3,30.10 ⁻²	7,47.10 ⁻⁶	85-01-8	1,01.10 ⁻³	1,40.10 ⁻⁸
Antraceen	14	19,43	178,2	0,045	1,283	7,68.10 ⁻⁷	1,60.10 ⁻³	4,54	7,69.10 ³	340	3,24.10 ⁻²	7,74.10 ⁻⁶	120-12-7	1,07.10 ⁻³	1,77.10 ⁻⁸
9-Methyl antraceen	15	20,45	192,26	0,261	1,065		4,30.10 ⁻²	5,07	2,09.10 ⁴	355			779-02-2	3,95.10 ⁻⁴	
2-Methyl antraceen	15	20,73	192,26	0,03	1,81			5,15	2,43.10 ⁴	359			613-12-7		
1-Methylfenantreen	15	20,73	192,26	0,27				5,14	2,39.10 ⁴	359			832-69-6		
Pyreen	16	20,80	202,3	0,132	1,271	1,17.10 ⁻⁷	3,71.10 ⁻⁴	5,18	2,57.10 ⁴	360	2,70.10 ⁻²	7,24.10 ⁻⁶	129-00-0	3,21.10 ⁻⁴	1,07.10 ⁻⁹
Benz(a)antraceen	18	26,37	228,3	0,011	1,2544	5,98.10 ⁻⁹	2,34.10 ⁻⁴	5,91	1,02.10 ⁵	435	5,10.10 ⁻²	9,00.10 ⁻⁶	56-55-3	8,08.10 ⁻⁵	3,22.10 ⁻¹⁰
Trifenyleen	18	26,61	228,3	0,043	1,302	1,19.10 ⁻⁹	4,84.10 ⁻⁶	5,49	4,62.10 ⁴	438			217-59-4	1,79.10 ⁻⁴	
Chryseen	18	27,41	228,3	0,0015	1,274	1,06.10 ⁻⁹	1,80.10 ⁻⁴	5,79	8,14.10 ⁴	448	2,48.10 ⁻²	6,21.10 ⁻⁶	218-01-9	1,01.10 ⁻⁴	1,58.10 ⁻¹⁰
Benz(e)pyreen	20	31,17	252,3	0,004		2,38.10 ⁻¹⁰	8,07.10 ⁻⁶	6,44	2,78.10 ⁵	493			192-97-2	2,97.10 ⁻⁵	
Benz(a)pyreen	20	31,34	252,3	0,0038		2,10.10 ⁻¹⁰	1,86.10 ⁻⁵	6,04	1,31.10 ⁵	495	4,30.10 ⁻²	9,00.10 ⁻⁶	50-32-8	6,32.10 ⁻⁵	2,96.10 ⁻¹¹
Peryleen	20	31,34	252,32	0,0004	1,35		1,21.10 ⁻⁶	6,25	1,94.10 ⁵	495			198-55-0	4,25.10 ⁻⁵	
1,2,5,6-dibenzantraceen	22	33,92	278,4	0,0005	1,28	1,33.10 ⁻⁸	3,07.10 ⁻⁶	6,75	4,99.10 ⁵	524	2,00.10 ⁻²	5,24.10 ⁻⁶	53-70-3	1,66.10 ⁻⁵	2,40.10 ⁻¹²
Benzo(ghi)peryleen	21	34,01	268,36	0,0003		2,22.10 ⁻¹⁰	3,03.10 ⁻⁵	6,50	3,11.10 ⁵	525	4,90.10 ⁻²	5,56.10 ⁻⁶	191-24-2	2,65.10 ⁻⁵	1,59.10 ⁻¹¹
Coroneen	24	34,01	300,36	0,0001				6,75	4,99.10 ⁵	525			191-07-1		
3-Methylcholantreen	21		268,36	0,0019	1,28	3,41.10 ⁻¹⁰	5,85.10 ⁻⁵	6,42	2,68.10 ⁵				56-49-5	3,09.10 ⁻⁵	

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Piceen	22		278,3	0,0004				7,19	1,14.10 ⁵						
2-Ethylantraceen	16		206,3	0,03				5,15	2,43.10 ⁴						
9,10-Dimethylantraceen	16		206,3	0,056				5,25	2,94.10 ⁴				781-43-1		
1-Methylpyreen	17							5,45	4,29.10 ⁴						
5-Methylchryseen	19		242,1	0,0073				6,42	2,68.10 ⁵						
Normaal alkanen															
Propaan	3	3,00	44,09	62,4	0,58	8,5010 ⁰	2,89.10 ¹	2,36	1,25.10 ²	-42	1,09.10 ⁻¹		74-98-6	1,44.10 ⁻²	
n-Butaan	4	4,00	58,13	61,4	0,5786	2,4010 ⁰	3,87.10 ¹	2,89	3,41.10 ²	-0,5	9,57.10 ⁻²		106-97-8	8,78.10 ⁻³	

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
n-Pentaaan	5	5,00	72,15	38,5	0,6262	6,75.10 ⁻¹	5,17.10 ¹	3,45	9,82.10 ²	36,07	8,17.10 ⁻²		109-66-0	4,64.10 ⁻³	
n-Hexaaan	6	6,00	86,17	9,5	0,6593	1,99.10 ⁻¹	7,39.10 ¹	4,11	3,41.10 ³	68,95	2,00.10 ⁻¹	7,77.10 ⁻⁶	110-54-3	1,81.10 ⁻³	8,45.10 ⁻³
n-Heptaaan	7	7,00	100,21	2,93	0,6837	6,03.10 ⁻²	8,43.10 ¹	5,00	1,83.10 ⁴	98,42	6,59.10 ⁻²	7,59.10 ⁻⁶	142-82-5	4,21.10 ⁻⁴	7,37.10 ⁻⁴
n-Octaaan	8	8,00	114,23	0,66	0,7027	1,78.10 ⁻²	1,26.10 ²	5,15	2,43.10 ⁴	125,7	5,98.10 ⁻²	7,13.10 ⁻⁶	111-65-9	3,15.10 ⁻⁴	7,45.10 ⁻⁴
n-Nonaan	9	9,00	128,26	0,22	0,7177	5,64.10 ⁻³	1,34.10 ²	5,65	6,25.10 ⁴	150,8	5,30.10 ⁻²	5,97.10 ⁻⁶	111-84-2	1,28.10 ⁻⁴	2,87.10 ⁻⁴
n-Decaaan	10	10,00	142,29	0,052	0,7301	1,73.10 ⁻³	1,93.10 ²	6,25	1,94.10 ⁵	174,1	5,00.10 ⁻²	5,62.10 ⁻⁶	124-18-5	4,19.10 ⁻⁵	1,28.10 ⁻⁴
n-Undecaaan	11	11,00	156,32	0,04	0,7402	5,15.10 ⁻⁴	7,49.10 ¹	6,94	7,14.10 ⁵	195,9	4,70.10 ⁻²	5,31.10 ⁻⁶	1120-21-4	1,15.10 ⁻⁵	1,28.10 ⁻⁵
n-Dodecaan	12	12,00	170,33	0,0037	0,7487	1,55.10 ⁻⁴	3,17.10 ²	7,24	1,26.10 ⁶	216,3	4,50.10 ⁻²	5,06.10 ⁻⁶	112-40-3	6,54.10 ⁻⁶	2,94.10 ⁻⁵
n-Tridecaan	13	13,00	185,36		0,755	9,54.10 ⁻⁵		7,57	2,35.10 ⁶		4,20.10 ⁻²	4,78.10 ⁻⁶			
n-Tetradecaan	14	14,00	198,4	0,0007		3,83.10 ⁻⁵	1,56.10 ²	7,20	1,17.10 ⁶	252	4,00.10 ⁻²	4,60.10 ⁻⁶		7,06.10 ⁻⁶	1,39.10 ⁻⁵
n-Pentadecaan	15	15,00	212,42		0,769	1,53.10 ⁻⁵		8,63	1,74.10 ⁷	270	3,90.10 ⁻²	4,43.10 ⁻⁶			
n-Hexadecaan	16	16,00	226,4	5.10 ⁻⁵	0,7749	6,30.10 ⁻⁶	1,57.10 ²	8,25	8,47.10 ⁶	287	3,70.10 ⁻²	4,20.10 ⁻⁶	544763	9,74.10 ⁻⁷	1,78.10 ⁻⁶
n-Heptadecaan	17	17,00	240,4		0,778	2,68.10 ⁻⁶		9,69	1,28.10 ⁸	303	3,60.10 ⁻²	4,09.10 ⁻⁶			
n-Octadecaan	18	18,00	254,4	4.10 ⁻⁶	0,777	1,14.10 ⁻⁶	2,51.10 ²	9,32	6,39.10 ⁷	317	3,30.10 ⁻²	3,75.10 ⁻⁶		1,29.10 ⁻⁷	3,37.10 ⁻⁷
n-Nonadecaan	19	19,00	268,53		0,777	4,99.10 ⁻⁷		10,74	9,33.10 ⁸	330	3,10.10 ⁻²	3,58.10 ⁻⁶			
n-Eicosaan	20	20,00	282,6	3.10 ⁻⁷	0,788	2,23.10 ⁻⁷	8,00.10 ¹	11,27	2,54.10 ⁹		3,10.10 ⁻²	3,61.10 ⁻⁶		3,25.10 ⁻⁹	2,54.10 ⁻⁹
n-Heneicosaan	21	21,00													
n-Hexacosaan	26	26,00	366,7	1.10 ⁻¹⁰			8,10.10 ⁰								
Onvertakte keten Alkenen/Alkynen															
Trans-2-buteen	4	4,10						2,31	1,14.10 ²						

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Cis-2-buteen	4	4,25						2,33	1,18.10 ²						
1-Penteen	5	4,89	70,14	148	0,6405	8,39.10 ⁻¹	1,63.10 ¹	2,80	2,88.10 ²	30	8,29.10 ⁻²	8,72.10 ⁻⁶	109-67-1	1,52.10 ⁻²	6,45.10 ⁻³
Trans-2-penteen	5	5,08						2,80	2,88.10 ²	36,9					
1-Pentyn	5	5,13	68,13	1570	0,6901	5,68.10 ⁻¹	1,01.10 ⁰	2,12	7,97.10 ¹	40,18	8,37.10 ⁻²	9,14.10 ⁻⁶	627-19-0	8,08.10 ⁻²	2,15.10 ⁻³
Cis-2-penteen	5	5,16	70,134	203	0,6556	6,50.10 ⁻¹	9,20.10 ⁰	2,20	9,27.10 ¹	36,9			627-20-3	3,43.10 ⁻²	
1-Hexeen	6	5,90	84,16	50	0,6732	2,45.10 ⁻¹	1,68.10 ¹	3,39	8,77.10 ²	63,4	7,19.10 ⁻²	7,91.10 ⁻⁶	592-41-6	7,23.10 ⁻³	2,76.10 ⁻³
Trans-3-hexeen	6	6,02						3,39	8,77.10 ²						
Cis-3-hexeen	6	6,03						3,39	8,77.10 ²						

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Trans-2-hexeen	6	6,05						3,39	8,77.10 ²						
1-Hexyn	6	6,09	82,15	360	0,7155	1,79.10 ⁻¹	1,67.10 ⁰	2,73	2,52.10 ²	71,5			693-02-7	2,90.10 ⁻²	
Cis-2-hexeen	6	6,14						3,39	8,77.10 ²						
Cis-3-hepteen	7	7,01						3,99	2,72.10 ³						
Trans-2-hepteen	7	7,05	98,19	15	0,7012	6,37.10 ⁻²	1,70.10 ¹	3,99	2,72.10 ³	95,7			14686-13-6	2,76.10 ⁻³	
1-Octeen	8	7,89	112,1	2,7	0,7149	2,29.10 ⁻²	3,89.10 ¹	4,57	8,14.10 ³	121,3	8,37.10 ⁻²	6,63.10 ⁻⁶	111-66-0	9,45.10 ⁻⁴	9,69.10 ⁻⁴
1-Noneen	9	8,69	126,24	1,12	0,7292	7,03.10 ⁻³	3,24.10 ¹	5,15	2,43.10 ⁴	146,88	8,37.10 ⁻²	5,76.10 ⁻⁶	124-11-8	3,33.10 ⁻⁴	2,84.10 ⁻⁴
1-Deceen	10	9,91	140,27	0,1	0,7408	2,13.10 ⁻³	1,22.10 ²	5,31	3,29.10 ⁴	170,5	8,37.10 ⁻²	5,36.10 ⁻⁶	872-05-9	2,37.10 ⁻⁴	7,66.10 ⁻⁴
Propyleen	3							1,77	4,12.10 ¹						
Trideceen	13							7,03	8,46.10 ⁵						
Vertakte keten alkanen															
Isobutaan	4	3,67	58,13	48,9	0,5571	3,52.10 ⁰	4,86.10 ¹	2,80	2,88.10 ²	-11,7	9,11.10 ⁻²		78-78-4	7,95.10 ⁻³	
Neopentaaan	5	4,32	72,15	33,2	0,591	1,70.10 ⁰	8,87.10 ¹	3,11	5,17.10 ²	9,5	8,10.10 ⁻²	8,66.10 ⁻⁶	109-66-0	4,39.10 ⁻³	9,94.10 ⁻³
Isopentaaan	5	4,75	72,15	13,8	0,6193	9,04.10 ⁻¹	1,93.10 ²	3,21	6,24.10 ²	27,8	8,17.10 ⁻²		78-78-4	2,30.10 ⁻³	
2,2-Dimethylbutaan	6	5,37	86,17	18,4	0,6492	4,20.10 ⁻¹	8,05.10 ¹	3,82	1,97.10 ³	49,74	7,20.10 ⁻²	7,78.10 ⁻⁶	75-83-2	2,57.10 ⁻³	4,69.10 ⁻³
2,3-Dimethylbutaan	6	5,68	86,17	19,1	0,6616	3,16.10 ⁻¹	5,83.10 ¹	3,85	2,09.10 ³	58	7,10.10 ⁻²	7,80.10 ⁻⁶	79-29-8	2,76.10 ⁻³	3,60.10 ⁻³
2-Methylpentaan	6	5,72	86,17	13,8	0,6532	2,78.10 ⁻¹	7,11.10 ¹	3,74	1,70.10 ³	60,27	7,11.10 ⁻²		107-83-5	2,96.10 ⁻³	
3-Methylpentaan	6	5,85	86,17	12,8	0,6643	2,50.10 ⁻¹	6,87.10 ¹	3,60	1,30.10 ³	83,28	7,00.10 ⁻²	7,68.10 ⁻⁶	96-14-0	3,50.10 ⁻³	5,30.10 ⁻³
2,2-Dimethylpentaan	7	6,25	100,21	4,4	0,6739	1,38.10 ⁻¹	1,29.10 ²	4,14	3,61.10 ³	79,2	6,50.10 ⁻²	7,10.10 ⁻⁶	590-35-2	1,48.10 ⁻³	3,89.10 ⁻³
2,4-Dimethylpentaan	7	6,31	100,21	4,06	0,6727	1,29.10 ⁻¹	1,30.10 ²	4,14	3,61.10 ³	80,5	6,40.10 ⁻²	7,07.10 ⁻⁶	108-08-7	1,47.10 ⁻³	3,87.10 ⁻³

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
2,2,3-Trimethylbutaan	7	6,36	100,21	4,38	0,6901	1,35.10 ⁻¹	1,26.10 ²	4,03	2,93.10 ³	80,9	6,60.10 ⁻²	7,30.10 ⁻⁶	464-06-2	1,70.10 ⁻³	4,44.10 ⁻³
3,3-Dimethylpentaan	7	6,55	100,21	5,94	0,6936	1,08.10 ⁻¹	7,45.10 ¹	4,14	3,61.10 ³	86,06	6,50.10 ⁻²	7,12.10 ⁻⁶	562-49-2	1,74.10 ⁻³	2,65.10 ⁻³
2-Methylhexaan	7	6,68	100,21	2,54	0,6786	8,67.10 ⁻²	1,40.10 ²	3,16	5,68.10 ²	90	1,87.10 ⁻¹	7,10.10 ⁻⁶	591-76-4	3,04.10 ⁻³	2,51.10 ⁻²
2,3-Dimethylpentaan	7	6,69	100,21	5,25	0,6951	9,06.10 ⁻²	7,07.10 ¹	4,14	3,61.10 ³	89,9	6,60.10 ⁻²	7,35.10 ⁻⁶	565-59-3	1,76.10 ⁻³	2,58.10 ⁻³
3-Methylhexaan	7	6,76	100,21	3,3	0,6871	8,10.10 ⁻²	1,01.10 ²	4,27	4,62.10 ³	92	6,50.10 ⁻²	7,23.10 ⁻⁶	589-34-4	1,34.10 ⁻³	2,76.10 ⁻³
3-Ethylpentaan	7	6,86	100,21					4,27	4,62.10 ³		6,40.10 ⁻²	7,10.10 ⁻⁶			
2,2,4-Trimethylpentaan	8	6,89	114,23	2,44	0,6919	6,47.10 ⁻²	1,24.10 ²	4,54	7,69.10 ³	99,2	6,00.10 ⁻²	6,59.10 ⁻⁶	540-84-1	8,61.10 ⁻⁴	2,02.10 ⁻³
2,2-Dimethylhexaan	8	7,25						4,67	9,83.10 ³		5,90.10 ⁻²	6,50.10 ⁻⁶			

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
2,2,3,3-Tetramethylbutaan	8	7,30	114,23		0,8242	2,74.10 ⁻²		4,40	5,90.10 ³	106,5	6,00.10 ⁻²	6,65.10 ⁻⁶	594-82-1		
2,5-Dimethylhexaan	8	7,36	114,23		0,694			4,67	9,83.10 ³		5,90.10 ⁻²	6,47.10 ⁻⁶			
2,2,3-Trimethylpentaan	8	7,37						4,54	7,69.10 ³		6,20.10 ⁻²	6,89.10 ⁻⁶			
2,4-Dimethylhexaan	8	7,38	115,67		0,705			4,67	9,83.10 ³	109	6,17.10 ⁻²				
3,3-Dimethylhexaan	8	7,45						4,67	9,83.10 ³		6,10.10 ⁻²	6,82.10 ⁻⁶			
2,3,4-Trimethylpentaan	8	7,55	114,23	2	0,7191	3,55.10 ⁻²	8,30.10 ¹	4,54	7,69.10 ³	113,4	6,00.10 ⁻²	6,65.10 ⁻⁶	565-75-3	9,21.10 ⁻⁴	1,44.10 ⁻³
2,3,3-Trimethylpentaan	8	7,58						4,54	7,69.10 ³		6,00.10 ⁻²	6,71.10 ⁻⁶			
2,3-Dimethylhexaan	8	7,65	115,67	0,13	0,72			4,67	9,83.10 ³	116	5,90.10 ⁻²	6,59.10 ⁻⁶			
2-Methyl-3-ethylpentaan	8	7,66						4,54	7,40.10 ³		6,10.10 ⁻²	6,82.10 ⁻⁶			
2-Methylheptaan	8	7,71	114,23	0,85	0,698	2,57.10 ⁻²	1,41.10 ²	4,80	1,26.10 ⁴	117,6	5,80.10 ⁻²	6,42.10 ⁻⁶	562-27-6	5,61.10 ⁻⁴	1,45.10 ⁻³
4-Methylheptaan	8	7,72						4,80	1,26.10 ⁴		5,90.10 ⁻²	6,52.10 ⁻⁶			
3,4-Dimethylhexaan	8	7,74						4,67	9,83.10 ³		5,90.10 ⁻²	6,61.10 ⁻⁶			
3-Methylheptaan	8	7,78	114,2	0,792	0,708	2,58.10 ⁻²	1,52.10 ²	4,80	1,26.10 ⁴	115	6,00.10 ⁻²	6,63.10 ⁻⁶		5,55.10 ⁻⁴	1,59.10 ⁻³
3-Ethylhexaan	8	7,79						4,80	1,26.10 ⁴		6,00.10 ⁻²	6,71.10 ⁻⁶			
2,2,5-Trimethylhexaan	9	7,87	128,26	1,15	0,7072	2,18.10 ⁻²	9,95.10 ¹	5,06	3,48.10 ⁴	124	5,50.10 ⁻²		3522-94-9	2,27.10 ⁻⁴	
2,2,4-Trimethylhexaan	9	7,93						5,06	2,05.10 ⁴		6,08.10 ⁻²				
2,4,4-Trimethylhexaan	9	8,07						5,06	2,05.10 ⁴						
2,3,5-Trimethylhexaan	9	8,24						5,06	2,05.10 ⁴						
2,2-Dimethylheptaan	9	8,28	128,26		0,71			5,20	2,67.10 ⁴	130					
2,4-Dimethylheptaan	9	8,34						5,20	2,67.10 ⁴						

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
3,3-Dimethylheptaan	9	8,42						5,20	2,67.10 ⁴						
2,5-Dimethylheptaan	9	8,47	128,26		0,715			5,20	2,67.10 ⁴	136					
2,6-Dimethylheptaan	9	8,47						5,20	2,67.10 ⁴						
3,4-Dimethylheptaan	9	8,62						5,20	2,67.10 ⁴						
2,3-Dimethylheptaan	9	8,64						5,20	2,67.10 ⁴						
4-Ethylheptaan	9	8,69						5,32	3,35.10 ⁴						
4-Methyloctaan	9	8,71	128,3	0,115	0,7199	8,90.10 ⁻³	4,06.10 ²	5,32	3,35.10 ⁴	142,4				2,08.10 ⁻⁴	
3-Ethylheptaan	9	8,77						5,32	3,35.10 ⁴						

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
3-Methyloctaan	9	8,78	128,3	1,42	0,714	8,12.10 ⁻³		5,32	3,35.10 ⁴	143			2216-33-3		
2,6-Dimethyloctaan	10	9,32						5,85	9,12.10 ⁴						
2-Methylnonaan	10	9,72						5,85	9,12.10 ⁴						
3-Methylnonaan	10	9,78						5,85	9,12.10 ⁴						
2,2,4-trimethylheptaan	10							5,60	5,69.10 ⁴						
3,3,5-trimethylheptaan	10							5,60	5,69.10 ⁴						
4-Methylnonaan	10							5,85	9,12.10 ⁴						
2,4,6-Trimethylheptaan	10							5,60	5,69.10 ⁴						
4-Methyldecaan	11							6,38	2,48.10 ⁵						
2-Methyldecaan	11							6,38	2,48.10 ⁵						
2-Methylundecaan	12							6,78	5,28.10 ⁵						
2,6-Dimethyldecaan	12							6,78	5,28.10 ⁵						
2,6-Dimethylundecaan	13							7,31	1,44.10 ⁶						
2,4-Dimethyl-3-ethylpentaan	9							5,06	2,05.10 ⁴						
2-Methyl-3-ethylhexaan	9							5,20	2,67.10 ⁴						
2,3,3-Trimethylhexaan	9							5,06	2,05.10 ⁴						
2-Methyloctaan	9							5,32	3,35.10 ⁴						
Vertakte keten alkenen															
3-Methyl-1-buteen	5	4,57	70,14	130	0,6272	1,1810 ⁰	2,21.10 ¹	2,66	2,21.10 ²	20,1	8,14.10 ⁻²		563-45-1	1,46.10 ⁻²	
2-Methyl-1-buteen	5	4,96						2,66	2,21.10 ²						

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
2-Methyl-2-buteen	5	5,21						2,66	2,21.10 ²						
4-Methyl-cis-2-penteen	6	5,69						3,19	6,01.10 ²						
2,3-Dimethyl-1-buteen	6	5,70						3,30	7,40.10 ²						
4-Methyl-trans-2-penteen	6	5,73						3,19	6,01.10 ²						
2-Methyl-1-penteen	6	5,89	84,16	78	0,6799	2,57.10 ⁻¹	1,131.0 ¹	3,20	6,12.10 ²	60,7			76-20-3	1,04.10 ⁻²	
2-Methyl-2-penteen	6	6,07						3,19	6,01.10 ²						
3-Methyl-cis-2-penteen	6	6,11						3,19	6,01.10 ²						
3-Methyl-trans-2-penteen	6	6,22						3,19	6,01.10 ²						

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
4,4-Dimethyl-trans-2-penteen	7	6,23						3,59	1,28.10 ³						
4,4-Dimethyl-cis-2-penteen	7	6,47						3,59	1,28.10 ³						
2,4-Dimethyl-1-penteen	7	6,48						3,59	1,28.10 ³						
3-Ethyl-2-penteen	7	7,07						3,72	1,63.10 ³						
2,3-Dimethyl-1-penteen	7							3,59	1,28.10 ³						
4,4-Dimethyl-1-penteen	7							3,59	1,28.10 ³						
Cycloalkanen															
Cyclopentaaan	5	5,66	70,14	156	0,7454	4,18.10 ⁻¹	7,69.10 ⁰	3,00	4,20.10 ²	49,3	8,57.10 ⁻²	9,54.10 ⁻⁶	287-92-3	1,52.10 ⁻²	3,15.10 ⁻³
Methylcyclopentaaan	6	6,27	84,16	42	0,7486	1,81.10 ⁻¹	1,48.10 ¹	3,37	8,44.10 ²	71,8	7,52.10 ⁻²	8,39.10 ⁻⁶	96-37-7	7,66.10 ⁻³	2,69.10 ⁻³
Cyclohexaaan	6	6,59	84,16	55	0,7786	1,25.10 ⁻¹	7,84.10 ⁰	3,44	9,63.10 ²	80,7	8,39.10 ⁻²	9,10.10 ⁻⁶	110-83-8	7,57.10 ⁻³	1,57.10 ⁻³
1,1-Dimethylcyclopentaaan	7	6,72						3,83	2,01.10 ³						
1-Cis-3-dimethylcyclopentaaan	7	6,82						3,83	2,01.10 ³						
1-Trans-3-dimethylcyclopentaaan	7	6,85						3,83	2,01.10 ³						
1-Trans-2-dimethylcyclopentaaan	7	6,87						3,83	2,01.10 ³						
n-Propylcyclopentaaan	8	7,10	112,21	2,04	0,7763	1,62.10 ⁻²	3,64.10 ¹	4,37	5,58.10 ³	101	6,18.10 ⁻²	7,00.10 ⁻⁶	2040-96-2	1,34.10 ⁻³	9,53.10 ⁻⁴
1-Trans-2-trans-4-trimethylcyclopentaaan	8	7,19	112,21		0,7665	5,30.10 ⁻²		4,35	5,37.10 ³	103,5					
1-Cis-2-dimethylcyclopentaaan	7	7,21						3,83	2,01.10 ³						
Methylcyclohexaaan	7	7,22	98,19	14	0,7694	6,10.10 ⁻²	1,75.10 ¹	3,88	2,21.10 ³	100,9	6,66.10 ⁻²	7,66.10 ⁻⁶	108-87-2	3,32.10 ⁻³	1,22.10 ⁻³
1,1,3-Trimethylcyclopentaaan	8	7,25	112,21	3,73	0,7703	5,23.10 ⁻²	6,44.10 ¹	4,35	5,37.10 ³	104,9			4516-69-2	1,30.10 ⁻³	
Ethylcyclopentaaan	7	7,34	98,19		0,7665	5,25.10 ⁻²		3,84	2,05.10 ³	103,5	6,74.10 ⁻²		1640-89-7		

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
1-Trans-2-cis-3-trimethylcyclopentaa	8	7,51	112,21					4,35	5,37.10 ³						
1,1,2-Trimethylcyclopentaa	8	7,67	112,21					4,35	5,37.10 ³						
1-Cis-3-dimethylcyclohexaan	8	7,75	112,21					4,39	5,79.10 ³						
1-Trans-4-dimethylcyclohexaan	8	7,80	112,2	3,84	0,763		3,56.10 ¹	4,39	5,79.10 ³	119,4				1,30.10 ⁻³	
1-Trans-2-dimethylcyclohexaan	8	7,94	112,21	3,73	0,776	2,55.10 ⁻²	3,14.10 ¹	4,39	5,79.10 ³	124			6876-23-9	1,32.10 ⁻³	
1-Trans-3-dimethylcyclohexaan	8	7,99	112,21					4,39	5,79.10 ³			6,88.10 ⁻⁶			
Ethylcyclohexaan	8	8,38	112,2		0,7879			4,40	5,90.10 ³	131,8			1678-91-7		
1,1,3-Trimethylcyclohexaan	9	8,45	126,24	1,77	0,7664	1,46.10 ⁻²	4,26.10 ¹	4,91	1,55.10 ⁴	138,94		1 6,77.10 ⁻⁶	3073-66-3	5,12.10 ⁻⁴	-

Tabel 16: Overzicht van de fysicochemische eigenschappen (vervolg)

Stof	Aantal C	EC	MW	S(mg/l)	SG	VP(atm)	H(c/c)	log kow	Koc	BP(C)	Dair (cm ² /s)	Dw(cm ² /s)	CAS #	LF	VF
Pentylcyclopentaaan	10	10,37	140,26	0,115	0,7912	1,50.10 ⁻³	7,48.10 ¹	5,39	3,83.10 ⁴	180			3741-00-2	2,09.10 ⁻⁴	
1-Methyl-cis-2-ethylcyclopentaaan	8							4,36	5,47.10 ³						
1-Methyl-trans-3-ethylcyclopentaaan	8							4,36	5,47.10 ³						
1-Trans-2-trans-4-trimethylcyclohexaaan	8							4,91	1,55.10 ⁴						
1-Methyl-2-ethylcyclohexaaan	9							4,92	1,58.10 ⁴						
1-Methyl-3-ethylcyclohexaaan	9							4,92	1,58.10 ⁴						
1,3,5-Trimethylcyclohexaaan	9							4,91	1,55.10 ⁴						
1-Methyl-4-ethylcyclohexaaan	9							4,92	1,58.10 ⁴						
n-Propylcyclohexaaan	9							4,93	1,61.10 ⁴						
n-Butylcyclohexaaan	10							5,46	4,37.10 ⁴						
Hexylcyclohexaaan	12							6,52	3,23.10 ⁵						
Heptylcyclohexaaan	13							7,12	1,00.10 ⁶						
1-Trans-2-cis-4-trimethylcyclopentaaan	8		112,21					4,35	5,37.10 ³						
Isopropylcyclopentaaan	8		112,21					4,37	5,58.10 ³						
Cycloalkenen															
Cyclopenteen	5	5,55	68,12	535	0,772	5,00.10 ⁻¹	2,61.10 ⁰	2,25	1,02.10 ²	44			142-29-0	5,55.10 ⁻²	
3-Methylcyclopenteen	6	6,10						2,77	2,72.10 ²						
Cyclohexeen	6	6,74	82,15	213	0,8102	1,17.10 ⁻¹	1,84.10 ⁰	2,86	3,22.10 ²	82,98	7,82.10 ⁻²		110-83-8	2,31.10 ⁻²	

8 GEDRAG VAN PETROLEUMDERIVATEN IN DE BODEM

Wanneer bij een ongeval op het land olie vrijkomt dan zal deze afhankelijk van de doorlaatbaarheid van de bodem (porositeit en permeabiliteit) meer of minder diep in de grond dringen. De porositeit zegt iets over de vrije ruimte (poriën) die er tussen de korrels zit. Als deze vrije ruimten met elkaar verbonden zijn, is er een bepaalde doorlaatbaarheid. Dit wordt permeabiliteit genoemd. De diepte tot waar de olie doordringt, door zwaartekracht en capillariteit, is afhankelijk van de soort en hoeveelheid vrijgekomen olie, de structuur van de bodem en het grondwaterpeil (W. Koops, 1985).

Een olie met een lage viscositeit zal snel doordringen in een droge poreuse grondlaag zoals grofzand. De horizontale spreiding is daardoor beperkt. Omgekeerd zal een dichte grondstructuur zoals bijvoorbeeld klei, de indringing van olie tegengaan waardoor de olie zich meer horizontaal zal verspreiden. Als olie in de grond dringt blijft er ongeveer 15-40 l/m³ grond achter. Concentraties van 50 l/m³ komen zelden voor maar kunnen vooral bij droge grond optreden. De snelheid van de indringing is vooral afhankelijk van de viscositeit van de olie en de structuur van de bodem. Bij dunne olie in poreuse grond is de indringing het snelst terwijl bij dikke olie indringing veel minder snel zal gaan. Het zijn vooral de lichtere producten zoals benzine en gasolie die in de grond zullen dringen. De maximale indringing kan ruw berekend worden aan de hand van volgende formule (CONCAWE, rapport nr 7/81):

$$D = \frac{1000 \cdot V}{A \cdot R \cdot K}$$

Waarbij:

D = maximale indringdiepte in m

V = het volume olie dat indringt in m³

A = het oppervlak waarbinnen indringing plaatsvindt in m²

R = bevattingsconcentratie aan achterblijvende olie van de betreffende grondsoort in l/m³

K = correctiefactor voor de viscositeit van de olie

Voor de diverse oliesoorten wordt de correctiefactor voor de viscositeit gegeven in Tabel 17.

Soort olie	Correctiefactor (K)	Viscositeit (cS)
<i>Benzine</i>	0,5	0,43 - 0,69
<i>Kerosine</i>	1,0	3,2
<i>Gasolie</i>	1,0	3,3
<i>Lichte stookolie</i>	2	750
<i>Zware stookolie</i>	1	1000

Tabel 17: Correctiefactor voor de viscositeit van diverse oliesoorten

Voor zeer zware visceuze oliesoorten, zoals zware stookolie is de correctiefactor oneindig groot, waardoor de indringdiepte zeer klein wordt.

De bevattingsconcentratie aan achterblijvende olie voor diverse grondsoorten wordt gegeven in Tabel 18.

<i>Grondsoort</i>	<i>Bevattingsconcentratie (R)* (l/m³)</i>
<i>Stenen, grove kiezel</i>	5
<i>Kiezel, grof zand</i>	8
<i>Grofzand, middel grofzand</i>	15
<i>Middel grofzand, fijnzand</i>	25
<i>Fijnzand, silt</i>	40

* voor natuurlijke vochtigheid, voor droge grond is de R-waarde hoger

Tabel 18: Bevattingsconcentratie aan achterblijvende olie voor diverse grondsoorten

Verontreiniging met petroleumkoolwaterstoffen beperkt zich meestal niet tot één medium. Een verontreiniging aanwezig in de onverzadigde zone kan uitloggen of uitzaken naar het grondwater. Zodra de olie het grondwater bereikt zal deze zich horizontaal in alle richtingen verspreiden totdat een bepaalde minimale laagdikte ontstaat. In deze min of meer gestabiliseerde toestand zal de op het grondwater drijvende vlek zich met het grondwater verplaatsen. Via verdamping kunnen petroleumkoolwaterstoffen in de bodemlucht terecht komen (W. Koops, 1985).

Uit het voorgaande blijkt dat verschillende transportwegen een belangrijke rol spelen in het bodemgedrag van petroleumkoolwaterstoffen. Het modelleren van het transport van petroleumkoolwaterstoffen in de ondergrond als één geheel is echter niet mogelijk omdat petroleum is opgebouwd uit een heel groot aantal individuele componenten. In dit geval zijn gegevens van deze afzonderlijke componenten noodzakelijk.

De beweging van een verontreinigende component in de ondergrond kan ook geëvalueerd worden op basis van een aantal basisgegevens zoals partiticoëfficiënten en transportvergelijkingen. Dit geldt voor zover de petroleumkoolwaterstoffen niet als puur product aanwezig zijn. De gegevens die noodzakelijk zijn om het transport- en afbraakgedrag van de stoffen te bestuderen zijn (TPHCWG, 1997a):

- bodem/water verdelingscoëfficiënt K_d ;
- organisch koolstof/water verdelingscoëfficiënt K_{oc} ;
- octanol/water verdelingscoëfficiënt K_{ow} ;
- oplosbaarheid;
- dampdruk;
- water/lucht verdelingscoëfficiënt : constante van Henry H ;
- biocentratie- en bioaccumulatiefactoren;
- halfwaardetijden.

Twee belangrijke transportmechanismen welke gestuurd worden door de verdeling van een petroleumcomponent in de bovenste deel van de bodem zijn uitloging

naar het grondwater en vervluchtiging naar de atmosfeer. Deze karakteristieken worden beschreven door respectievelijk de uitloofactor LF en de vervluchtigingsfactor VF. Deze transportmechanismen zijn nauw verbonden met een aantal van de hoger vermelde fysico-chemische eigenschappen van petroleumkoolwaterstoffen. De uitloofactor LF en de vervluchtigingsfactor VF van de overeenstemmende petroleumkoolwaterstoffen worden gegeven in Tabel 16 (TPHCWG, 1997a).

Er zijn verschillende methoden om het potentiële uitloof en vervluchtigingsgedrag van petroleumkoolwaterstoffen te beschrijven. De TPHCWG heeft hiervoor beroep gedaan op eenvoudige methoden welke vervat zijn in de standaard ASTM RBCA benadering. Deze modellen bevatten de fundamentele mechanismen welke migratie van de verontreiniging beschrijven (convectie in de waterige fase, diffusie in de dampfase) zonder te vervallen in complexe berekeningen. In deze benadering worden enkele vereenvoudigde basisaannamen gemaakt:

- geen degradatie (biotisch of abiotisch) van de component in bodem of grondwater op
- eenvoudig, lineaire verdeling van de component tussen bodemdeeltjes en bodemwater
- uniform bodemmenging met de diepte (tot aan de capillaire zone)
- geen bijkomende verdunning van de component op het ogenblik dat het grondwater bereikt wordt (geen laterale dispesie)
- zuiver product is niet aanwezig (geen drijf- of zinklaag)

De uitloofing naar het grondwater wordt analytisch beschreven door de de uitloofactor LF. Deze uitloofactor kan gekarakteriseerd worden als de verhouding van de concentratie van de component in het grondwater ten opzichte van de concentratie van diezelfde component in het bovenste deel van de bodem. Deze vergelijking beschouwt geen verdunning of vertraging van de component in de onverzadigde zone. Dit is van toepassing daar waar een verontreinigde onverzadigde zone in nauw contact komt met het onderliggend grondwater. Voor een specifieke set van bodemeigenschappen geeft de uitloofparameter de migratiepotentie van een chemische component. De uitloofingsfactor wordt gegeven door:

$$LF = \frac{\rho_s}{[\Theta_{ws} + k_s \cdot \rho_s + H \cdot \Theta_{as}] (1 + U_{gw} \cdot \delta_{gw})} \quad I . W$$

Waarbij:

LF = uitloofactor in mg/l H₂O/mg/kg bodem

Θ_{ws} = volumetrische waterinhoud in de onverzadigde zone uitgedrukt in cm³/cm³

Θ_{as} = volumetrische luchtinhoud in de onverzadigde zone uitgedrukt in cm³/cm³

H = Henry-constante uitgedrukt in cm³/cm³

ρ_s = bodemdichtheid in g/cm³

k_s = bodem-water sorptiecoëfficiënt in cm³/g

U_{gw} = grondwater Darcy snelheid in cm/jaar

δ_{gw} = dikte van de grondwatermengzone in cm

I = infiltratiesnelheid van water in de bodem in cm/jaar

W = breedte van de bron parallel met de grondwaterstromingsrichting in cm

De vervluchtigingsfactor kan beschreven worden als de verhouding van de concentratie van de component in de lucht ten opzichte van de concentratie van diezelfde component in het bovenste deel van de bodem. De vervluchtigingsfactor wordt gegeven door:

$$VF = \frac{H \cdot \rho_s \cdot 10^3}{[\Theta_{ws} + k_s \cdot \rho_s + H \cdot \Theta_{ws}] (1 + \frac{U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot L_s}{D_s^{eff} \cdot W})}$$

Waarbij:

VF = vervluchtigingsfactor in mg/m³ lucht/mg/kg bodem

Θ_{ws} = volumetrische waterinhoud in de onverzadigde zone uitgedrukt in cm³/cm³

Θ_{as} = volumetrische luchtinhoud in de onverzadigde zone uitgedrukt in cm³/cm³

H = Henry-constante uitgedrukt in cm³/cm³

ρ_s = bodemdichtheid in g/cm³

k_s = bodem-water sorptiecoëfficiënt in cm³/g

U_{air} = windsnelheid boven het grondoppervlak in de mengzone in cm/s

δ_{air} = dikte van de luchtmenzone in cm

D_s^{eff} = effectieve diffusiecoëfficiënt tussen grondwater en bodemoppervlak in cm/s

W = breedte van de bron parallel met de windrichting in cm

L_s = diepte tot de bodembronnen in de bovenste bodemlaag in cm

De effectieve diffusiecoëfficiënt wordt gedefinieerd door Millington and Quirk als:

$$D_s^{eff} = D_{air} \cdot \frac{\Theta_{as} + D_w \cdot 1}{\Theta_t} \cdot \frac{\Theta_{ws}^{3,33}}{H \cdot \Theta_t^2}$$

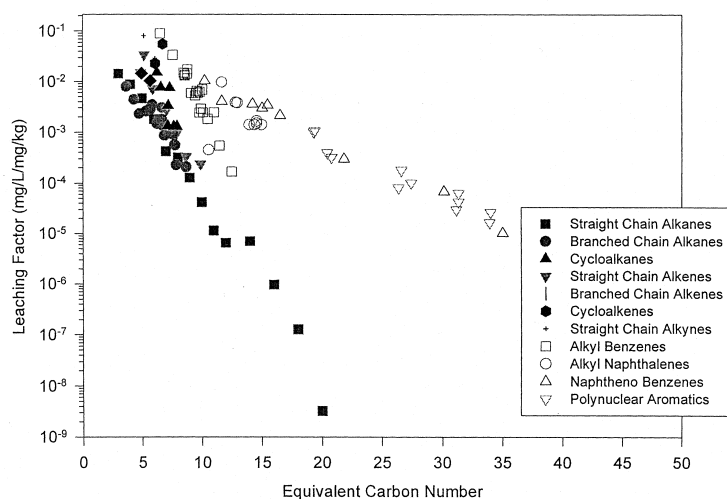
D_{air} = diffusiviteit in de lucht in cm²/s

Θ_t = totale bodemporositeit in cm³/cm³

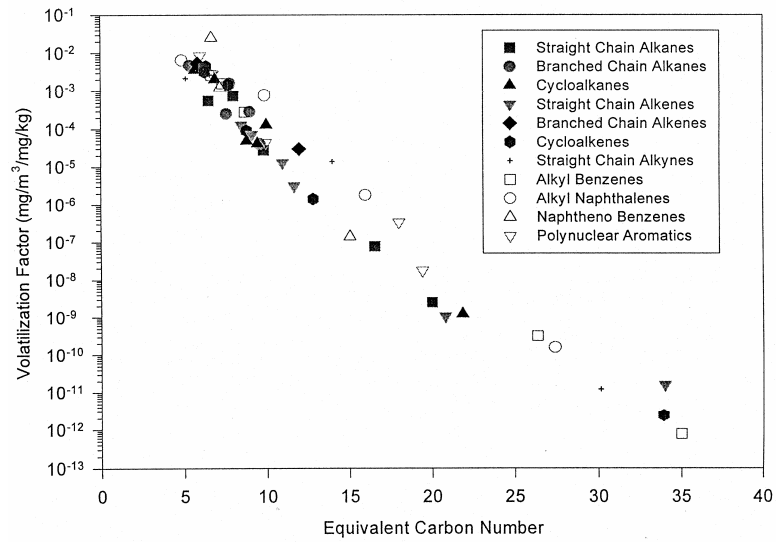
D_w = diffusiviteit in water in cm²/s

Voor een gedetailleerde bespreking van voormelde formules wordt verwezen naar de literatuur (TPHCW, volume III, 1997). De in te voeren parameters in deze formules kunnen ingedeeld worden in twee groepen: site-specifieke en component-specifieke parameters. De site-specifieke parameters werden constant gehouden voor alle berekeningen. Hiervoor werden standaardwaarden zoals voorzien in ASTM RBCA gebruikt. Voor een algemene analyse werd de aandacht toegespitst op de chemische eigenschappen. Daaruit blijkt dat onder andere de Henry-constante en de bodem-water sorptiecoëfficiënt een belangrijke invloed hebben op het uitloog- en vervluchtigingsgedrag van petroleumkoolwaterstoffen.

Door de TPHCWG werd het uitlogings- en vervluchtigingsgedrag van meer dan 200 koolwaterstoffen geëvalueerd. Voor 180 componenten waren al de hiervoor vermelde vereiste factoren beschikbaar (zie Tabel 16). De uitloog- en de vervluchtigingsfactor van de 180 stoffen werden in functie van het equivalent koolstofgetal EC voorgesteld in figuren 2 en 3 (TPHCWG, 1997a). Hieruit kan duidelijk afgeleid worden dat aromaten meer oplosbaar en minder vluchtig zijn dan alifaten met hetzelfde equivalent koolstofgetal. Benzene, toluene, ethylbenzene en xylene zijn heel mobiel, zowel met betrekking tot vervluchtiging als met betrekking tot uitloging. Alkanen zoals pentaan, hexaan, heptaan en cyclohexaan zijn wel vluchtig maar vertonen geen sterk uitlogingsgedrag. Naftaleen is weinig mobiel: het bezit een middelmatige vluchtigheid en een lage oplosbaarheid. PAK zijn weinig vluchtig en weinig uitloogbaar, de mobiliteit neemt af naarmate de stoffen een groter moleculair gewicht bezitten (McKenn et al., 1995).



Figuur 2: Uitloogfactor in functie van het equivalent koolstofgetal EC



Figuur 3: Vervluchtigingsfactor in functie van het equivalent koolstofgetal EC

De literatuur werd nagekeken op data met betrekking tot plantopname. Tal van artikelen met betrekking tot effecten van petroleumproducten op planten werden gevonden. Het overgrote deel van deze publicaties heeft echter betrekking op aquatische organismen in het bijzonder algen en is bijgevolg niet bruikbaar in de modelberekeningen. De onderliggende reden is dat in het model VLIER-humaan plantopname van petroleumkoolwaterstoffen uit de bodem dient berekend worden.

Men neemt aan dat door natuurlijke attenuatie en biodegradatie van petroleumkoolwaterstofmengsels de toxiciteit voor terrestrische species met de tijd afneemt op basis van:

1. verandering van de samenstelling (waarschijnlijk met verandering van de onderlinge verhoudingen van de originele blokken) met verlies van de meer toxische ten aanzien van de minder toxische componenten;
2. verminderde biobeschikbaarheid in verhouding tot de totale bodemconcentratie ten gevolge van veranderingen in de koolwaterstof-bodemdeeltjes interactie (versterkte sorptie).

Vers gemorste petroleumkoolwaterstoffen worden verondersteld beter biobeschikbaar te zijn dan verweerde petroleumkoolwaterstoffen. Toch is het op dit ogenblik niet mogelijk betrouwbare conclusies te formuleren om volgende redenen:

1. Er is momenteel onvoldoende kennis om modellen af te leiden welke de verwerking in de bodem in rekening brengen gelet op de zeer beperkte data;
2. Er is momenteel geen éénduidige relatie aangetoond tussen gemeten concentraties in de bodem en de geassocieerde toxiciteit;
3. Bestaande studies van mengsels falen in het onderscheiden van veranderingen in toxicologische drempelwaarden geassocieerd met veranderingen in de samenstelling van mengsels en veranderingen in toxicologische drempelwaarden geassocieerd met veranderingen in bodemsorptie en biobeschikbaarheid.

Om voormelde redenen is het momenteel niet mogelijk om wetenschappelijk gefundeerde bioconcentratiefactoren of toxicologisch gefundeerde drempelwaarden voor de verschillende blokken petroleumkoolwaterstoffen voor te stellen op basis van de beschikbare literatuur.

De weinige beschikbare studies van de impact van zware stookolie op planten hebben betrekking op 'marsh grass'. Het seizoen heeft een sterke invloed op de vastgestelde schade. 'Marsh cordgrass' (*Spartina alterniflora*) bewerkt met olie gedurende de wintermaanden vertoonde geen effect in de lente wanneer de eerste scheuten doorheen de oliefilm breken. Gedurende de zomer leidt opwarming en hermobilisatie van de olie tot toenemende blootstelling. Het volgende jaar werd een verminderd aantal planten waargenomen, maar dit herstelt zich volledig in de daarop volgende jaren. Dit is eveneens waargenomen op diverse locaties waar zware verliezen werden vastgesteld gedurende het eerste jaar na de lozing. Na 2 jaar was er telkens een duidelijk herstel en na 5 jaar normale populatiegroei (CONCAWE, 1998).

Smeerolie wordt soms alleen, maar ook in combinatie met gewasbeschermingsmiddelen gebruikt ter controle van onkruid en ongedierte bij economische voedingsgewassen. Toepassing als aërosol of als olieëmulsie op het loof van voedingsgewassen resulteert in weinig of geen schade aan de planten. Studies welke het effect van olie in de bodem op de zaadvorming en

plantontwikkeling onderzochten, hebben weinig of geen nadelige effecten aangetoond voor verontreinigingen tot 4 % (CONCAWE, 1997).

Fytotoxische effecten van vliegtuigbrandstof werden vastgesteld bij planten blootgesteld aan spray en dampen. Beschadigingen en bladnecrose ontwikkelen zich afhankelijk van de omvang van de blootstelling aan vliegtuigbrandstof (JP-4). Gebrek aan zaadvorming en inhibitie van kiemgroei kunnen voorkomen (CONCAWE, 1995).

In een technisch werkdocument bestemd voor de Candese Raad voor Ministers werden een hele reeks ecotoxiciteitsdata gebundeld. Testen werden uitgevoerd op diverse grassoorten (gerst, tarwe, luzerne). Deze ecotoxiciteitsdata hebben jammer genoeg enkel betrekking op combinaties van blokken (doorgaans alifatische blokken gecombineerd met alifatische blokken) en niet op individuele blokken. Tevens werden effectniveaus gedefinieerd voor volledige petroleumproducten (het 25ste percentiel van een reeks data waaronder No Observed Effect Concentration (NOEC), Lowest Observed Effect Concentration (LOEC) en Effect Concentration (EC)). De geobserveerde effecten waren plantengroei, opbrengst, zaadvorming, productiviteit. De data hebben betrekking op laboratoriumexperimenten en niet op veldstudies. Voor de gecombineerde aromatische en alifatische blokken werden de waarden voorgesteld zoals opgenomen in Tabel 19. Voor verse ruwe aardolie en dieselhuisbrandolie werden respectievelijk 8400 mg/kg ds en 800 mg/kg ds als grenswaarden afgeleid. Voor meer details en achtergrondinformatie wordt verwezen naar het oorspronkelijk document (CCME, 2000).

<i>Gecombineerde blokken</i>	<i>Fytotoxische grenswaarde</i>
<i>Alifatisch blok EC₆₋₈</i> <i>Alifatisch blok en aromatisch blok EC_{>8-10}</i>	} 165
<i>Alifatisch en aromatisch blok EC_{>10-12}</i> <i>Alifatisch blok en aromatisch EC_{>12-16}</i>	} 600
<i>Alifatisch en aromatisch blok EC_{>16-21}</i> <i>Alifatisch blok en aromatisch EC_{>21-34}</i>	} 620
<i>Alifatisch en aromatisch blok EC_{>34}</i>	5500

Tabel 19: Fytotoxiciteitsgrenswaarden voor de gecombineerde blokken van petroleumkoolwaterstoffen

Er is eveneens melding in de literatuur dat sommige plantensoorten beter zouden groeien op met petroleumkoolwaterstoffen verontreinigde bodem (Malhalla et al. 1996, '*Vicia faba*' Golfloorlog).

Recent werd de fytotoxiciteit van verse en verweerde diesel en benzine op wilgen en populieren bestudeerd. Hiertoe werden verontreinigde bodems van een benzinestation gebruikt. De concentraties van de som van de koolwaterstoffen varieerden van 145 tot 921 mg/kg ds (C₅ tot C₁₀) voor benzine en 143 tot 18231

mg/kg ds (C_{12} tot C_{28}) voor diesel. Voor verse diesel werden effecten waargenomen vanaf 1000 mg/kg ds bij populieren maar niet bij wilgen. Voor bodemconcentraties van 10000 mg/kg ds werden zeer duidelijke effecten (transpiratie) waargenomen. Zuivere diesel doodde alle bomen in minder dan 6 weken. Verse benzine was reeds dodelijk voor alle bomen vanaf 1000 mg/kg ds en duidelijk meer toxisch dan verweerde benzine (S. Trapp et al. 2001).

Fytotoxiciteit van dieselbrandstofverontreiniging werd eveneens waargenomen bij concentraties van minder dan 100 mg/kg ds voor ééndagsbloem (*Tradescantia hybriden*) na minder dan 1 week blootstelling. Mutagene actie werd niet vastgesteld. Vooral het fotosynthesesysteem was gevoelig (uit S. Trapp et al. 2001).

In de laboratoria van Vito werden dosis-effect relaties bestudeerd voor met benzine en diesel verontreinigde bodems. Diesel en benzine werden gemengd met een gekende hoeveelheid OECD-standaardbodem. Hierop laat men planten kiemen en 7 dagen groeien (OECD protocol). Voor diesel stelt men effecten vast op tuinkers vanaf 3 g/kg, op radijs vanaf 18 g/kg en op tarwe vanaf 6 g/kg. Voor benzine worden geen schadelijke effecten, waargenomen. Mogelijke oorzaak is dat 2/3 van de toegevoegde benzine na afloop van de test vervluchtigd is en dat enkel hoogmoleculaire petroleumkoolwaterstoffen overblijven (R. Weltens persoonlijke mededeling).

10 RISICO-ANALYSE - OVERZICHT VAN DE VERSCHILLENDE METHODES

Een uitgebreid literatuuronderzoek naar methoden voor risico-beoordeling van petroleumkoolwaterstoffen werd uitgevoerd. Dit literatuuronderzoek heeft zich niet alleen beperkt tot de inventarisatiestudie van de TPHCWG (1997), maar omvat ook publicaties van kleine onderzoeksgroepen en organisaties zoals ATSDR (1999), RIVM (1999), MADEP (1994), CONCAWE (1996) en het Washington State Department of Ecology (1999).

Tot op heden werden er verschillende methoden ontwikkeld om het potentieel effect van petroleumkoolwaterstoffen op mens en milieu in te schatten. Aan de hand van de gegevens die werden opgenomen in Volume IV van de TPHCWG-documenten (1997), kunnen de verschillende methodes in drie grote groepen worden onderverdeeld:

- de indicator-benadering;
- de surrogaat-benadering;
- de indicator-blok-benadering

Hieronder wordt een samenvatting gegeven van de principes van de verschillende methoden. In de mate van het mogelijke zullen ze geïllustreerd worden aan de hand van voorbeelden.

10.1 De indicatormethode

De meest algemeen toegepaste en meest geschikte methode om carcinogene risico's van petroleumproducten te evalueren is de indicator-methode. Daarbij wordt aangenomen dat het geschatte risico van petroleumkoolwaterstoffen gekarakteriseerd wordt door een klein aantal indicatoren (PAK, BTEX,...). Deze benadering werd enerzijds ingegeven door het feit dat het nauwelijks mogelijk is een petroleumkoolwaterstofmengsel te analyseren op al zijn componenten. Anderzijds is er een gebrek aan toxicologische en andere relevante data voor elk van de individueel geïdentificeerde componenten. Deze methode is algemeen aanvaard en wordt gebruikt om het carcinogene risico van een bodemverontreiniging met minerale olie in te schatten. Het gebruik van de indicator-benadering voor de bepaling van het niet-carcinogene risico van minerale olie is echter niet volledig ontwikkeld.

Als indicatoren worden vooral aromaten, waarbij benzeen en de carcinogene PAK's zeer geschikt zijn, gebruikt. BTEX en PAK's omvatten niet enkel de meest toxische oliecomponenten maar worden tevens gekenmerkt door een breed spectrum aan chemische en fysische eigenschappen. Omdat deze laatste het transportgedrag beïnvloeden, varieert de mobiliteit van de verschillende aromaten heel sterk, waardoor dergelijke indicatoren een vrij goed beeld geven van het transportgedrag van een olieverontreiniging. Voor alkaanverontreinigingen wordt in veel gevallen n-hexaan als indicator gebruikt.

Bij de keuze van een bepaalde indicator, is het noodzakelijk dat er voldoende informatie over de chemische, fysische en toxicologische kenmerken van de petroleumcomponenten beschikbaar is. Tevens dient men bij de keuze van een indicator voldoende inzicht te hebben in de samenstelling van een bepaalde olieverontreiniging. Sommige organisaties hebben specifieke procedures voor de selectie van indicatorcomponenten.

Zo omvat de Ebasco-selectieprocedure van indicatorcomponenten met het oog op een kwantitatieve risico-evaluatie: bepaling van de frequentie van voorkomen van elke gemeten contaminant, de gemiddelde contaminant-concentratie, de overeenstemmende standaarddeviatie en de preliminaire grenswaarde (berekend in functie van contaminant-concentratie in verschillende transportmedia, inname, verdelingscoëfficiënten voor verschillende blootstellingsroutes). Vervolgens wordt op basis van deze gegevens een volgorde-index berekend voor elke contaminant. Op basis van de volgorde van de verschillende contaminanten wordt bepaald welke contaminanten gebruikt zullen worden als indicator en een gedetailleerde risico-evaluatie zullen ondergaan (C.E. Gilbert et al., 1990).

De EPA Superfund procedure selecteert de meest toxische, mobiele en persistente chemicaliën en deze welke voorkomen in de grootste hoeveelheden. Deze selectie is zowel gebaseerd op expertkennis van specialisten terzake als op algoritmen. De toxiciteit van elke chemische stof wordt geëvalueerd op basis van gemeten concentraties in specifieke media. De fysicochemische eigenschappen bepalen de potentie voor migratie of persistentie in het milieu en worden in dit proces opgenomen. Carcinogenen en niet carcinogenen worden afzonderlijk geselecteerd omwille van verschillen in dosis-respons mechanismen (C.E. Gilbert et al., 1990).

10.1.1 Magee et al.

Aan de hand van de indicatormethode berekenden Magee et al. (1993) richtwaarden voor woongebied en voor industrieel gebied voor in het totaal 11 petroleumproducten (Tabel 20) op basis van een standaard risico-beoordelingsscenario ter bescherming van de gezondheid. Voor details wordt verwezen naar de literatuur (Magee et al., 1993). Deze richtwaarden worden berekend aan de hand van toxiciteitsequivalentiefactoren gerefereerd ten opzichte van benzo(a)pyreen voor de carcinogene PAK. Voor de niet-carcinogene effecten wordt naftaleen gebruikt. Daarbij worden eveneens toxiciteitsequivalentiefactoren gebruikt om de toxische potentie van de niet carcinogene PAK uit te drukken ten opzichte van naftaleen. De berekeningen zijn gebaseerd op bodemingestie en dermaal contact in een woonscenario. In de blootstellingsscenario's wordt een conservatieve aanname gemaakt door aanname bodemingestie gedurende 25-30 jaar. Voor het industrieel scenario werd uitgegaan van een 25 jaar durende blootstelling via bodemingestie en dermaal contact van een op de site aanwezige arbeider. Een extra kankerrisico van $1/10^6$ voor levenslange blootstelling werd aangenomen voor carcinogenen. Op de bodemsaneringswaarden die op deze manier afgeleid worden, wordt nog een extra veiligheidsfactor 10 toegepast. Het eindresultaat is vermeld in Tabel 20. Deze bodemsaneringsnormen bieden niet alleen voldoende bescherming bij bodemingestie en dermaal contact maar ook bij ingestie van grondwater.

In een dergelijke benadering zitten ook een aantal onzekerheden. Zo is er onzekerheid betreffende de schatting van de carcinogene risico's van een petroleumproduct op basis van de PAK-samenstelling. Een belangrijk aandeel van de stoffen in een petroleumproduct zijn niet carcinogeen maar kunnen wel in staat zijn de carcinogene potentie van het mengsel te wijzigen ten gevolge van stimulering van andere effecten. Bovendien zijn sommige PAK in staat de carcinogene potentie van andere PAK te inhiberen door competitieve metabole effecten. Niettegenstaande dit werd voor het afleiden van de normen in Tabel 20 additiviteit van effecten aangenomen (Magee et al., 1993).

<i>Petroleumproduct</i>	<i>Woongebied</i>	<i>Industriegebied</i>
<i>70 % Benzine/25 % diesel (verweerd)</i>	3689	10680 (4108) ¹
<i>Kerosine (verweerd)</i>	1434	4151
<i>Diesel brandstof/ lichte stookolie (verweerd)</i>	760	2200 (1692) ¹
<i>Zware stookolie (verweerd)</i>	455	1317
<i>Ongelode benzine</i>	11176 (7890) ¹	32353 (7890) ¹
<i>North Slope ruwe olie</i>	3762	10557
<i>Zware stookolie</i>	2550	7383 (4102) ¹
<i>Kerosine</i>	1610	4661
<i>Asfalt</i>	1382	4000
<i>Bunker stookolie</i>	732	2120
<i>Halfzware stookolie</i>	559	1618

¹ Bijkomende onzekerheidsfactoren werden toegepast ter bescherming van populaties bij grondwateringestie rekening houdend met uitloging.

Tabel 20: Richtwaarden in mg/kg ds voor woon- en industriegebied volgens Magee et al (1993)

10.1.2 Nijhof & Theelen

Ook door Tauw Milieu (Nijhof & Theelen, 1994) werd de indicatormethode gehanteerd bij de uitwerking van het voorstel voor productinterventiewaarden. Met behulp van het C-soil model en op basis van bestaande of zelf door Tauw berekende TDI-waarden werd het blootstellingsniveau van een aantal individuele indicatorcomponenten (Hexaan, benzeen, toluen, xyleen, naftaleen, fenantreen, MTBE, TEL, TML, alifaten >C₆, C₉-C₁₀ aromaten) die deel uitmaken van petroleumproducten berekend. In een volgende stap worden de grenswaarden voor de indicatorcomponenten berekend met behulp van het model Csoil. Op basis van de grenswaarden voor de individuele componenten kan indien de samenstelling gekend is, bepaald worden welke componenten risicobepalend zijn. Aldus kan van de verschillende petroleumproducten berekend worden bij welke bodem- en grondwater-concentraties van het petroleumproduct de individuele grenswaarde van de risicobepalende indicatorcomponent wordt overschreden. De op deze manier voor een aantal producten opgestelde product-interventiewaarden fungeren als signaalwaarden. Indien ze worden overschreden, dienen de risico's van de individuele componenten afzonderlijk te worden bepaald. Deze aanpak resulteert in de waarden zoals samengevat in Tabel 21.

De in Tabel 21 opgenomen productinterventiewaarden zijn in feite de component specifieke interventiewaarden van de risicobepalende component. Dit betekent dat voor de normering van de producten de stengste norm van de individuele componenten wordt gehanteerd. Additiviteit van effecten wordt buiten beschouwing gelaten.

Verder blijkt uit Tabel 21 dat in deze benadering bodemverontreiniging door diesel enkel aanleiding geeft tot risico's voor de volksgezondheid indien voor grote oppervlakten de bodemconcentraties meer dan 10000 mg/kg ds bedragen. Bodemverontreinigingen met huisbrandolie en motorolie vormen in deze benadering geen gevaar voor de volksgezondheid. Bodemverontreinigingen met loodhoudende benzine daarentegen kunnen wel aanleiding geven aan humane risico's.

<i>Product</i>	<i>Interventiewaarde (mg/kg ds)</i>	<i>Interventiewaarde poriewater (µg/l)</i>	<i>Risico-bepalende component voor verspreiding</i>	<i>Risico-bepalende component voor volksgezondheid</i>
<i>Benzine</i>	3	100	MTBE ² , benzeen	Xyleen, TML ³ , TEL ⁴
<i>Diesel</i>	10500	2000 ¹	Alkylbenzenen	C ₉ -C ₁₀ aromaten
<i>Huisbrandolie</i>	250000	2000 ¹	Alkylbenzenen	C ₉ -C ₁₀ aromaten
<i>Motorolie</i>	Puur product	2000 ¹	C ₁₅	alifaten
<i>Kerosine</i>	120	1000 ¹	benzeen	Hexaan, xyleen

¹ Gebaseerd op ecotoxiciteit

² Methyl-tertiair-butyl-ether

³ Tetramethyllood

⁴ Tetraethyllood

Tabel 21: Interventiewaarden voor bodem en poriewater voor verschillende aardolieproducten en de risico-bepalende component voor verspreiding

10.1.3 ASTM (RBCA)

Een ander voorbeeld van de indicatormethode is de benadering van de American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM ontwikkelde een benadering om om te gaan met petroleumverontreinigde sites. In 1995 publiceerde ASTM zijn 'Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites' in antwoord op een wetgevend kader dat gericht was op preventie, detectie en sanering van verlies van petroleumkoolwaterstoffen uit ondergrondse opslagtanks. ASTM's 'risk-based corrective action' (RBCA) is een wijd verspreid en gebruikt beslissingskader voor de beoordeling van verontreinigingen met speciale nadruk op petroleumverontreinigingen. Het uitgangspunt is de bescherming van mens en milieu. Risico-beoordeling van sites wordt gevolgd door een klassering van sites volgens noodzaak voor verdere actie en dit op basis van de informatie verzameld gedurende de risico-beoordeling van de site (ATSDR, 1999).

Deze benadering bestaat uit een driedelige aanpak waarbij de complexiteit toeneemt bij elke stap en waarbij in elke stap steeds meer site-specifieke informatie gebruikt wordt. In de eerste stap worden conservatieve niet site-specifieke risico gebaseerde richtwaarden afgeleid. Bij overschrijding van deze richtwaarde zijn er twee opties: sanering of verder gaan met de volgende stap. In de tweede stap wordt op basis van site-specifieke informatie site-specifieke richtwaarden afgeleid. Opnieuw zijn er twee keuzemogelijkheden: ofwel sanering of verder gaan in een volgende stap. Deze laatste stap omvat een diepgaande site-specifieke risico-beoordeling. Afhankelijk van het resultaat van deze stap wordt al dan niet overgegaan tot sanering. Sanering in stap 3 kan een minder dure sanering tot gevolg hebben dan sanering in stap1. Een gedetailleerde toelichting van dit

kader valt buiten de reikwijdte van dit rapport. Voor meer informatie wordt verwezen naar de literatuur (ATSDR, 1999).

In dit kader kan een risico-beoordeling uitgevoerd worden aan de hand van indicatorstoffen. Men veronderstelt dat een significant deel van de potentiële impact op de menselijke gezondheid van alle chemicaliën in een petroleumproductverontreiniging toe te schrijven is aan de indicator stoffen. Het risico van elke indicator wordt afzonderlijk geëvalueerd. De criteria welke gebruikt worden om de indicatoren van de verschillende petroleumproducten te selecteren zijn de concentraties in het product, oplosbaarheid en mobiliteit, toxicologische eigenschappen, zintuigelijke eigenschappen zoals geur en de beschikbaarheid van voldoende informatie voor risico-beoordeling. Voor benzine, kerosine en vliegtuigbrandstoffen zijn dit BTEX. Voor kerosine en vliegtuigbrandstoffen worden daarnaast ook nog PAK beschouwd. Bij bodemverontreiniging door diesel, huisbrandolie en zware stookolie worden enkel PAK beschouwd (ATSDR, 1999).

10.2 De surrogaatmethode

In de surrogaatbenadering gaat men ervan uit dat een petroleum koolwaterstofmengsel kan benaderd worden aan de hand van één enkele surrogaat component en dat petroleum-koolwaterstoffen niet gevat worden in de indicator-benadering. Omdat hiertoe meestal de meest toxische en meest mobiele component wordt gekozen, worden zowel toxiciteit en mobiliteit met deze methode gemakkelijk overschat. Zo wordt er voor de aromaten meestal gerefereerd naar benzeen dat zowel de meest carcinogene als de meest mobiele component is. Benzeen is echter de minst voorkomende koolwaterstof in dergelijke koolwaterstofmengsels. Ook benzo(a)pyreen, pyreen en n-hexaan worden dikwijls als surrogaat gebruikt (K. Koblis et al., 1993). Selectie van verschillende surrogaten in dezelfde risico-beoordeling kan resulteren in sterk verschillende conclusies. Dergelijke risico-schattingen worden dikwijls gebruikt in beslissingen naar sanering toe en beïnvloeden afhankelijk van de complexiteit de kostprijs van de sanering. Niettegenstaande de conservatieve en vereenvoudigde aannamen in deze benadering kan deze methode enig inzicht leveren in de beoordeling van bodemverontreiniging van sites op voorwaarde dat de selectie van het surrogaat site-specifiek gebeurt. In de surrogaatselectie vormt de toxicologische informatie een belangrijke beperking. Daarnaast dient in de selectie ook rekening gehouden te worden met samenstelling van de verontreiniging en fysicochemische eigenschappen van de componenten.

Een variant van de surrogaatbenadering is de 'volledige product-benadering'. Het is voor de hand liggend om het risico van petroleumproducten in te schatten door gebruik te maken van de verschillende gekende eigenschappen van de commerciële olieproducten zoals benzine, diesel, stookolie, In deze methode wordt de toxiciteit en mobiliteit geschat op basis van een volledig commercieel olieproduct met vergelijkbare karakteristieken. Deze methode geeft het meeste inzicht in het risico voor een bepaalde verontreiniging omdat de interactieve effecten in beschouwing worden genomen. De methode is echter beperkt bruikbaar omdat er slechts voor een klein aantal stoffen toxiciteitsgegevens beschikbaar zijn. Voor verse verontreinigingen kan deze aanpak zeer geschikt zijn. De methode houdt echter geen rekening met verweringsprocessen en de grote variatie in mobiliteit. Zo zijn deze gegevens enkel beschikbaar voor de oorspronkelijke producten en niet voor producten zoals aanwezig in de bodem. Door allerlei verweringsprocessen (uitloging, biodegradatie, ...) wordt de

samenstelling van de oorspronkelijke producten echter gewijzigd. Omdat lichtere en meer mobiele componenten sneller verwerken, zijn verwerende ruwe oliën en koolwaterstofproducten minder mobiel waardoor ze minder risicovol zouden kunnen zijn.

10.2.1 Bodemsaneringsrichtwaarden US-EPA

Op basis van toxicologische limietwaarden (orale RfD) van commerciële petroleumproducten berekende US-EPA aan de hand van eenvoudige formules bodemsaneringsrichtwaarden. De methode is gebaseerd op ingestie van niet carcinogene stoffen door kinderen in een woonscenario. Verder wordt rekening gehouden met de blootstellingsduur, de blootstellingsfrequentie en de gemiddelde blootstellingsduur. Voor een aantal commerciële petroleumproducten werden bodemsaneringsrichtwaarden zoals vermeld in Tabel 22 afgeleid. Niettegenstaande de hoge onzekerheidsfactoren vervat in de RfD-waarden (zie toxicologie) en de vrij lage RfD-waarden worden weinig strenge bodemsaneringsrichtwaarden bekomen (D.A. Staats et al.,1997).

<i>Product</i>	<i>Bodemsaneringsrichtwaarde (mg/kg ds)</i>
<i>Benzine</i>	15643 - 44582 ¹
<i>Vliegtuigkerosine (JP-4)</i>	6257 - 83689 ¹
<i>Vliegtuigkerosine (JP-5)</i>	1564 - 31794 ¹
<i>Vliegtuigkerosine (JP-7)</i>	11732
<i>Vliegtuigkerosine (JP-8)</i>	29721
<i>Dieselbrandstof (boten)</i>	626 -12683 ¹
<i>Petroleum was</i>	469286

¹Afhankelijk van de gebruikte orale RfD.

Tabel 22: Bodemsaneringsrichtwaarden in mg/kg ds voor volledige producten

10.3 De indicator-blokmethode

Recent werden er methoden ontwikkeld welke een compromis zijn tussen enerzijds de indicatorbenadering en anderzijds de surrogaat- of volledige productbenadering. In deze methoden wordt het carcinogene risico van petroleumproducten ingeschat aan de hand van indicatoren (benzeen en de carcinogene PAK) terwijl de niet-carcinogene risico's worden geschat met behulp van een aantal blokken. Elk van deze blokken is opgebouwd uit petroleumbestanddelen met gelijkaardige toxiciteit en mobiliteit. Het risico als gevolg van een verontreiniging van petroleumkoolwaterstoffen kan geschat worden voor elk blok afzonderlijk of voor alle blokken samen onder aanname van additiviteit.

Deze methode werd voor het eerst toegepast door twee verschillende milieu-administraties in de Verenigde Staten: Deze van de staat Massachusetts in 1994 en deze van de staat British Columbia in 1995. De principes van deze methode werden in 1997 als basis gebruikt voor de methode die werd ontwikkeld door de

TPHCWG. Door Concauwe werd in 1996 een gelijkaardig principe uitgewerkt. De methode van CONCAWE wordt echter minder in detail beschreven dan deze van MADEP en TPHCWG.

In navolging van deze grondleggers, werd de indicator-blokmethode achteraf door andere instanties toegepast, geëvalueerd en al dan niet verder uitgewerkt. Hierna volgt een overzicht van de ontwikkeling van de methode. Daarnaast wordt ingegaan op het probleem van het al dan niet additief karakter van toxicologische effecten.

10.3.1 Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP)

De basisprincipes van de indicator-blokmethode werden ontwikkeld door MADEP (1994). Traditionele benaderingen hebben zich in het verleden toegespitst op de identificatie en evaluatie van specifieke indicatorcomponenten zoals benzeen en/of kwantificering van een totale petroleumkoolwaterstofwaarde. Vooral op met benzine verontreinigde sites is gebleken dat de indicatorbenadering onvoldoende was. Het beschouwen en evalueren van enkele geselecteerde indicatorstoffen laat niet toe om de risico's van een petroleumverontreiniging adequaat te karakteriseren. Verder wordt in de traditionele benaderingen onvoldoende rekening gehouden met zowel samenstelling als toxiciteit.

Petroleumproducten zijn complexe mengsels en vertonen een grote variabiliteit in samenstelling. Eenmaal geloosd in het milieu wordt deze samenstelling verder gewijzigd onder invloed van allerhande verweringsprocessen. Het is uiterst moeilijk en overdreven duur elk van deze individuele componenten te identificeren en te kwantificeren. Zelfs indien men erin zou slagen zijn niet alle toxicologische gegevens beschikbaar. Toch kunnen enkele algemene vaststellingen en conclusies geformuleerd worden:

1. petroleumproducten bestaan hoofdzakelijk uit alifatische/alicyclische en aromatische koolwaterstoffen;
2. aromatische koolwaterstoffen zijn meer toxisch dan alifatische componenten;
3. de toxiciteit van alifatische componenten is gerelateerd aan het aantal koolstoffen/moleculair gewicht.

Deze drie vaststellingen vormen de basis van de MADEP-benadering. In deze benadering wordt tevens onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet-carcinogene effecten. De carcinogene effecten worden afzonderlijk geëvalueerd door identificatie en kwantificering van specifieke koolwaterstoffen zoals benzeen en de carcinogene PAK. De niet-carcinogene effecten worden bepaald aan de hand van de bepaling van collectieve concentraties van gespecificeerde groepen van alifatische en aromatische koolwaterstoffen en het toewijzen van een toxiciteitswaarde aan elke groep (MADEP, 1997).

De niet-carcinogene toxiciteit van met petroleum verontreinigde media kan in principe beoordeeld worden aan de hand van 4 koolwaterstoffracties. Om analytische redenen werd echter geopteerd voor 6 blokken:

1. De EPA analytische methoden maken traditioneel onderscheid tussen de analyse van vluchtige organische stoffen en half-vluchtige/extraheerbare

- organische stoffen. Op deze wijze is implementatie van de methode in commerciële laboratoria eenvoudig. Aangezien de grote spreiding van het aantal koolstofatomen per stof in petroleummenzels (C_5 tot C_{36}) is analytische bepaling in één methode moeilijk: de bepaling van de vluchtige componenten laten toe de vluchtige fractie te bepalen maar schieten tekort in de bepaling van de zwaardere fracties ($>C_{12}$), terwijl bij de bepaling van de zwaardere fracties er verlies optreedt van de laag molecuulair gewicht componenten ($< C_9$).
2. Aangezien er toch twee analytische technieken dienen gebruikt te worden werd beslist de alifatische blok C_9 - C_{18} op te splitsen om detectie van benzineverontreinigingen in één enkele bepaling toe te laten via bepaling van de vluchtige fractie.

Het resultaat is een indeling in 6 blokken (2 aromatische en 4 alifatische) waarvan 3 blokken bepaald worden aan de hand van analyse van de vluchtige componenten en 3 blokken bepaald worden op basis van analyse van half-vluchtige/extraheerbare componenten. De blokken hebben betrekking op het effectieve koolstofgetal (

Tabel 21). Componenten met een effectief koolstofgetal kleiner dan 5 worden wegens hun hoge vluchtigheid en de hieraan gekoppelde weinig waarschijnlijke chronische blootstelling niet beschouwd. De alkenen worden tijdens de analyse gedetecteerd als aromaten. Dit is echter geen probleem omdat ze slechts beperkt voorkomen in de meeste petroleumproducten en ze toxicologisch dichter aanleunen bij aromaten dan bij alifaten. Bij de bepaling van de vluchtige petroleum-koolwaterstoffen kunnen de aromaten overschat worden ten gevolge van interferenties in het C_9 - C_{12} blok bij brandstoffen zoals kerosine welke voornamelijk alifaten bevatten. Het gebruik van andere technieken zoals GC/MS kan dan aangewezen zijn (MADEP, 1997).

De analyse van de half-vluchtige/extraheerbare componenten omvat de C_9 - C_{18} en C_{19} - C_{36} alifatische koolwaterstoffen, de C_{11} - C_{22} aromatische koolwaterstoffen en 17 PAK. De analyse van de vluchtige koolwaterstoffen omvat de alifatische subfracties C_5 - C_8 en C_9 - C_{12} , de aromatische subfractie C_9 - C_{10} , BTEX, MTBE en naftaleen. Bijgevolg is voor de evaluatie van de carcinogene risico's een andere analysemethode vereist welke toelaat de carcinogene componenten te kwantificeren (MADEP, 1997).

In een volgende stap werden voor elk blok toxicologische waarden (RfD- en RfC-waarden), vastgelegd. Dit gebeurde aan de hand van referentiecomponenten. Hiervoor werden stoffen gekozen waarvoor voldoende toxicologische gegevens gekend zijn. Indien voor geen enkele stof een RfD-waarde gekend is, ontwikkelde MADEP zelf een 'oral dose-response value' op basis van beschikbare toxicologische informatie. De gehanteerde surrogaatcomponenten zijn weergegeven in Tabel 23. Het toxicologisch aspect wordt toegelicht in hoofdstuk 11 (MADEP, 1997).

<i>Toxicologisch gedefinieerde blokken</i>	<i>Analytisch gedefinieerde blokken</i>	<i>Analytische methode</i>	<i>Toxiciteit surrogaat</i>
<i>C_5-C_8 alifaten</i>	C_5 - C_8 alifaten	Vluchtige	n-hexaan
<i>C_9-C_{18} alifaten</i>	C_9 - C_{12} alifaten C_9 - C_{18} alifaten	Vluchtige Half-vluchtige/extraheerbare	n-nonaan n-nonaan
<i>C_{19}-C_{36} alifaten</i>	C_{19} - C_{36} alifaten	Half-vluchtige/extraheerbare	eicosaan

C_9 - C_{22} aromaten	C_9 - C_{10} aromaten C_{11} - C_{22} aromaten	Vluchtige Half-vluchtige/extraheerbare	pyreen pyreen
---------------------------	-----------------------------------------------------------	-------------------------------------------	------------------

Tabel 23: Indeling in blokken volgens MADEP

Aan de hand van eenvoudige formules gebaseerd op onder andere bodemingestie door kinderen kan dan voor elk blok een gemiddelde dagelijkse dosis berekend worden welke getoetst wordt aan de overeenstemmende referentiedosis (RfD). Een gevaarsindex wordt berekend door de verhoudingen van de gemiddelde dagelijkse dosis en de referentiedosis van de verschillende blokken bij elkaar op te tellen in zover dat deze blokken hetzelfde werkingsmechanisme hebben (MADEP, 1994).

Uit voorgaande kan worden afgeleid dat de indeling in blokken door MADEP gebeurde op basis van toxicologische gegevens, gekoppeld aan de toegepaste analysemethode die in het kader van het project werd uitgeschreven. Fysicochemische parameters werden in eerste instantie (1994) door MADEP niet beschouwd. Later (1997) baseerde men zich hiertoe op de methode van de TPHCWG (1997). Inzake de toxicologische gegevens stelt MADEP (1997) dat bijkomend onderzoek naar inhalatoire blootstelling aan alifatische en aromatische koolwaterstoffen noodzakelijk is om de methode verder uit te bouwen. Behoudens humane gezondheidsbeschouwingen zijn eveneens criteria nodig welke toelaten de ecologische risico's te evalueren. In de MADEP-benadering wordt rekening gehouden met additiviteit van effecten.

MADEP heeft voorgesteld voormelde aanpak in te passen in een gefaseerde benadering gelijkaardig aan het ASTM RBCA-concept, waarbij in elke stap meer site-specifieke informatie wordt gebruikt in de evaluatie van een site (zie 9.1.3). De eerste stap voorziet het opstellen van niet site-specifieke bodem- en grondwatersaneringswaarden. De tweede stap voorziet het inbrengen van site-specifieke informatie en de derde stap is een volledige site-specifieke risico-beoordeling.

Onder stap 1 werden voor de verschillende blokken standaarden afgeleid voor bodem en grondwater. Daarbij worden verschillende blootstellingswegen beschouwd inclusief direct contact, uitloging, verdamping en ecologische impact. Daarnaast wordt rekening gehouden met bepaalde limietwaarden zoals geur en kleur. Drie grondwatercategoriën worden beschouwd:

- Categorie 1 : sites gelokaliseerd boven aquifers gebruikt voor drinkwaterdoeleinden
- Categorie 2 : sites waar uitdamping naar gebouwen mogelijk is
- Categorie 3: standaard voor alle sites

Daarnaast worden drie soorten bodems onderscheiden:

- Type 1: residentieel gebruik, bodems welke toegankelijk zijn en waarvan de gebruiksintensiteit of -frequentie hoog is
- Type 2 : minder toegankelijke bodems met een lage blootstellingspotentie
- Type 3: geïsoleerde bodems met een lage blootstellingsintensiteit en of -frequentie.

Het geheel resulteert in een matrix van 9 soorten saneringswaarden. De waarden voor bodem en grondwater worden gegeven in Tabel 24 en Tabel 25. Voor details wordt verwezen naar de publicatie van MADEP. De berekende waarden bieden voldoende bescherming maar kunnen de risico's op een site overschatten. In dergelijke gevallen kan dan een site-specifieke benadering in stap 2 en/of stap 3 zoals voorzien in de ASTM RBCA-benadering aangewezen zijn (MADEP, 1997).

Analytisch gedefinieerde blokken	Categorie 1		
<i>C₅-C₈ alifaten</i>	400	1000	4000
<i>C₉-C₁₂ alifaten</i>	4000	1000	20000
<i>C₉-C₁₈ alifaten</i>	4000	1000	20000
<i>C₁₉-C₃₆ alifaten</i>	5000	-	20000
<i>C₉-C₁₀ aromaten</i>	200	5000	4000
<i>C₁₁-C₂₂ aromaten</i>	200	50000	30000

Tabel 24: Grondwatersaneringswaarden in µg/l voor de verschillende blokken

Analytisch gedefinieerde blokken	Categorie 1			Categorie 2			Categorie 3		
	Type			Type			Type		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<i>C₅-C₈ alifaten</i>	100	500	500	100	500	500	100	500	500
<i>C₉-C₁₂ alifaten</i>	1000	2500	5000	1000	2500	5000	1000	2500	5000
<i>C₉-C₁₈ alifaten</i>	1000	2500	5000	1000	2500	5000	1000	2500	5000
<i>C₁₉-C₃₆ alifaten</i>	2500	2500	5000	2500	5000	5000	2500	5000	5000
<i>C₉-C₁₀ aromaten</i>	100	100	100	100	500	500	100	500	500
<i>C₁₁-C₂₂ aromaten</i>	200	200	200	800	2000	5000	800	2000	5000

Tabel 25: Bodemsaneringswaarden in mg/kg ds voor de verschillende blokken

10.3.2 De Total Petroleum Hydrocarbon Working Group (TPHCWG)

Evenals de MADEP-methode maakt de methode die werd opgesteld door de TPHCWG zowel gebruik van indicatoren als van blokken: de carcinogene componenten worden bij deze methode afzonderlijk geanalyseerd en geëvalueerd (indicatoren) terwijl de niet-carcinogene componenten worden geëvalueerd aan de hand van blokken. Noteer dat de niet-carcinogene indicatoren (TEX en niet-carcinogene PAK) begrepen zijn in de blokken. Bijgevolg dienen ze niet afzonderlijk geanalyseerd te worden als indicatoren. Voor een site-specifieke risico-beoordeling is de TPHCWG voorstander van het gebruik van indicatoren welke gebaseerd zijn op het soort verontreiniging (benzeen en MTBE in geval van benzineverontreiniging en PAK voor een verontreiniging van zware olie). De basisbenadering is gelijkaardig aan de aanpak van MADEP. De petroleumkoolwaterstoffen worden onderverdeeld in een relatief klein aantal

blokken met gelijkaardige eigenschappen. Het essentiële verschil met de MADEP-benadering is dat in de TPHCWG-benadering de verschillende blokken gebaseerd zijn op de potentiële mobiliteit van de koolwaterstoffen binnen elke groep, terwijl de MADEP-benadering gebaseerd is op de beschikbare toxiciteitsdata. Verder hanteert de TPHCWG in tegenstelling tot MADEP één enkele analyse om alle petroleumblokken te kwantificeren.

Het definiëren van de blokken door de TPHCWG gebeurde op basis van de fysico-chemische kenmerken, waarbij het gedrag van de component in de bodem doorslaggevend is. De relatief lichte petroleumproducten zijn relatief mobiel en degraderen vlot. Ze kunnen gemakkelijk de verontreinigde locatie verlaten via het grondwater en de lucht. Zwaardere en meer vertakte chemicaliën zijn stabiel en neigen te persisteren. De TPHCWG heeft een onderverdeling in blokken doorgevoerd op basis van dergelijk transportgedrag van petroleumkoolwaterstoffen.

Het equivalent koolstofgetal (EC) werd gekozen als concept omdat dit nauw verbonden is met de mobiliteit van de verbinding in het milieu. De belangrijkste transportmechanismen van petroleumkoolwaterstoffen in de bodem zijn uitloging naar het grondwater en vervluchtiging. Als basis voor de indeling in blokken werden de grafieken gehanteerd waarin voor 180 stoffen de uitlooffactor en de vervluchtigingsfactor ten opzichte van het equivalent koolstofgetal werden uitgezet (zie ook Figuur 2 en Figuur 3 en hoofdstuk 7). Aromaten zijn beter oplosbaar in water en minder vluchtig dan alifaten met hetzelfde equivalent koolstofgetal. Op basis van voormelde figuren kunnen petroleumkoolwaterstoffen in twee grote groepen onderverdeeld worden: alifaten en aromaten. Binnen elk van deze groepen verschillen zowel vluchtigheid als uitloging enkele grootte-orden. Na overweging van de onzekerheden in toxiciteit en de blootstelling werd voor de definitie van elk blok het 'één grootte-orde' criterium gehanteerd. Op deze manier werden de petroleumkoolwaterstoffen door TPHCWG in 13 groepen ingedeeld: 7 aromatische groepen en 6 alifatische groepen (Tabel 26).

<i>Equivalent koolstofgetal (EC)</i>	<i>classificatie</i>
EC 5 - 6	alifaten
EC > 6 - 8	alifaten
EC > 8 - 10	alifaten
EC > 10 - 12	alifaten
EC > 12 - 16	alifaten
EC > 16 - 35	alifaten
Benzeen (EC = 6,5)	aromaten
Tolueen (EC = 7,6)	aromaten
EC > 8 - 10	aromaten
EC > 10 - 12	aromaten
EC > 12 - 16	aromaten
EC > 16 - 21	aromaten
EC > 21 - 35	aromaten

Tabel 26: Blokken gedefinieerd door TPHCWG

In een tweede stap werden aan de verschillende blokken representatieve physicochemische parameters verbonden. Deze parameters werden gekozen aan de hand van de beschikbare gegevens van al de individuele componenten die deel uitmaken van een blok en zijn dus niet gebaseerd op één enkele referentiecomponent. In vele gevallen werden heel wat waarden genoteerd voor dezelfde parameter bij dezelfde temperatuur. In sommige gevallen was het verschil groter dan één grootte-orde. Deze verschillen zijn toe te schrijven aan verschillende factoren zoals verschillende meettechnieken (elk met hun eigen nauwkeurigheid en precisie), experimentele omstandigheden, de doelstellingen van de experimentele metingen en de aannamen gemaakt in de schattingen. Mackay et al. (1993) evalueerde de gepubliceerde waarden van de wateroplosbaarheid, dampdruk, Henry constante en de octanol-water verdelingscoëfficiënt voor heel wat van de hier beschouwde individuele componenten. Telkens werd de 'beste' of meest waarschijnlijke waarde geselecteerd. In geval een dergelijke waarde niet voorhanden was werden algemeen aanvaarde referenties gebruikt. Voorkeur werd gegeven aan experimenteel gemeten waarden in plaats van geschatte waarden. Indien mogelijk werd beroep gedaan op parameters bekomen onder standaard atmosferische druk en temperaturen tussen 10 °C en 25 °C.

Na grondige studie en validatie van de correlatie tussen het equivalent koolstofgetal en de verschillende physicochemische eigenschappen van een component, werden de eigenschappen voor elk blok afgeleid door het middenste equivalent koolstofgetal van elke blok in een reeks vergelijkingen in te brengen. Voor de oplosbaarheid resulteert dit in:

Wateroplosbaarheid (mg/L): $\text{Log}_{10}S = -0,55.EC + 4,5$ (alifaten) ($r^2 = 0,94$)

$\text{Log}_{10}S = -0,21EC + 3,7$ (aromaten) ($r^2 = 0,89$)

Uit voormelde vergelijkingen blijkt duidelijk de grotere oplosbaarheid van aromaten in vergelijking met alifaten. Voor chemicaliën met een gemengde klassificatie zoals alkylbenzenen werd op basis van een correlatie van oplosbaarheid versus kookpunt een intermediaire oplosbaarheid vastgesteld.

Voor de dampdruk zijn volgende vergelijkingen van toepassing:

Dampdruk (atm): $\text{Log}_{10}VP = -0,5.EC + 2,3$ voor $EC \leq 12$ ($r^2 = 0,99$)

$\text{Log}_{10}VP = -0,36.EC + 0,72$, voor $EC > 12$ ($r^2 = 0,96$)

De dampdruk voor alifaten en aromaten verschilt zeer weinig. Oorzaak is dat zowel dampdruk als equivalent koolstofgetal afhankelijk zijn van het kookpunt. Om die reden werd gedifferentieerd op basis van het equivalent koolstofgetal. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen $EC \leq 12$ en $EC > 12$. Dampdrukken voor $EC > 25$ werden buiten beschouwing gelaten gelet op de lage betrouwbaarheid van de gemeten schattingen voor dampdrukken van minder dan 10^{-9} atmosfeer.

De dimensieloze Henryconstante is afhankelijk van het equivalent koolstofgetal volgens:

Henryconstante (cm^3/cm^3): $\text{Log}_{10}H = 0,02.EC + 1,6$ (alifaten) ($r^2 = 0,03$)

$\text{Log}_{10}H = -0,23.EC + 1,7$ (aromaten) ($r^2 = 0,84$)

Uit een grafiek van de dimensieloze Henry constante in functie van het equivalent koolstofgetal blijkt dat er een kwalitatief verschil is tussen alifaten en aromaten. De Henry-constante neemt af met toenemend equivalent koolstofgetal van de aromaten. Voor de alifaten neemt de Henry-constante toe met toenemend equivalent koolstofgetal alhoewel de correlatie-analyse weinig betrouwbaar is. Belangrijk echter is dat de dimensieloze Henry-constante voor de alifaten over het algemeen groter is dan één terwijl ze voor de aromaten over het algemeen kleiner is dan één. Dit betekent dat de aromaten de waterfase verkiezen in vergelijking met de alifaten, vooral bij hogere equivalente koolstofgetallen. Blok-specifieke waarden zouden kunnen geschat worden aan de hand van voormelde vergelijkingen.

Omwille van interne consistentie met andere geschatte waarden werd de dimensieloze Henryconstante benaderd op basis van molecuulgewicht (MW), oplosbaarheid (S) en dampdruk (VP) zoals vermeld in volgende vergelijking:

$$H = \frac{VP \cdot MW}{S \cdot R \cdot T}$$

$$S \cdot R \cdot T$$

Waarbij :

H = dimensieloze Henryconstante

S = oplosbaarheid in mol/l

VP = dampdruk in atm

MW = moleculair gewicht

T = temperatuur in K

R = algemene gasconstante, 0,08314510 l. atm/mol.K

De organische koolstof verdelingscoëfficiënt K_{oc} werd bij gebrek aan data geschat op basis van K_{ow} . K_{oc} verandert in functie van het equivalent koolstofgetal volgens:

$$K_{oc} \text{ (ml/g):} \quad \text{Log}_{10}K_{oc} = 0,45 \cdot EC + 0,43 \text{ (alifaten)} \quad (r^2 = 0,94)$$

$$\text{Log}_{10}K_{oc} = 0,10 \cdot EC + 2,3 \text{ (aromaten)} \quad (r^2 = 0,81)$$

Uit de partitievergelijkingen blijkt dat de alifaten sterker geabsorbeerd worden aan het organisch materiaal in de bodem dan aromaten. Voor $EC > 10$ worden het merendeel van de alifaten en aromaten geabsorbeerd aan het organisch materiaal van de bodem.

De diffusie van petroleumverbindingen in water en lucht varieert niet significant van component tot component. Aldus worden ondervermelde waarden als een conservatieve redelijke aanname voorgesteld voor alle fracties. Dit resulteert slechts in een beperkt verlies van nauwkeurigheid.

$$\underline{\text{Dair:}} \quad 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\underline{\text{Dwat:}} \quad 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

De blokspecifieke resultaten zijn weergegeven in Tabel 27. Omdat er nauwelijks gegevens beschikbaar zijn voor componenten $>C_{21}$ en omdat nauwkeurige metingen moeilijk zijn voor dergelijke grote moleculen, werden de eigenschappen van de groep $C_{16}-C_{35}$ bepaald aan de hand van extrapolatie. Een dergelijke

benadering veronderstelt dat de blokeigenschappen niet significant veranderen in verschillende producten of met de tijd volgend op vrijstelling in het milieu. Fysicochemische eigenschappen van alkyne werden buiten beschouwing gelaten omdat ze enerzijds weinig voorkomen in petroleummengsels en omdat de extreme waarden een ernstige impact zouden hebben op de dataset.

<i>Blok</i>	<i>BP(°C)</i>	<i>EC</i>	<i>MW(g/mol)</i>	<i>S(mg/l)</i>	<i>VP (atm)</i>	<i>H (cm³/cm³)²</i>	<i>Log Koc</i>
Alifaten							
<i>EC₅₋₆</i>	5,1.10 ¹	5,5	8,1.10 ¹	3,6.10 ¹	3,5.10 ⁻¹	3,3.10 ¹	2,9
<i>EC_{>6-8}</i>	9,6.10 ¹	7,0	1,0.10 ²	5,4	6,3.10 ⁻²	5,0.10 ¹	3,6
<i>EC_{>8-10}</i>	1,5.10 ²	9,0	1,3.10 ²	4,3.10 ⁻¹	6,3.10 ⁻³	8,0.10 ¹	4,5
<i>EC_{>10-12}</i>	2,0.10 ²	1,1.10 ¹	1,6.10 ²	3,4.10 ⁻²	6,3.10 ⁻⁴	1,2.10 ²	5,4
<i>EC_{>12-16}</i>	2,6.10 ²	1,4.10 ¹	2,0.10 ²	7,6.10 ⁻⁴	4,8.10 ⁻⁵	5,2.10 ²	6,7
<i>EC_{>16-21}</i>	3,2.10 ²	1,9.10 ¹	2,7.10 ²	2,5.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁶	4,9.10 ³	8,8
Aromaten							
<i>Benzeen (EC₅₋₇)¹</i>	8,0.10 ¹	6,5	7,8.10 ¹	1,8.10 ³	1,3.10 ⁻¹	2,3.10 ⁻¹	1,9
<i>Tolueen (EC_{>7-8})¹</i>	1,1.10 ²	7,6	9,2.10 ¹	5,2.10 ²	3,8.10 ⁻²	2,7.10 ⁻¹	2,4
<i>EC_{>8-10}</i>	1,5.10 ²	9,0	1,2.10 ²	6,5.10 ¹	6,3.10 ⁻³	4,8.10 ⁻¹	3,2
<i>EC_{>10-12}</i>	2,0.10 ²	1,1.10 ¹	1,3.10 ²	2,5.10 ¹	6,3.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻¹	3,4
<i>EC_{>12-16}</i>	2,6.10 ²	1,4.10 ¹	1,5.10 ²	5,8	4,8.10 ⁻⁵	5,3.10 ⁻²	3,7
<i>EC_{>16-21}</i>	3,2.10 ²	1,9.10 ²	1,9.10 ²	6,5.10 ⁻¹	1,1.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻²	4,2
<i>EC_{>21-35}</i>	3,4.10 ²	2,8.10 ¹	2,4.10 ²	6,6.10 ⁻³	4,4.10 ⁻¹⁰	6,7.10 ⁻⁴	5,1

¹ Actuele waarden van benzeen en toluen, niet gebaseerd op correlatie

² Berekende Henryconstante gebaseerd op dampdruk, oplosbaarheid en molecuulgewicht

Tabel 27: Blok-specifieke fysicochemische parameters

In de derde stap werden de RfD- en RfC-waarden voor elk blok vastgelegd. Hiertoe werd gebruik gemaakt van bestaande toxicologische gegevens van afzonderlijke componenten die deel uitmaken van een blok en van commerciële petroleumproducten waarvan de samenstelling kenmerkend is voor een bepaald blok. De toxicologie wordt besproken in 10.2.2.

De toxiciteit van petroleumkoolwaterstoffen kan geschat worden aan de hand van 7 blokken. Binnen één blok hebben de componenten een vergelijkbare toxiciteit. Echter op basis van de fysicochemische eigenschappen kwam men tot een onderverdeling in 13 blokken. Indien men nu RfD- en RfC-waarden wenst toe te wijzen aan elk van deze 13 blokken dienen verschillende aannamen gemaakt te worden:

1. Blok-toxiciteit wijkt niet significant af van de component of het mengsel gebruikt om de toxiciteit voor het beschouwde blok af te leiden. In de toxicologische data is via onzekerheidsfactoren voldoende onzekerheid ingebouwd zodanig dat de toxiciteit eerder overschat dan onderschat wordt.
2. Toepassing van de toxicologische waarden is gepast onafgezien van het feit of de component of het mengsel dat gebruikt werd als toxicologische basis al dan niet aanwezig is in het milieumonster. Dit is een redelijke aanname omdat in de TPHCWG-benadering vertrouwd werd op toxicologische data welke representatief zijn voor de ganse fractie.
3. De toxiciteit van een gegeven blok verandert niet in geval van een ander petroleumproduct. Zo is de toxiciteit van de alifatische fractie met EC_{>10-12} gemeten in een benzineverontreiniging dezelfde als gemeten in een kerosine. Deze aanname is gebaseerd op het feit dat petroleumproducten in feite verschillende destillatiefractionen zijn van ruwe olie, niettegenstaande ruwe olie varieert in samenstelling en de producten verschillende additieven en aanverwanten bevatten. De additieven en aanverwante toevoegsels dienen afzonderlijk geëvalueerd te worden.

Aan de hand van de methode die werd opgesteld door TPHCWG kan men de humane blootstelling van elk blok afzonderlijk berekenen en toetsen aan RfD- en RfC- waarden. Op deze manier kan worden nagegaan of een humaan risico uitgaat van de verontreiniging.

Een dergelijke benadering kan dan geïmplementeerd worden in een beslissingskader zoals dat van VLAREBO of ASTM (RBCA). Daarbij dient volgens TPHCWG additiviteit van effecten beschouwd te worden. Aanname van additiviteit verzekert dat de normen voldoende bescherming bieden voor humane risico's aangezien niet alle fracties inwerken op hetzelfde doelorgaan. De risico-analyse met behulp van RBCA kan uitgevoerd worden onder aanname dat de risico's voor individuele stoffen en de fracties met verschillende mobiliteit additief zijn, gewogen volgens de samenstelling in het totale petroleummengsel. Bescherming van ecosystemen is niet gegarandeerd en dient afzonderlijk geëvalueerd te worden.

De methode van de TPHCWG is een uitbreiding van de methode van MADEP: ze maakt gebruik van een meer volledige databank van fysicochemische en toxicologische eigenschappen en houdt rekening met de variabiliteit in potentiële mobiliteit van petroleum-koolwaterstoffen. De MADEP-benadering is geschikt voor risico-beoordeling van een olieverontreiniging in directe blootstellingsscenario's, terwijl de TPHCWG-benadering meer geschikt is voor media-overschrijdende blootstellingswegen. EPA erkent de waarde van de door TPHCWG opgestelde methode. In verschillende staten van de Verenigde Staten werd TPHCWG-methode na modificatie geïmplementeerd. Daarbij wordt gebruik gemaakt van andere blokken, andere toxicologische criteria en analytische methoden. Een mogelijk gebruik van de TPHCWG-benadering is dat in geval de risico's van andere dan de indicatorcomponenten (BTEX en PAK) niet significant zijn onder aanname van sommige blootstellingsscenario's, het risico geëvalueerd wordt op basis van de indicatorstoffen of op basis van criteria zoals potentiële mobiliteit.

10.3.3 Recente ontwikkelingen van de TPHCWG-methode

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)

De methode van TPHCWG werd door verscheidene instanties als basis gehanteerd voor het opstellen van een methodiek voor risico-analyse voor verontreiniging met petroleumkoolwaterstoffen. Eind 1999 werd een ATSDR-rapport dat de toxicologie van petroleumkoolwaterstoffen beschrijft, gepubliceerd. Door ATSDR wordt de benadering van TPHCWG als de meest bruikbare van de beschikbare methoden beschouwd.

Om het beste van de MADEP en TPHCWG-benadering te kunnen combineren, werden sommige blokken opnieuw gedefinieerd. Er werd evenwel opgemerkt dat xyleen en styreen door TPHCWG in de verkeerde groepen werden ondergebracht. Zij bezitten een equivalent koolstofgetal van respectievelijk 8,5 en 8,1 en behoren bijgevolg niet tot de aromatische klasse $EC_{>5-8}$. Hetzelfde kan trouwens opgemerkt worden voor ethylbenzeen dat een EC van 8,5 bezit. Om deze reden werden de blokken $EC_{>5-8}$ en $EC_{>8-16}$ van de TPHCWG door ATSDR vervangen door $EC_{>5-9}$ en $EC_{>9-16}$.

Om de carcinogene effecten te evalueren wordt gebruik gemaakt van specifieke indicatorstoffen. Deze zijn benzeen en de carcinogene PAK. De niet-carcinogene effecten worden beoordeeld aan de hand van de blokken van petroleumkoolwaterstoffen inclusief de carcinogene indicatorcomponenten, zoals aanbevolen door TPHCWG, rekening houdend met voormelde opmerking.

De huidige kennis geeft geen duidelijke wetenschappelijke aanwijzing dat andere interacties dan additiviteit dienen beschouwd te worden. Niettegenstaande dit zijn er voor BTEX - in het bijzonder benzeen en toluen - aanwijzingen dat specifieke interacties in mengsel in rekening dienen worden gebracht. ATSDR veronderstelt additiviteit van effecten voor moleculen of blokken welke inwerken op hetzelfde doelorgaan of hetzelfde werkingsmechanisme vertonen.

Daar waar andere onderzoeksgroepen voornamelijk rekening houden met lange termijnblootstelling, probeert ATSDR rekening te houden met het hele spectrum van blootstellingsperiodes, gaande van acute tot chronische blootstelling.

- Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)

Een vergelijkbare benadering wordt eveneens door RIVM gevolgd. Humaantoxicologisch onderbouwde interventiewaarden voor bodem en grondwater worden afgeleid op basis van het model CSOIL. Als invoergegevens worden de data van de TPHCWG gebruikt. Daarbij wordt rekening gehouden met de opmerkingen van ATSDR. De resultaten zijn samengevat in Tabel 28. Er worden opmerkelijke verschillen vastgesteld tussen enerzijds de lagere alifaten ($EC_{\leq 12}$) en de hogere alifaten ($EC_{>12}$) en anderzijds tussen de lagere aromaten ($EC_{\leq 16}$) en de hoger aromaten ($EC_{>16}$). De verschillen zijn voornamelijk toe te schrijven aan een sterke afname van de dampdruk, de oplosbaarheid en de verdelingscoëfficiënten.

De nauwkeurigheid van de berekeningen is grotendeels afhankelijk van de kwaliteit van de data. Betrouwbare data voor oplosbaarheid maar ook andere fysicochemische data van hogere alkanen ($EC_{<10}$) zijn volgens sommige bronnen beperkt. Verbruggen vond slechts beperkte verschillen voor alkanen ($>C_{13}$). Dit stemt niet overeen met de data van de TPHCWG welke een lineaire relatie suggereert tussen het EC en de afname van de oplosbaarheid van $EC = 5$ tot $EC = 26$. Verbruggen concludeerde dat dit verschil toe te schrijven is aan verandering

van echte effectieve oplosbaarheid van de lagere alkanen naar vorming van colloïden voor de hogere alkanen ($> C_{13}$). Dit betekent dat voor blootstelling aan hogere alkanen colloïden moeten beschouwd worden om de onderschatting van de blootstelling aan TPH $EC_{>13}$ te compenseren. Voor hogere aromaten $>C_{13}$ wordt eveneens colloïdvorming verwacht. Indien men met colloïdvorming rekening houdt door aan te nemen dat de oplosbaarheid voor alifaten $EC_{>13}$ ongeveer dezelfde is als voor het blok $EC_{>10-12}$, bekomt met een interventiewaarde welke beduidend lager ligt dan de voorgestelde interventiewaarde: 15431 mg/kg ds in plaats van 52170 mg/kg ds.

Voor alifaten $>C_{16}$ werd geoordeeld dat het niet zinvol is om een norm voor bodem en grondwater voor te stellen: voor bodem treedt er geen humaan risico op als er 150 mg bodem per dag wordt opgegeten en in grondwater situeert de toxicologische grenswaarde zich boven de oplosbaarheidsgrens.

<i>Blok</i>	<i>Voorstel interventiewaarden bodem (mg/kg ds)</i>	<i>Voorstel interventiewaarden grondwater (µg/l)</i>
Alifaten		
EC_{5-6}	28	61
$EC_{>6-8}$	99	43
$EC_{>8-10}$	27	1,47
$EC_{>10-12}$	155	1,06
$EC_{>12-16}$	52170 ¹	0,59 ¹
$EC_{>16-21}$	- ²	- ²
Aromaten		
$EC_{\leq 8}$	- ³	- ³
$EC_{> 8-10}$	95	104
$EC_{>10-12}$	363	249
$E_{>12-16}$	860 ¹	296 ¹
$EC_{>16-21}$	10118 ¹	509 ¹
$EC_{>21-35}$	17563 ¹	6,6 ¹

¹ Colloïden worden niet beschouwd zodat de blootstelling onderschat wordt en de bekende normen te hoog zijn

² Voor de alifatische fractie $EC > 16-21$ resulteert een dagelijkse inname van 150 mg bodem per dag niet in een humaan risico.

³ Benzeen en toluen zijn de enige representatieve stoffen voor deze groep zodat beiden individueel gemeten worden en dit blok niet beschouwd dient te worden.

Tabel 28: Nederlandse interventiewaarden voor bodem en grondwater voor een Nederlandse standaardbodem

In de berekeningen met CSOIL zijn inhalatie van binnenlucht (alifaten: EC₅₋₆ tot en met EC_{>12-16}; aromaten: EC_{>8-10} tot en met EC_{>10-12}), ingestie van bodemdeeltjes (alifaten: EC_{>12-16} tot en met EC_{>16-21}; aromaten : EC_{>16-21} tot en met EC_{>21-35}) en ingestie van gewassen (aromaten: EC_{>10-12} tot en met EC_{>12-16}) de belangrijkste blootstellingsroutes.

Verder dient additiviteit van effecten beschouwd te worden indien de fractie-specifieke interventiewaarden niet worden overschreden. Deze additiviteit geldt enkel voor TPH-fracties welke ingrijpen op hetzelfde systeem of doelorgaan. Momenteel is er echter geen wetenschappelijke basis om additiviteit van effecten aan te vechten.

▪ Washington State Department of Ecology

Het Washington State Department of Ecology leidt humaantoxicologisch gebaseerde normen voor bodem en grondwater af op basis van de TPH-blokken zoals gedefinieerd door de TPHCWG, surrogaten voor deze TPH-fracties en toxicologische grenswaarden (TDI, RfD) enerzijds en een standaardwaarde voor de samenstelling van TPH producten (benzine, kerosine,...) anderzijds. Fysicochemische parameters werden eveneens overgenomen van de TPHCWG.

In het verleden werd vergeleken met site onafhankelijke bodem- en grondwatersaneringswaarden. Deze waarden houden echter geen rekening met verwerking en hebben dus betrekking op verse verontreinigingen. Verder zijn deze waarden behoorlijk streng gelet op het feit dat een onbeperkt gebruik wordt beoogd. De onzekerheden in deze normen kunnen gereduceerd worden door een evaluatie op basis van verschillende TPH-blokken. Daarom werd overgeschakeld op een meer realistische site-specifieke benadering waarbij aan de hand van een aantal formules product-specifieke maximaal toelaatbare concentraties voor bodem en grondwater berekend worden. Slechts twee blootstellingswegen worden in rekening gebracht: bodemingestie en migratie naar grondwater. Er wordt enkel onderscheid gemaakt tussen een residentieel, een industrieel en een commercieel scenario.

De op deze manier afgeleide waarden moeten aan vier criteria voldoen:

1. Ze moeten minstens even streng zijn als de concentraties opgelegd door de federale wetten van Verenigde Staten.
2. Grondwaterbescherming moet door de afgeleide waarden gegarandeerd worden.
3. De bodemsaneringswaarden mogen niet resulteren in acute of chronische effecten op de menselijke gezondheid bij direct contact met de verontreinigde bodem.
4. De bodemsaneringswaarden moeten voldoende garantie bieden dat bepaalde luchtkwaliteitsdoelstellingen niet overschreden worden

Ook het Washington Department of Ecology (1999) neemt in beschouwing dat gelijkaardige toxische effecten van verschillende stoffen dienen te worden opgeteld om de totale toxiciteit te evalueren. Voor componenten die op een verschillende manier reageren, wordt er geen additiviteit beschouwd indien ze voorkomen in concentraties lager dan het niveau waarop chronisch toxische effecten kunnen voorkomen. Omdat echter relatief weinig gekend is omtrent het toxische karakter van verschillende stoffen, wordt door Washington Department of Ecology toch besloten om de toxische effecten van de verschillende individuele componenten

gewoon bij elkaar op te tellen. De afgeleide bodemsaneringswaarden verzekeren niet noodzakelijk de bescherming van ecosystemen.

10.3.4 'The hydrocarbon block method' (CONCAWE, 1996)

Voormelde methodologie werd ontwikkeld in het kader van de EU-reglementering betreffende de risico-beoordeling van bestaande stoffen (EU 793/93). Deze risico-beoordeling dient uitgevoerd te worden overeenstemmend met de principes voorzien in de wetgeving (EC 1488/94) zoals toegelicht in een technisch adviesdocument van de Europese Unie. In deze methodologie is voorzien dat voor elk compartiment een PEC (Predicted Environmental Concentration) en een PNEC (Predicted No Effect Concentration) voor elke chemische substantie afgeleid wordt.

Op een gelijkaardige manier wordt door CONCAWE (1996) aangegeven dat bij het inschatten van het risico van een petroleumverontreiniging gebruik kan worden gemaakt van blokken op basis van twee criteria waaraan simultaan voldaan dient te worden.:

- Enerzijds dienen componenten met gelijkaardige fysicochemische kenmerken en afbraakeigenschappen te worden gegroepeerd omdat deze eigenschappen de verdeling en bestemming in het milieu bepalen.
- Verder dienen de blokken zodanig gekozen te worden zodanig dat koolwaterstoffen met hetzelfde werkingsmechanisme en niet te sterk verschillende toxiciteit gegroepeerd worden.

Gelet op de specifieke en verschillende eigenschappen zal elke component van een mengsel van petroleumkoolwaterstoffen zich onafhankelijk gedragen van de andere componenten van het mengsel. Om die reden kunnen enkel Predicted Environmental Concentrations (PEC) geschat worden voor individuele componenten. Dit vereist echter een hoge graad van analytische resolutie welke praktisch moeilijk of niet haalbaar is voor de meeste petroleum-koolwaterstoffen. In de praktijk is het echter mogelijk de blokken zo te kiezen dat blokken van sterk gelijkaardige moleculen zoals isomeren en buren van homologe series kunnen gevormd worden zonder dat daarbij ernstige fouten gemaakt worden.

Gegeven dat de PEC-waarden voor dergelijke blokken kunnen bepaald worden, dient in een volgende stap de Predicted No Effect Concentration bepaald te worden voor dezelfde blokken. Deze PNEC-waarden worden bepaald op ecotoxicologische basis. Ecotoxicologische data bekomen voor volledige petroleummengsels (benzine, kerosine,...) zijn hiervoor echter ongeschikt.

Het toxicologische risico wordt bepaald aan de hand van de toetsing van de PEC-waarde (predicted environmental concentration) aan de PNEC-waarde (predicted no effect concentration). De PEC/PNEC-verhouding van een mengsel kan echter niet rechtstreeks afgeleid worden en dient berekend te worden door sommering van de PEC/PNEC-verhoudingen van de individuele blokken te sommeren.

Waar bij MADEP de groepen worden ingedeeld op basis van toxicologische eigenschappen, wordt bij CONCAWE ook het transport- en afbraakgedrag in rekening gebracht. In tegenstelling tot de MADEP-methode, waarbij de te hanteren blokken en de eraan gekoppelde toxicologische en fysicochemische parameters duidelijk zijn vastgelegd, laat de methode van CONCAWE bij het bepalen van de blokken en de verschillende parameters meer initiatief aan de uitvoerder van de

risico-analyse. Met deze methode werd tijdens de ontwikkeling en daaropvolgende toepassing het meest ervaring opgedaan voor aquatische milieu. CONCAWE geeft aan dat de principes echter net zo goed voor andere milieucompartimenten kunnen worden toegepast.

11 ADDITIVITEIT VAN EFFECTEN

11.1 De indicator- en surrogaatmethode

In de indicatormethode wordt een component specifieke benadering gebruikt. Additiviteit van effecten wordt doorgaans buiten beschouwing gelaten voor de risico-evaluatie. Eén van de weinige uitzonderingen hierop vormen risico-beoordelingen waarbij PAK gebruikt worden als indicatorstof. Hetzelfde geldt voor de surrogaatbenadering waarbij een petroleumkoolwaterstofmengsel benaderd wordt aan de hand van één enkele surrogaatcomponent. In de 'volledige product-benadering' is additiviteit van effecten reeds vervat in de onderliggende toxicologische aanpak (één toxicologische RfD/TDI voor een volledig commercieel product) zodat dit niet in meer in rekening dient gebracht te worden.

11.2 De indicator-blokmethode

De verschillende indicator-blokmethoden beschouwen zonder uitzondering additiviteit van effecten. De manier waarop dit in het kader van een bodemverontreiniging dient te gebeuren is niet altijd even duidelijk. RIVM geeft een concrete omschrijving hoe additiviteit in rekening dient gebracht te worden terwijl andere organisaties zoals ATSDR, TPHCWG en MADEP vager blijven over de concrete invulling. De aandacht zal daarom voornamelijk op de RIVM-benadering toegespitst worden. Dit wordt verder aangevuld met randbemerkingen van de andere organisaties.

Momenteel is er echter geen wetenschappelijke basis om additiviteit van effecten aan te vechten. Aanname van additiviteit verzekerd dat de normen voldoende bescherming bieden voor humane risico's aangezien niet alle fracties inwerken op hetzelfde doelorgaan (TPHCWG). ATSDR veronderstelt additiviteit van effecten voor moleculen of blokken welke inwerken op hetzelfde doelorgaan of hetzelfde werkingsmechanisme vertonen. Dit is de reden waarom volgens MADEP de alkanen en cycloalkanen afzonderlijk moeten beschouwd worden, aangezien de effecten van de blokken C₅-C₈ en C₉-C₁₈ betrekking hebben op neurotoxische effecten enerzijds en het blok C₁₉-C₃₂ niet geassocieerd wordt met dergelijke effecten anderzijds.

Ook het Washington Department of Ecology (1999) neemt in beschouwing dat gelijkaardige toxische effecten van verschillende stoffen dienen te worden opgeteld om de totale toxiciteit te evalueren. Voor componenten die op een verschillende manier reageren, wordt er geen additiviteit beschouwd indien ze voorkomen in concentraties lager dan het niveau waarop chronisch toxische effecten kunnen voorkomen. Omdat echter relatief weinig gekend is van de toxicologie van verschillende stoffen, wordt door het Washington Department of Ecology toch besloten om de toxische effecten van de verschillende individuele componenten gewoon bij elkaar op te tellen.

De huidige kennis geeft geen duidelijke wetenschappelijke aanwijzing dat andere interacties dan additiviteit dienen beschouwd te worden. Niettegenstaande dit zijn er voor BTEX - in het bijzonder benzeen en toluen - aanwijzingen dat specifieke interacties in het mengsel in rekening dienen te worden gebracht (ATSDR, 1999).

In geval van bodemverontreiniging worden met behulp van het model CSOIL voor de verschillende TPH-blokken, gehalten voor ernstige bodemverontreiniging berekend. Indien een site met meerdere blokken verontreinigd is dient volgende benadering gehanteerd te worden:

1. Indien de interventiewaarden voor één of meerdere fracties overschreden wordt, dienen gepaste maatregelen genomen te worden.
2. Indien geen blok-specifieke interventiewaarden overschreden worden dient een globale site-specifieke verontreinigingsindex berekend te worden onder aanname van additiviteit:

$$\text{Risiko-index} = \sum \frac{\text{gemeten bodemconcentratie blok } i}{\text{interventiewaarde blok } i}$$

Indien deze index ≥ 1 dienen maatregelen genomen te worden (R.O.G. Franken, 1999).

De mogelijkheid bestaat om op basis van additiviteit voor de niet-carcinogene risico's één enkele waarde te hanteren waarbij rekening gehouden wordt met de relatieve toxiciteit van elk blok. Aromaten en alkenen krijgen een relatieve toxiciteit 1 toegewezen, alkanen en cycloalkanen C₅ - C₈ 0,5, C₉ - C₁₈ 0,05 en C₁₉ - C₃₂ 0,005. BTEX, MTBE en carcinogene PAK dienen op individuele basis geëvalueerd te worden. Op deze wijze kan bij kennis van de samenstelling dan één gewogen bodemsaneringsnorm berekend worden, welke kan aangewend worden in de risico-beoordeling (MADEP, 1994).

11.3 De 'hydrocarbon block method'

De additiviteitbenadering van CONCAWE verschilt in essentie niet van deze van ATSDR, MADEP, RIVM en het Washington Department of Ecology. Het toxicologische risico wordt bepaald aan de hand van de toetsing van de PEC-waarde (predicted environmental concentration) aan de PNEC-waarde (predicted no effect concentration). De PEC/PNEC-verhouding van een mengsel kan echter niet rechtstreeks afgeleid worden en dient berekend te worden door sommering van de PEC/PNEC-verhoudingen van de individuele blokken te sommeren volgens onderstaande vergelijking:

$$\frac{PEC_{\text{mix}}}{PNEC_{\text{mix}}} = \frac{PEC_A}{PNEC_A} + \frac{PEC_B}{PNEC_B} + \frac{PEC_C}{PNEC_C} + \dots$$

Waarbij het mengsel gekende hoeveelheden van de verschillende componenten of blokken A,B,C... bevat. De proportie van iedere component moet daarbij in rekening gebracht worden. Voor deze verhouding geldt:

$$\frac{PEC_{\text{mix}}}{PNEC_{\text{mix}}} \leq 1$$

Indien de verhouding ≤ 1 is er geen risico. Bij een verhouding > 1 is verzameling van bijkomende data aangewezen of dienen risico-bepalende maatregelen genomen te worden.

De onderliggende basis voor de aanpak van CONCAWE is voornamelijk gebaseerd op bevindingen voor het aquatisch milieu. De meest betrouwbare benadering voor mengsels op dit ogenblik is eenvoudige somming van effecten voor moleculen met vergelijkbare toxicologische werkingsmechanismen.

Een dergelijk concentratie-additie model gaat slechts op in zover dat bij het tot uiting komen van de effecten op een organisme de werking van een component van het mengsel niet gewijzigd wordt door de andere aanwezige componenten. De verschillende toxicologische potentie van verschillende componenten van een mengsel kan dan uitgedrukt worden aan de hand van toxische eenheden. Men heeft aangetoond dat in het aquatisch milieu deze benadering van toepassing is, zelfs voor zeer complexe mengsels.

Dergelijke concentratie-additiviteit is onder andere aangetoond voor de schatting van acute toxiciteit van mengsels van naftaleen, 1,2,4-trimethylbenzenen, o-cresol en o-toluidine. Vergelijkbare resultaten werden bekomen in testen met mengsels van petroleumkoolwaterstoffen in vliegtuigbrandstof (JP-4).

Het is niet uit te sluiten dat chemische mengsels zoals petroleumkoolwaterstoffen aanleiding kunnen geven aan meer uitgesproken toxiciteit dan men zou verwachten op basis van additiviteit (synergisme). Op dit ogenblik is er echter geen aanwijzing die deze hypothese ondersteunt. Bijgevolg wordt aangenomen dat dit onwaarschijnlijk is.

12 TOXICOLOGIE

De toxicologie van sommige petroleumproducten zoals dieselbrandstof, vliegtuigbrandstoffen en van chemicaliën zoals benzeen, 1,3-butadien, toluen, xylenen werd reeds uitvoerig geëvalueerd door diverse wetgevende instanties en overheidsagentschappen zoals ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), IARC (International Agency for Research on Cancer), IPCS (International Programme on Chemical Safety), USEPA (United States Environmental Protection Agency), de UKHSE (United Kingdom Health and Safety Executive) en RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu).

Omdat een bespreking van de indicatorstoffen te ver zou leiden en aangezien diverse uitgebreide toxicologische naslagwerken van internationale organisaties reeds gepubliceerd zijn, wordt de toxicologie van de individuele indicatorstoffen hier niet verder besproken. Voor informatie over BTEX, PAK en MTBE, wordt verwezen naar de overeenkomstige Vito-rapporten. Bijgevolg zal niet verder ingegaan worden op de toxicologische onderbouwing van de indicatormethode. Wat de surrogaatmethode betreft, wordt een beknopt overzicht gegeven van de toxicologie van de commerciële producten zoals benzine, diesel en vliegtuigbrandstoffen. Het betreft echter geen volledig literatuuroverzicht. Gepoogd wordt enig inzicht te geven in de soort effecten geassocieerd met deze petroleumproducten. De onderliggende toxicologie van de verschillende indicatorblok methoden wordt uitvoerig toegelicht.

Over het algemeen zijn slechts een vrij beperkt aantal toxicologische gegevens van de verschillende bestanddelen van petroleumkoolwaterstoffen beschikbaar. Voor een beperkt aantal koolwaterstoffen bestaan experimentele data. Recent werden zowel door MADEP (Hutcheson et al., 1997) als door de TPHCWG (1997b) een zeer uitgebreid literatuuronderzoek naar de toxicologische gegevens van petroleumcomponenten uitgevoerd. Het humane risico van een petroleumverontreiniging is afhankelijk van de chemische samenstelling van het petroleumproduct. Zo zijn aromaten over het algemeen meer toxisch dan alifaten. De toxiciteit van alifaten is nauw verbonden met hun equivalent koolstofgetal/moleculair gewicht. Verder zijn slechts weinig humane risico's verbonden aan alifaten met een langere ketenlengte.

12.1 Surrogaatmethode (US EPA)

US EPA heeft een aantal provisionele RfD-waarden voorgesteld voor commerciële producten. Deze toxicologische waarden zijn niet geëvalueerd volgens de volledige standaardprocedures die normaal gevolgd worden en kunnen daarom niet teruggevonden worden in IRIS of HEAST. Sedert het vrijgeven van deze waarden is er kritiek gegeven op de ontwikkeling ervan. Dit heeft geleid tot het terugtrekken van sommige van deze data en het klasseren van sommige producten als carcinogenen. Tevens werd de extrapolatie van inhalatoire blootstelling naar orale blootstelling in vraag gesteld, zodat deze waarden mogelijk herzien worden. De gerapporteerde toxicologische waarden gelden voor verse producten. Toepassing op verweerde producten wordt eveneens in vraag gesteld. In Tabel 29 wordt een overzicht gegeven van de toxicologische gegevens van de verschillende petroleumproducten. Carcinogeniteitsklassering conform IARC wordt gegeven in Tabel 30 (IARC, <http://www.iarc.fr>, 2001; R.O.G. Franken et al., 1999).

<i>product</i>	<i>RfD (mg/kg d)</i>	<i>bron</i>	<i>Type studie</i>	<i>Kritisch effect</i>	<i>species</i>	<i>Onzekerheidsfactor</i> ²
Carcinogeen						
<i>benzine</i>	0,0017 ¹	MADEP 1994	Inhalatie	levertumor	Muis	
Niet carcinogeen						
<i>benzine</i>	0,2	MADEP 1994	Inhalatie	Verminderd lichaamsgewicht	Rat	1000 H, A, D
	0,57	Staats et al. 1997	Inhalatie		Rat	3000 H,A, D, M
<i>Vliegtuigbrandstof JP-4</i>	0,08	MADEP 1994	Inhalatie	Lever	Muis	10000 H, A, S, L, D
	1,07	Staats et al. 1997	Inhalatie	Geen	Muis	1000 H, A, D
<i>JP-5</i>	0,02	MADEP 1994	Inhalatie	Lever	Muis	10000 H, A, S, L, D
	0,40	Staats et al. 1997	Inhalatie	Lever	Muis	3000 H, A, S, D
<i>JP-7</i>	0,15	Staats et al. 1997	Inhalatie	Geen	Rat	1000 H, A, D
<i>JP-8</i>	0,38	Staats et al. 1997	Inhalatie	Geen	Rat	3000 H, A, S, D
	0,75	Staats et al. 1997	Oraal	Verminderd lichaamsgewicht	Rat	1000 H, A, S
<i>Diesel</i>						
<i>Mariene diesel</i>	0,008	Staats et al. 1997	Inhalatie	Lever	Muis	10000 H, A, S, L, D
	0,162	Staats et al. 1997	Inhalatie	Lever	Muis	3000 H, A, S, D
<i>Minerale olie</i>	4,35	Staats et al. 1997	Oraal	Geen	Rat	1000 H,A, S
<i>Petroleum was</i>	6,0	Staats et al. 1997	Oraal	Geen	Rat	1000 H, A, D

¹ Cancer Slope Factor (CSF) uitgedrukt in (mg/kg d)⁻¹

² H= onzekerheid ten gevolge van variatie in menselijke gevoeligheid; A onzekerheid ten gevolge van extrapolatie van mens naar dier; S = onzekerheid ten gevolge van extrapolatie van LOAEL naar NOAEL; D= onzekerheid ten gevolge van studiegebreken of onvolledige data; M = modificatiefactor.

Tabel 29: Overzicht toxicologische gegevens commerciële petroleumproducten

<i>Petroleumproduct</i>	<i>IARC-Classificatie¹</i>
<i>Ruwe olie</i>	3
<i>Minerale olie (onbehandeld en mild behandeld)</i>	1
<i>Minerale olie (sterk geraffineerd)</i>	3
<i>Benzine</i>	2B
<i>Vliegtuigbrandstof</i>	3
<i>Lichte brandstof en stookolie</i>	3
<i>Zware stookolie en marinediesel</i>	2B
<i>motorolie</i>	3

¹ IARC deelt stoffen in volgens ondervermelde klassen:

- 1 : menselijk carcinogeen
- 2A : waarschijnlijk menselijk carcinogeen
- 2B : mogelijk menselijk carcinogeen
- 3 : niet klasseerbaar als menselijk carcinogeen
- 4 : waarschijnlijk niet carcinogeen voor de mens

Tabel 30: IARC-classificatie petroleumproducten

De toxicologische informatie wordt onderverdeeld in carcinogene en niet-carcinogene effecten. US EPA ontwikkelde voor ongelode benzine zowel een orale RfD-waarde als een eenheidsrisico. Benzine wordt door IARC beschouwd als een mogelijk menselijk carcinogeen. Er is beperkte evidentie voor carcinogeniteit voor dieren maar een gebrek aan data voor mensen (2B) (D.A. Staats et al. 1997).

Voor de vliegtuigbrandstoffen JP-4, JP-5, JP-7 en JP-8 werd door US EPA geen carcinogeniteit vastgesteld. De studieresultaten van JP-4 geven aan dat dit petroleumproduct vermoedelijk niet carcinogeen is. Voor de overige petroleumproducten zijn geen geschikte studies met betrekking tot menselijke blootstelling beschikbaar (D.A. Staats et al. 1997).

Marinediesel werd aanvankelijk beschouwd als een carcinogeen op basis van zes dermale carcinogeniteitstudies in muizen. Het geometrische gemiddelde van deze studies resulteert in een Cancer Slope Factor (CSF) van $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ (mg/kg d)}^{-1}$. Het 95 % bovengrens betrouwbaarheidsinterval bij lage doses bedraagt $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/kg d)}^{-1}$. Mechanistische studies geven aan dat marinediesel niet direct resulteert in wijzigingen in het DNA zodat een drempelwaarde kan bepaald worden. De RfD-waarde voor marinediesel werd echter teruggetrokken (MADEP, 1994).

Minerale olie (medicinale witte olie) en was hebben een beperkte toxiciteit. Discrepanties tussen verschillende studies van minerale olie zijn waarschijnlijk toe te schrijven aan hexaanverontreinigingen. Minerale olie en was worden vaak gebruikt als voedseladditief. Totnogtoe werden geen nadelige effecten bij de mens waargenomen (D.A. Staats et al. 1997).

12.2 De indicator-blok methode

12.2.1 Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP)

Door MADEP (Hutcheson et al., 1997) werd een samenvatting gemaakt van de beschikbare toxicologische informatie, inclusief de RfD- en de 'cancer slope factor'-waarden. De resultaten worden samengevat in tabellen 25 en 26. De beschikbare toxicologische data zijn vrij beperkt vooral wat de alifaten betreft. Voor laatstgenoemden werd beroep gedaan op de blootstellingslimieten voor werknemers. Op basis van de uitgevoerde literatuurstudie besluit MADEP dat enkel de toxicologische gegevens die beschikbaar worden gesteld door EPA voldoende adequaat zijn omdat voor elke stof waarvoor een RfD-waarde gepubliceerd wordt een dosis-respons relatie bestaat. De data in Tabel 31 en

Tabel 32 werden gebruikt in de onderbouwing van de voorgestelde RfD-waarden voor elk blok. Enkel die stoffen welke voldoende toxicologisch gekarakteriseerd zijn worden door MADEP gebruikt als referentiestof voor het overeenstemmend blok.

<i>Component</i>	<i>TLV/PEL¹ (mg/m³)</i>			<i>RfD (mg/kg d)</i>
	<i>ACGIH</i>	<i>NIOSH</i>	<i>OSHA</i>	
<i>Alkanen</i>				
<i>Pentaaan</i>	1770	350	1800	-
<i>n-Hexaaan</i>	176	180	180	0,06
<i>Hexaaan-isomeren</i>	1760	-	-	-
<i>Heptaaan</i>	1640	350	1600	-
<i>Octaaan</i>	1400	350	1450	-
<i>Nonaan</i>	1050	-	-	-
<i>Cycloalkanen</i>				
<i>Cyclopentaaan</i>	1720	-	-	-
<i>Cyclohexaaan</i>	1030	1050	1050	-
<i>Methylcyclohexaaan</i>	1600	1600	1600	-

¹ TLV = Threshold Limit Value; PEL = Permissible Exposure Limit

Tabel 31: Overzicht van de beschikbare toxicologische data voor alifaten

Volgende benadering werd uitgevoerd om de toewijzing van de toxicologische referentiewaarden van de individuele chemicaliën of klassen van chemicaliën te vergemakkelijken. Adequaat geëvalueerde stoffen worden daarbij gebruikt als referentiestoffen. Deze referentiestoffen worden dan gebruikt om een RfD af te leiden voor structureel gelijkaardige chemicaliën.

De componenten van petroleummengsels kunnen over het algemeen onderverdeeld worden in volgende grote klassen: alkanen, cycloalkanen, alkenen en aromaten. Nazicht van de RfD-waarden van petroleumproducten leert dat US-

EPA enkel RfD-waarden afgeleid heeft voor één enkel alkaan, namelijk hexaan. Voor de overige alkanen zijn geen RfD-waarden beschikbaar. Ook voor cycloalkanen en alkenen ontbreken RfD-waarden. Omwille van de beperkte toxicologische informatie en het feit dat de literatuur gelijkaardige effecten aangeeft voor alkanen en cycloalkanen worden alkanen en cycloalkanen toxicologisch als één groep behandeld.

<i>Stof</i>	<i>Aantal C</i>	<i>Chronische RfD (mg/kg/day)</i>	<i>Bron</i>	<i>Studie- type^a</i>	<i>Betrouw- baarheid^b</i>	<i>Species</i>	<i>Kritisch effect</i>	<i>Onzekerheidsfactoren^c</i>	<i>Carcinogen- teitsklasse^d</i>
<i>Niet carcinogenen</i>									
<i>Acenafteen</i>	12	6,0.10 ⁻²	IRIS, 1995	G	L	Muis	Levertoxiciteit	UF = 3000 H, A, S, D	-
<i>Antraceen</i>	14	3,0.10 ⁻¹	IRIS, 1995	G	L	Muis	-	UF = 3000 H, A, S, D	D
<i>Benzeen</i>	6	5,0.10 ⁻³	MADEP, 1994	I	NS	Rat	Hematologie	UF = 1000 H, A, S	A
<i>1,1-Bifenyl</i>	12	5,0.10 ⁻²	IRIS, 1995	D	M	Rat	Schade aan de nieren	UF = 100 H A MF = 10	D
<i>Cumeen</i>	9	4,0.10 ⁻²	IRIS, 1995	G	I,	Rat	Toenemend gemiddeld gewicht van de nieren	UF = 3000 H, A, S, D	-
<i>Ethylbenzeen</i>	8	1,0.10 ⁻¹	IRIS, 1995	G	L	Rat	lever en niertoxiciteit	UF = 1000 H, A, S	D
<i>Fluoranteen</i>	16	4,0.10 ⁻²	IRIS, 1995	G	L	Muis	Neuropathie, toenemend gewicht van de lever	UF = 3000 H, A, S, D	D
<i>Fluoreen</i>	13	4,0.10 ⁻²	IRIS 1995	G	L	Muis	Afname van de rode bloedcellen	UI = 3000 H, A, S, D	D
<i>n-Hexaan</i>	6	6,0.10 ⁻²	HEAST, 1994	G		Rat	Zenuwstelsel	UF = 10000	
<i>Naftaleen</i>	10	4,0.10 ⁻²	ECAO, 1994	G		Rat	Neuropathie, testes, atrofie, gewichtsverlies	UF = 1000	D
<i>Iyreen</i>	16	3,0.10 ⁻²	IRIS, 1995	G	L	Muis	Gewichtsverlies	UP' = 3000 H, A, S, D	D
<i>Tolueen</i>	7	2,0.10 ⁻¹	IRIS, 1995	G	M	Rat	Niereffecten	UF = 1000 H, A, S, D	D
<i>Xylenen</i>	8	2,0.10	IRIS, 1995	G	M	Rat	Lever veranderingen en nieren	UF = 100 H, A	D
							Hyperactiviteit, afnemend lichaamsgewicht, toenemende mortaliteit		D
<i>Carcinogenen</i>									
		Eenheidsrisico ₁ (mg/kg d) ₁					kankertype		
<i>Benzeen</i>	8	2,9 .10 ⁻²	IRIS 1995	W		Mens	leukemie		A
<i>Benzo(a)pyreen</i>	20	7,3 .10	IRIS 1995	D		Muis	Voormaag		B2

^aG,voeding via buisje naar de maag; I, inhalatie; D, dieet, W werknemers

^bL, laag; M, Medium; H, hoog; NS, niet gespecificeerd,

^cH, variatie in humane gevoeligheid; A, dier-mens extrapolatie; S, van subchronische naar chronische NOAEL; D, onvolledige studie of data; MF, modificatiefactor

^d Carcinogeniteitsklassen US-EP: A, menselijk carcinogeen; B, waarschijnlijk menselijk carcinogeen; B1, beperkte evidentie bij de mens; B2, voldoende evidentie bij dieren, geen éénduidige of geen evidentie bij de mens; C, mogelijk menselijk carcinogeen; D, niet klasseerbaar als menselijk carcinogeen; E, evidentie voor niet-carcinogeniteit bij de mens

Tabel 32: Samenvatting van de beschikbare toxicologische informatie voor de aromaten

Alkenen worden op dezelfde wijze geëvalueerd als aromaten. Dit is enerzijds toevallig omdat opsplitsing van beide groepen duurdere analyses zou vereisen om beide groepen afzonderlijk te kwantificeren. De toxicologische redenen zijn dat zowel aromaten als alkenen gemetaboliseerd worden door conversie tot epoxides met variabele toxiciteit. Daarbij komt dat alkenen slechts een beperkte fractie uitmaken van petroleumverontreinigingen (< 1 % tot 5 %). Onder aanname dat alkeentoxiciteit van dezelfde orde is dan deze van aromaten worden de risico's niet onder- of overschat.

RfDs werden door US-EPA afgeleid voor een aantal niet-carcinogene petroleumproducten variërend van toluëen tot fluoranteen en pyreen. Noteer dat deze PAK in de herziening van de PAK-normen wel werden benaderd als carcinogeen. Eénheidsrisico's voor twee carcinogene aromatische petroleumproducten zijn beschikbaar: benzeen en benzo(a)pyreen.

- Alkanen en cycloalkanen

Alkanen en cycloalkanen worden onderverdeeld in groepen gebaseerd op het aantal koolstofatomen en structuur-activiteitrelaties. Deze klassering wordt gebruikt om alternatieve RfD-waarden te ontwikkelen wanneer informatie voor individuele stoffen niet beschikbaar is. Chemicaliën van het blok C₁-C₄ werden niet beschouwd omwille van de hoge vluchtigheid. Deze vluchtigheid maakt een chronische blootstelling onwaarschijnlijk. Omwille van de beperkte kennis van andere toxicologische eindpunten wordt de relatieve potentie voor neurotoxiciteit gebruikt om RfD-waarden voor de lagere alkanen af te leiden. Cycloalkanen worden verondersteld dezelfde effecten te vertonen als de vergelijkbare alkanen. Volgende referentiestoffen worden geselecteerd:

- n-hexaan voor het blok C₅-C₈
- n-nonaan voor het blok C₉-C₁₈
- eicosaan voor het blok C₁₉-C₃₂

Chemicaliën van het blok C₅-C₈ krijgen dezelfde RfD van n-hexaan toegewezen (RfD = 0,06 mg/kg d). Dit is een conservatieve benadering aangezien n-pentaaan, n-heptaaan en n-octaaan eveneens neurotoxische effecten vertonen zij het in mindere mate dan n-hexaan.

Voor het blok C₉-C₁₈ wordt n-nonaan gebruikt als referentiestof. De reden is dat neurotoxische effecten afnemen met toenemende ketenlengte. De chemicaliën in het blok C₁₃ - C₁₈ vertonen echter een sterkere dermale irritatie. Aldus wordt aan dit blok een RfD-waarde van 0,6 mg/kg d toegekend, tien maal de waarde van n-hexaan. De onderliggende reden is tweevoudig:

1. Op basis van enkele subchronische inhalatoire studies wordt aangenomen dat de relatieve potentie van n-nonaan in vergelijking met n-hexaan één grootte-orde verschilt. De vergelijking is gebaseerd op inhalatoire blootstelling terwijl de beschouwde blootstelling betrekking heeft op de orale route. Niettegenstaande dit neemt men aan dat het voor dergelijke effecten niet uitmaakt of de blootstelling via orale of inhalatoire weg gebeurt. De absorptie van de stof is verschillend voor verschillende routes, maar éénmaal in het bloed is distributie over doelorganen en relatieve potentie dezelfde.
2. Een herziening van de Threshold Limit Values (TLV) toont aan dat de TLV voor n-nonaan één grootte-orde groter is dan deze voor n-hexaan en dat n-nonaan niet geassocieerd wordt met neurotoxische effecten. De TLV voor n-nonaan is gebaseerd op vergelijking van lethale concentraties van n-nonaan versus deze voor lagere alkanen.

Alkanen van het blok C₁₉-C₃₂ werden samen gegroepeerd. Eicosaan werd geïdentificeerd als referentiestof. Deze alkanen veroorzaken slechts weinig neurotoxische effecten. Een RfD-waarde van 6,0 mg/kg d werd toegewezen aan dit blok. Kwantitatieve data voor specifieke stoffen van dit blok zijn niet beschikbaar. Wel zijn toxiciteitsdata beschikbaar voor een mengsel van C₁₅-C₅₀ verzadigde koolwaterstoffen. Verder is er de sterke evidentie volgend uit dierstudies en menselijk gebruik welke geen pathologische effecten aantoonen. Daarom wordt aangenomen dat dergelijke studies niet erg representatief zijn voor het afleiden van een RfD. Omdat geen Lowest Observed Adverse Effect Levels (LOAELs) werden geïdentificeerd in studies van witte minerale olie werd op basis van een hoogst gerapporteerde No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) van 6000 mg/kg d (levereffecten, subchronische studie ratten) een RfD van 6 mg/kg d afgeleid. Een veiligheidsfactor 1000 werd gebruikt: 10 omdat het een subchronische studie betreft, 10 voor verschillen tussen species en 10 om gevoelige menselijke populaties te beschermen. Voor een bondig overzicht van de gebruikte toxicologische grenswaarden wordt verwezen naar Tabel 33.

- Aromaten en alkenen
 - *Niet-carcinogene effecten*

US-EPA heeft verschillende chronische orale RfDs voor diverse laagmoleculaire aromaten welke het blok C₉-C₁₅ omvatten. Al deze waarden zijn vergelijkbaar en variëren van 0,03 tot 0,06 mg/kg d. Uitzondering is antraceen met een RfD-waarde van 0,3 mg/kg d. Een beperkte systemische studie wijst erop dat hun structurele gelijkenis resulteert in gelijkaardig metabolisme. De toxische effecten grijpen plaats op gelijkaardige organen zoals lever en nieren.

Omwille van voormelde gelijkenissen wordt de RfD van pyreen (0,03 mg/kg d) voorgesteld voor het blok C₉-C₃₂. Deze PAK wordt door US-EPA beschouwd als niet-carcinogeen. Daarbij wordt het risico dat uitgaat van antraceen wel overschat. Antraceen maakt minder dan 1 % uit van de meeste petroleumproducten zodat toepassing van de conservatieve RfD van pyreen het totale risico niet significant zal beïnvloeden.

Selectie van één RfD-waarde voor het blok C₉-C₃₂ is gerechtvaardigd om volgende redenen:

1. Het gebruik van één enkele RfD geeft eveneens de onzekerheid weer in de schatting van de toxiciteit van de talrijke PAK met 9 tot 32 koolstofatomen
2. Een vereenvoudigde analyse is mogelijk.

Aromaten met minder dan negen koolstofatomen (benzeen, toluen, ethylbenzeen, xylenen) worden geëvalueerd op een individuele basis. Omwille van deze reden zijn C5 tot C8 alkenen niet begrepen in deze benadering. Omdat het totaal gehalte aan alkenen in petroleumproducten 1 tot 5 % van het totaal koolwaterstofgehalte uitmaakt zal dit niet leiden tot ernstige onder- of overschatting van de risico's. Voor een overzicht van de gebruikte toxicologische grenswaarden wordt verwezen naar Tabel 33.

- *Carcinogene effecten*

US-EPA heeft voor twee chemicaliën een eenheidsrisico afgeleid: benzeen en benzo(a)pyreen. De overige carcinogene PAK worden gerefereerd ten opzichte

van benzo(a)pyreen. De carcinogene stoffen worden individueel gekwantificeerd en op individuele basis geëvalueerd.

	<i>Referentiestof</i>	<i>Toxisch effect</i>	<i>Voorgestelde (mg/kg d)</i>	<i>RfD</i>
Alkanen/cycloalkanen				
<i>C₅ - C₈</i>	n-hexaan	Neurotoxiciteit	0,06	
<i>C₉ - C₁₈</i>	n-nonaan	Neurotoxiciteit	0,6	
<i>C₁₉ - C₃₂</i>	Eicosaan	Irritatie/functionele veranderingen	6,0	
Aromaten/alkenen				
<i>C₉ - C₃₂</i>	Pyreen	nefrotoxiciteit	0,03	

Tabel 33: Overzicht van de toxicologische gegevens gebruikt door MADEP

12.2.2 Total Petroleum Hydrocarbon Working Group

De ontwikkeling van blokspecifieke RfDs/RfCs vormt de basis van de gevaarsbeoordeling van de totale petroleumkoolwaterstoffen in de TPHCWG risico-beoordeling. Daarbij wordt gebruikt gemaakt van de indicator- en surrogaatbenadering. De indicatoren zijn in dit geval individuele componenten waarvan geweten is dat ze carcinogeen zijn. Deze chemicaliën worden individueel geëvalueerd. De surrogaten zijn niet-carcinogene mengsels welke in de meeste petroleummengsels aanwezig zijn. Eerst worden de indicatoren geëvalueerd niettegenstaande hun relatief lage concentratie omdat ze meestal de doorslag geven in de beslissing tot sanering omwille van hun grotere toxicologische potentie. Een gevaarsbeoordeling van de verschillende individuele blokken is enkel nodig wanneer de indicatorstoffen niet aanwezig zijn of de concentraties ervan beneden de bodem-saneringsnormen liggen.

Door de TPHCWG (1997b) werd een zeer uitgebreid literatuuronderzoek naar de toxicologische gegevens van petroleumcomponenten uitgevoerd. Bronnen zijn onder andere IRIS en HEAST. Van de 250 componenten die afzonderlijk in petroleum werden geïdentificeerd, zijn er slechts voor 95 toxiciteitsgegevens beschikbaar. Van deze 95 zijn er bovendien slechts 25 waarvoor er voldoende gegevens bestaan om gefundeerde toxiciteitscriteria (zoals TDI) te ontwikkelen. De meeste van deze componenten hebben door US-EPA afgeleide RfD/RfC of éénheidsrisico's. De beschikbare RfD- en RfC-waarden werden door de TPHCWG tevens geëvalueerd, indien noodzakelijk werden de nieuwe waarden in het kader van het project berekend (TPHCWG, 1997b). Gezien het vrij beperkt aantal toxicologische gegevens voor de verschillende individuele bestanddelen van petroleumkoolwaterstoffen zijn de data enkel geschikt voor de evaluatie van de toxiciteit van deze individuele componenten en niet voor de complexe petroleummengsels. De interactieve effecten van alle componenten kunnen niet bepaald worden op basis van de beschikbare toxicologische data.

Deze data omvatten gegevens met betrekking tot enkele mengsels (benzine, vliegtuigbrandstof), enkele individuele indicatorstoffen (benzeen en benzo(a)pyreen) en enkele blok-specifieke mengsels. Toxicologische data van

verweerde mensels zijn niet beschikbaar. Mengseldata worden verkozen omdat op die manier interacties van componenten binnen de fractie in rekening worden gebracht.

De beschikbare toxiciteitsdata hebben betrekking op zowel alifatische als aromatische blokken. De data van EC_{>9-16} en EC_{>16-35} aromatische blokken bestaan enkel uit mengseldata van de EC₈₋₁₁ fractie. Data voor componenten EC_{>35} bestaan niet. Nu zijn componenten EC_{>20} niet vluchtig of oplosbaar in water zodat deze ter plaatse blijven. Verder geldt dat stoffen EC_{>35} weinig biobeschikbaar zijn via orale en dermale routes (Brainard en Beck, 1992).

Er zijn drie onzekerheden in de benadering:

1. men gaat ervan uit dat de toxiciteit van de geteste fractie niet significant verandert onder invloed van verweringsprocessen;
2. De samenstelling van elk blok verschilt niet significant van het geteste surrogaat;
3. De interacties tussen de verschillende blokken zijn additief;

De beschikbaarheid van mengseldata voor alifatische blokken is groter dan voor aromatische blokken. Daar tegenover staat dat de toxische potentie van aromaten groter is. Voor de aromatische blokken EC₉₋₁₆ en EC₁₇₋₃₄ is er een relatief grote onzekerheid voor wat betreft de toxiciteit in vergelijking met de andere blokken.

▪ Alifaten

De RfD/RfC-waarden van alifaten zijn minstens één grootte-orde groter dan deze van de aromatische blokken. Dit is het gevolg van zowel een verschil in onzekerheid als in toxicologische potentie. De alifatische RfD-waarden zijn afgeleid van verschillende studies welke betrekking hebben op mengsels. Om die reden wordt aangenomen dat de RfD-waarden van de alifatische blokken een veel grotere betrouwbaarheid hebben dan deze van de aromatische EC₉₋₁₆ en EC₁₆₋₃₅ blokken.

○ *EC₅₋₆ en EC_{>6-8} alifatische blokken*

n-Hexaan is de enige component van dit blok waarvoor US-EPA een inhalatoire RfC-waarde (0,2 mg/m³) heeft afgeleid. Omwille van zijn unieke toxiciteit kan n-hexaan niet zonder meer gebruikt worden als basis voor de RfD-waarde van deze blokken aangezien anders de gezondheidsrisico's overschat worden.

Daarom werd de aandacht toegespitst op twee toxicologische databestanden welke meer representatief zijn voor de blokken. Het eerste databestand spitst zich toe op n-heptaan dat uitvoerig bestudeerd werd, structureel gelijkaardig is aan hexaan en gemetaboliseerd wordt tot een neurotoxisch diketon. Het tweede databestand heeft betrekking op een solvent-mengsel dat hexaanisomeren bevat. Voorgesteld werd de toxicologische data voor het EC₅₋₈ blok te baseren op het aandeel van hexaan in verhouding tot de overige koolwaterstoffen.

Voor n-hexaan wordt op basis van inhalatoire studies waarin neurotoxiciteit werd waargenomen een orale RfD-waarde van 0,06 mg/kg d afgeleid. In een andere studie van metabolieten in menselijke urine wordt aangenomen dat heptaan ongeveer 38 keer minder toxisch is dan hexaan, hetgeen resulteert in een RfD van 2 mg/kg d. Andere EC₅₋₆ alifaten vertonen geen neurotoxische effecten en kunnen niet gemetaboliseerd worden tot neurotoxische γ -diketonen zodat heptaan

beschouwd wordt als representatief voor het EC₅₋₈ blok met uitzondering van hexaan.

Voor commercieel hexaan (53 % n-hexaan, 16 % 3-methylpentaan, 14 % methylcyclopentaan, 12 % 2-methylpentaan, 3 % cyclohexaan, 1 % 2,3-dimethylbutaan en <1 % andere componenten) werd een inhalatoire RfC-waarde van 18,4 mg/m³ afgeleid. Rekening houdend met een ademvolume van 20 m³/dag voor een persoon van 70 kg en 100 % absorptie resulteert dit in een orale RfD van 5 mg/kg d, vergelijkbaar met de orale RfD-waarde van n-heptaan. Dit geeft aan dat andere petroleumbestanddelen de toxiciteit van n-hexaan beïnvloeden en dat mengsels dienen gebruikt te worden in de risico-evaluatie van petroleummengsels.

Op basis van gegevens betreffende samenstelling welke aangeven dat hexaan slechts voor 0,06 tot 15,71 % deel uitmaakt van petroleumproducten, en het relatief kleine verschil tussen de RfD-waarden van hexaan-bevattende petroleummengsels en heptaan wordt aangenomen dat een orale RfD van 5 mg/kg d en een inhalatoire RfC van 18,4 mg/m³ representatief zijn voor de blokken.

- o *EC_{>8-10}, EC_{>10-12} en EC_{>12-16} alifatische blokken*

Minimale toxiciteitsdata van individuele componenten zijn beschikbaar voor deze blokken. De data welke gebruikt werden om RfD en RfC-waarden af te leiden voor deze blokken zijn studies van vliegtuigbrandstoffen en gedearomatiseerde petroleumproducten. Deze data dekken het ganse blok EC₉₋₁₆. Aan de data welke betrekking hadden op onderzoek van vliegtuigbrandstoffen werd minder gewicht gegeven dan aan de gedearomatiseerde petroleumproducten. Vliegtuigbrandstoffen bevatten 20 % aromaten tegenover 1,5 % voor gedearomatiseerde petroleumproducten.

De geselecteerde RfC bedraagt 1 mg/m³. Deze RfC-waarde is representatief voor het ganse blok gezien de beperkte variatie van de beschikbare data (0,9-1,0 mg/m³) en biedt voldoende bescherming tegen systemische effecten, ontwikkelings- en reproductietoxiciteit.

De RfD-waarden welke voornamelijk gebaseerd zijn op inhalatoire testen variëren van 0,1 tot 0,75 mg/kg d. Een orale RfD van 0,1 mg/kg d is een conservatieve schatting welke voldoende bescherming biedt in geval van systemische toxiciteit en ontwikkelings- en reproductieëindpunten.

- o *EC_{>16-21} en EC_{>21-35} alifatische blokken*

De TPHCWG heeft aanbevolen om de toxiciteitscriteria van deze blokken te baseren op witte minerale oliën. Dit zijn complexe mengsels van sterk geraffineerde minerale koolwaterstoffen welke hoofdzakelijk bestaan uit verzadigde paraffinische koolwaterstoffen (voornamelijk alkanen met vertakte keten) en naftaleenachtige koolwaterstoffen (alkanen met één of meer verzadigde cyclische ringstructuren). Dergelijke mengsels zijn zuivere alifatische koolwaterstoffen zonder aromaten of andere contaminanten. Ze zijn toegestaan als additieven in voedsel, cosmetica en farmaceutische producten.

De RfD-waarden zijn gebaseerd op een 90 dagen toxiciteitsstudie met Fisher ratten. Er werden levergranuloma's waargenomen. Het No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) bedroeg 200 mg/kg d voor het EC_{>17-34} blok en 2000 mg/kg d voor het EC_{>34} blok. Op basis van een veiligheidsfactor 100 (3 voor extrapolatie van dier-mens, 10 voor verschillen in individuele gevoeligheid en 3 voor extrapolatie van subchronisch naar chronische studies) bekomt men respectievelijk

een RfD van 2 en 20 mg/kg d. Normaal zou een veiligheidsfactor 1000 moeten toegepast worden. Dit werd niet gedaan gelet op het feit dat:

- o bij mensen geen aanwijzingen voor klinische effecten werden waargenomen;
- o de bestudeerde ratten zeer gevoelige species zijn en dergelijke effecten niet werden waargenomen bij honden, muizen of andere soorten ratten;
- o de waargenomen effecten lijken tumorontwikkeling niet te bevorderen en veranderen de levensduur, het lichaamsgewicht en de gezondheidstoestand van de ratten niet.

▪ Aromatische blokken

▪

De blokspecifieke RfD/RfC-waarden zijn gebaseerd op alle beschikbare data welke zowel informatie over individuele componenten als mengsels voor het beschouwde blok bevatten. Dergelijke toxicologische waarden zijn relevant indien componenten van het beschouwde blok aanwezig zijn.

EC_{>7-8} aromatische blok

Oraal

Voor dit blok werden 7 componenten geïdentificeerd. Voor slechts 6 waren orale RfD-waarden beschikbaar: ethylbenzeen, styreen, toluen, o-xyleen, m-xyleen en p-xyleen. De orale RfD-waarden varieerden van 0,1 tot 2,0 mg/kg d. Deze waarden worden beschouwd als representatief voor het blok. Op basis van samenstelling en toxicologische data voor dit blok werd geoordeeld dat een orale RfD van 0,2 mg/kg d een geschikte waarde is voor dit blok. Ethylbenzeen heeft een lagere RfD welke van dezelfde grootte-orde is. Maar de concentratie in de meeste petroleumproducten is 10 keer minder dan toluen. Om vergelijkbare redenen werd geoordeeld dat het niet opportuun is om de RfD-waarden van xylenen te hanteren.

Inhalatie

Er zijn slechts drie stoffen waarvoor inhalatoire data beschikbaar zijn: toluen (0,4 mg/m³), ethylbenzeen (1 mg/m³) en styreen (1 mg/m³). Aldus werd geoordeeld dat een RfC van 0,4 mg/m³ representatief is voor dit blok.

EC_{>8-10}, EC_{>10-12} en EC_{>12-16} aromaten

Oraal

Voor dit blok werden 77 individuele componenten geïdentificeerd. Voor slechts 8 van deze stoffen zijn orale RfD-waarden beschikbaar: isopropylbenzeen, acenafteen, bifenyl, fluoreen, antraceen, fluoranteen, naftaleen en pyreen. Er is eveneens informatie van een mengsel van naftaleen en methylnaftalenen dat beschouwd werd in de toxicologische evaluatie van deze blokken. De orale RfDs variëren van 0,03 tot 0,3 mg/kg d. Op basis van deze informatie werd een orale RfD van 0,04 mg/kg d als representatief beschouwd voor de drie blokken. De meeste orale RfD-waarden bedroegen ongeveer 0,04 mg/kg d. Uitzondering was antraceen (0,3 mg/kg d). De overige data inclusief de mengseldata (naftaleen/methylnaftalenen RfD = 0,03 mg/kg d) staven deze visie.

Inhalatie

Voor deze blokken zijn de inhalatoire data uiterst beperkt. RfC-waarden werden enkel afgeleid voor isopropylbenzeen (0,09 mg/m³) en naftaleen (0,0013 mg/m³). Deze data zijn echter helemaal niet representatief voor de blokken. Er werd voorkeur gegeven aan de data afkomstig van een studie van C₉-mengsels, resulterend in een meer representatieve doch conservatieve RfC-waarde voor de blokken van 0,2 mg/m³.

EC_{>16-21} en EC_{>21-35} aromatische fractie

Oraal

Voor deze blokken waren geen data beschikbaar. Data hadden betrekking op dermale studies en zijn niet geschikt voor het afleiden van een orale RfD. Pyreen werd gekozen als een conservatief surrogaat omdat het een lager aantal koolstofatomen bevat dan gelijk welke andere component van deze blokken zodat de RfD-waarde voor deze blokken 0,03 mg/kg d bedraagt.

Inhalatie

Het is niet nodig voor deze blokken inhalatoire toxicologische data af te leiden omdat de individuele componenten van deze blokken niet vluchtig zijn zodat inhalatoire blootstelling niet relevant is.

In

Tabel 34 wordt een overzicht gegeven van de RfD- en RfC-waarden van de verschillende blokken en van individuele componenten waarop deze RfD- en/of RfC waarden gebaseerd zijn. Over het algemeen werden de laagste van de beschikbare RfD- en RfC-waarden van individuele componenten als referentie gehanteerd, tenzij voldoende gegevens er op wijzen dat deze niet representatief zijn voor het volledige blok. Voorkeur werd gegeven aan mengseldata omdat deze rekening houden met interacties.

<i>Equivalent koolstofgetal</i> <i>EC</i>	<i>orale RfD</i> <i>(mg/kg d)</i>	<i>inhalatoire RfC</i> <i>(mg/m³)</i>	<i>Kritisch effect</i>	<i>Corresponderende individuele componenten</i>	<i>Orale RfD</i> <i>(mg/kg d)</i>	<i>Inhalatoire RfC</i> <i>(mg/m³)</i>
Alifaten						
<i>EC₅₋₆</i>	5,0	18,4	Neurotoxiciteit	n-hexaan	0,06	0,2
<i>EC_{>6-8}</i>	5,0	18,4		n-heptaan	2,0	-
				commercieel hexaan	5,0	18,4
<i>EC_{>8-10}</i>	0,1	1,0	Lever- en	Vliegtuigbrandstof	0,1 -0,75	0,9 -1,0
<i>EC_{>10-12}</i>	0,1	1,0	hematologische	JP-8		
<i>EC_{>12-16}²</i>	0,1	1,0	veranderingen	n-nonaan	0,6	-
<i>EC_{>16-21}</i>	2,0	-	Lever,	Witte minerale olie	-	-
<i>EC_{>21-35}</i>	2,0	-	granuloma		-	-
Aromaten						
<i>EC_{>7-8}</i>	0,20	0,4	Hepatoxiciteit,	Tolueen	0,2	0,4
			Nefrotoxiciteit	Ethylbenzeen	0,1	1,0

<i>Equivalent koolstofgetal</i> <i>EC</i>	<i>orale RfD</i> <i>(mg/kg d)</i>	<i>inhalatoire RfC</i> <i>(mg/m³)</i>	<i>Kritisch effect</i>	<i>Corresponderende individuele componenten</i>	<i>Orale RfD</i> <i>(mg/kg d)</i>	<i>Inhalatoire RfC</i> <i>(mg/m³)</i>
				Styreen	0,2	1,0
				xylenen	2,0	-
<i>EC_{>8-10}</i>	0,04	0,2	Verminderd lichaamsgewicht	Isopropylbenzeen	0,04	0,09
<i>EC_{>10-12}</i>	0,04	0,2		Naftaleen	0,04	0,0013
<i>EC_{>12-16}</i> ²	0,04	0,2		Acenafteen	0,06	-
				Bifenyl	0,05	-
				Fluoreen	0,04	-
				Antraceen	0,3	-
				Fluoranteen	0,04	-
				Pyreen	0,03	-
				C9-aromaten	-	0,2
				Naftalenen/methyl-naftalenen	0,03	-
<i>EC_{>16-21}</i>	0,03	-	Nefrotoxiciteit	-	-	-
<i>EC_{>21-35}</i>	0,03	-				

¹ equivalent koolstofgetal (Tell et al., 1996)

² Dit is de waarde voor pyreen (C₁₆)

- = niet beschikbaar

Tabel 34: Orale RfDs (mg/kg d) en inhalatoire RfCs (mg/m³) van de verschillende blokken en de onderliggende individuele componenten

12.2.3 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)

Daar waar andere onderzoeksgroepen voornamelijk rekening houden met lange termijnblootstelling, probeert ATSDR rekening te houden met het hele spectrum van blootstellingsperiodes, gaande van acute tot chronische blootstelling. Bovendien zijn de door ATSDR gedefinieerde advieswaarden bedoeld als richtinggevend om potentiële gezondheidseffecten op verontreinigde sites te achterhalen.

Om de carcinogene effecten te evalueren wordt gebruik gemaakt van specifieke indicatorstoffen. Deze zijn benzeen en benzo(a)pyreen. De overige carcinogene PAK worden gerefereerd ten opzichte van benzo(a)pyreen aan de hand van toxiciteit equivalentiefactoren.

De niet-carcinogene effecten worden beoordeeld aan de hand van de blokken van petroleumkoolwaterstoffen inclusief de carcinogene indicatorcomponenten, zoals aanbevolen door TPHCWG. ATSDR houdt rekening met het feit dat een aantal BTEX xyleen, styreen en ethylbenzeen door de TPHCWG in het verkeerde blok werden ondergebracht. Net zoals in de MADEP- en TPHCWG-benadering bevatten sommige blokken subblokken welke gecombineerd werden omwille van vergelijkbare gezondheidseffecten over de grenzen van de blokken heen of omwille van beperkingen in de data. Provisionele aanbevelingen met betrekking tot wenselijke MRLs werden gemaakt op basis van een surrogaatbenadering. De MRL

voor de surrogaatverbinding of een petroleumproduct met vergelijkbare samenstelling van het beschouwde blok wordt gebruikt om de potentiële toxiciteit van het volledige blok aan te geven.

- Alifatische blokken
 - *EC₅₋₈* : chronisch inhalatoire MRL voor n-hexaan als surrogaat

Dit gecombineerd blok bestaat uit volgende subblokken:

- EC₅₋₆: n-pentaaan, n-hexaan, dimethylbutanen, methylpentanen, cyclopentanen, sommige alkenen
- EC₆₋₈: n-heptaan, n-octaan, sommige vertakte C₆-C₉ alkanen inclusief trimethylpentanen, cyclohexaan, methylcyclohexaan, andere cycloalkanen en sommige alkenen

Enkel één inhalatoire, chronische MRL voor n-hexaan is beschikbaar voor deze gecombineerde fracties. De chronische MRL is gebaseerd op effecten bij mensen. n-Hexaan veroorzaakt karakteristiek perifere nefropathie bij mensen en dieren. Commercieel hexaan bevat naast n-hexaan ook C₆ vertakte keten en cyclische alkanen. De effecten zijn vergelijkbaar met deze van n-hexaan ten gevolge van de aanwezigheid van n-hexaan. Het resterend gedeelte van commercieel hexaan veroorzaakt deze effecten niet, indien ze afzonderlijk getest worden. Wel veroorzaken ze net zoals n-hexaan neurologische effecten. Zowel n-hexaan als commercieel hexaan irriteren de ademhalingswegen. Op dit ogenblik wordt n-hexaan beschouwd als het meest geschikt surrogaat voor dit gecombineerde blok.

Gezondheidseffecten met betrekking tot orale blootstelling voor deze blokken zijn erg beperkt, enkel beschikbaar voor n-hexaan en vergelijkbaar met inhalatoire blootstelling. Omwille van de gebrekkige databank concludeerde ATSDR dat het niet opportuun is een orale MRL af te leiden zodat geen MRL-waarde wordt voorgesteld.

- *EC_{>8-16}*: chronische inhalatoire MRL voor vliegtuigbrandstof JP-7

Dit blok bestaat uit drie subblokken:

- EC_{>8-10}: n-nonaan, n-decaan, vertakte keten C₉-C₁₀ alkanen, gesubstitueerde cycloalkanen en enkele alkenen
- EC_{>10-12} en EC_{>12-16}: langere keten n-alkanen

Gezondheidseffecten zijn beschikbaar voor inhalatoire blootstelling aan sommige petroleumproducten overeenstemmend met deze gecombineerde blokken. Intermediaire MRLs voor vliegtuigbrandstoffen (JP-5, JP-8) van 3 mg/m³, voor kerosine van 0,01 mg/m³ en chronische MRL voor vliegtuigbrandstof (JP-7) van 0,3 mg/m³ werden afgeleid. Deze vier brandstoffen zijn gelijkaardig in samenstelling en bestaan voornamelijk uit alifaten in het EC₉₋₁₆ gebied. De brandstoffen bevatten significante hoeveelheden aromaten. Bijkomend werden de gezondheidseffecten van twee gedearomatiseerde petroleumproducten geëvalueerd door TPHCWG. Kritische effecten worden waargenomen voor de lever. De MRL voor kerosine is hierop gebaseerd en bevat een grotere onzekerheid dan de significantie voor dit effect. Bijgevolg werd een subchronische en chronische MRL van respectievelijk 3 mg/m³ en 0,3 mg/m³ voor brandstoffen aangeduid als zijnde de meest geschikte surrogaatwaarden voor de beoordeling van gezondheidseffecten door blootstelling aan deze gecombineerde blokken.

Wat de orale blootstelling betreft zijn gezondheidseffecten beperkt. Door TPHCWG werden gedearomatiseerde petroleumproducten geëvalueerd voor de afleiding van RfD. Deze studies zijn niet gepubliceerd en bevatten geen referenties. Verder werd een studie van vliegtuigbrandstof JP-8 gebruikt voor afleiding van een RfD door TPHCWG. ATSDR oordeelde dat er geen significante MRLs konden voorgesteld worden voor dit gecombineerde blok. Het gevoelige effect voor de gedearomatiseerde petroleumproducten zijn levereffecten.

- *EC_{>16-35} : gezondheidseffecten voor minerale oliën (MRLs zijn niet beschikbaar).*

Dit gecombineerd blok bestaat uit twee subblokken:

- *EC_{>16-21}: n-hepta-, n-octa- en n-nonadecaan, n-eicosadecaan en vertakte en cyclische alkanen*
- *EC_{>21-35}: langere keten n-alkanen en vertakte cyclische alkanen*

ATSDR baseert zich voor de afleiding van de RfDs op de evaluatie van de TPHCWG.

- Aromatische blokken

EC₅₋₉: inhalatoire en orale MRLs specifiek voor elke indicatorstof: benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX).

De beschikbare inhalatoire MRLs van elk van de BTEX en het EPA éénheidsrisico van benzeen kunnen gebruikt worden om de gezondheidseffecten van elk van de indicatorstoffen te beoordelen. De gezondheidseffecten zijn gewoonlijk neurologische effecten. Ontwikkelingseffecten zijn gevoelige effecten van inhalatoire blootstelling aan ethylbenzeen (carcinogeniteitsklasse US-EPA: D) en xyleen (carcinogeniteitsklasse US-EPA: D). Benzeen (carcinogeniteitsklasse US-EPA: A) heeft hematologische en immunologische/lymphoreticulaire effecten.

Voor ethylbenzeen zijn geen orale MRLs gekend, maar de beperkte orale data voor deze stof vertonen sterke gelijkenis met deze van toluen. De effecten van orale blootstelling aan BTEX zijn gelijkaardig aan deze van inhalatoire blootstelling. Bovendien zijn nier- en levereffecten kritisch voor blootstelling aan xyleen (carcinogeniteitsklasse US-EPA: D).

In principe valt styreen ook in deze fractie. Styreen is slechts een verwaarloosbare component in petroleumproducten.

EC_{>9-16} : chronische inhalatoire MRL en acute en intermediaire orale MRL voor naftaleen als surrogaat

Deze fractie bestaat in feite uit drie subblokken:

- *EC_{>9-10}: alkylbenzenen (propyl-, methylethyl-, trimethyl- en vertakt butylbenzeen)*
- *EC_{>10-12}: enkele alkylbenzenen (n-butyl-, n-pentyl-, trimethyl- en andere multigesubstitueerde alkylbenzenen), indanen en naftaleen.*
- *EC_{>12-16}: lange keten en multigesubstitueerde alkylbenzenen, biphenylen, methylnaftalenen en enkele kleinere PAK.*

Er is enkel een chronische inhalatoire MRL voor naftaleen. Al de componenten van deze blokken zijn geklasseerd in de US-EPA carcinogeniteitsklasse D. Voor elk van deze blokken zijn slechts beperkte gezondheidsdata beschikbaar. Door gebrek aan inhalatoire data voor deze blokken is de selectie van een surrogaatwaarde voor de gecombineerde blokken problematisch. Gezondheidseffecten zijn irritatie van de ademhaling, neurologische effecten en effecten op de nieren. Het is echter onduidelijk of deze effecten algemeen geldig zijn voor deze blokken of dat de effecten wel adequaat onderzocht zijn. Veronderstellend dat de effecten algemeen zijn wordt een chronische MRL van 0,01 mg/m³ van naftaleen aangenomen als surrogaatwaarde voor de gecombineerde blokken.

De enige orale MRLs zijn de acute en subchronische MRLs voor naftaleen, een intermediaire MRL voor acenafteen en een chronische MRL voor 1-methylnaftaleen. Ook hier stellen zich problemen voor het selecteren van een surrogaatwaarde voor de blokken. De acute en intermediaire MRLs voor naftaleen variëren van 0,05 tot 0,02 mg/kg d en zijn lager dan de overige MRLs voor dit blok inclusief de chronische MRL voor 1-methylnaftaleen. Neurologische, nier- en levereffecten kunnen worden veroorzaakt door orale blootstelling. Naftaleen blijkt één van de meer toxische componenten van deze blokken te zijn, zodat gebruik van de overeenkomstige MRLs als surrogaatwaarde eerder conservatief is. Er is echter geen chronische MRL voor naftaleen. De chronische MRL voor 1-methylnaftaleen (0,7 mg/kg d) is gelijkaardig maar lichtjes hoger dan de intermediaire MRL voor naftaleen.

EC_{>16-35} : intermediaire orale MRL voor fluoreen en fluoranteen als surrogaat

Dit gecombineerde blok bestaat uit twee subfracties:

- EC_{>16-21}: antraceen, fluoreen, fenantreen, pyreen en andere PAK.
- EC_{>21-35}: benz(a)antraceen, benzo(b)fluoranteen, fluoranteen en andere PAK.

Slechts enkele effecten ten gevolge van inhalatoire blootstelling zijn gekend maar inhalatoire MRLs worden niet gegeven. Gelet op het niet vluchtige karakter van deze PAK, gebeurt blootstelling op verontreinigde sites voornamelijk via blootstelling aan stof of deeltjes welke PAK bevatten.

De beperkte data geven aan dat levereffecten tot de gevoelige effecten behoren. Niereffecten worden soms ook waargenomen. Intermediaire MRLs van 0,4 mg/kg d werden afgeleid voor fluoreen en fluoranteen en 10 mg/kg d voor antraceen. US-EPA heeft elk van de PAK behorend tot het EC_{>16-21} blok (fluoreen, fenantreen, antraceen, pyreen) geklasseerd in de carcinogeniteitsklasse D. De meeste van het EC_{>21-35} blok behoren tot de carcinogeniteitsklasse B2 (benz(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, dibenz(a,h)antraceen, indeno(1,2,3-c,d)pyreen). Uitzonderingen zijn fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen welke door US-EPA tot carcinogeniteitsklasse D gerekend worden. Een intermediaire MRL van 0,4 mg/kg d werd geselecteerd als surrogaatwaarde voor dit gecombineerde blok en dient toegepast te worden voor de niet-carcinogene PAK in dit blok. Een overzicht van de MRLs van ATSDR wordt gegeven in Tabel 35. Tevens worden de blokken en kritische effecten gespecificeerd.

12.2.4 Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)

Door Vermeire werd in 1993 voor minerale olie een TDI afgeleid van 25 mg/kg lgdag op basis van beperkte beschikbare toxicologische data. Orale opname werd beschouwd als de meest relevante blootstellingsroute. Een LOAEL of NOAEL was niet beschikbaar. Voor een ratstudie met een diëtaire dosis van 5 % of 2500 mg/kg d minerale olie gedurende een volledig leven werden geen schadelijke effecten vastgesteld. Toepassing van een onzekerheidsfactor 100 resulteert in een TDI van 25 mg/kg d. Deze benadering wordt momenteel niet als erg betrouwbaar beschouwd.

Op basis van orale, dermale en inhalatoire blootstelling voor 'C9 aromatische nafta' (EC~ 10,1) werd in 1995 door Janssen et al. een TDI van 0,17 mg/kg d afgeleid. Toxiciteitsdata waren schaars, waardoor de TDI geschat werd op basis van een 12 maand durende inhalatoire ratstudie welke resulteerde in een NOAEL van 450 mg/m³. Na correctie voor de blootstellingsduur resulteert dit in 80 mg/m³. Toepassing van een veiligheidsfactor 100 resulteert in een maximaal toelaatbare concentratie in lucht van 0,8 mg/m³, waaruit een provisionele TDI van 0,17 mg/kg d kan afgeleid worden. Deze waarde is redelijk goed in overeenstemming met de TDI voor het aromatische blok EC_{>8-16}.

Ook RIVM kwam tot de conclusie dat voormelde gegevens ontoereikend waren voor een adequate evaluatie van olieverontreinigingen. Volgens de huidige kennis en gelet op de complexiteit van verontreinigingen met minerale olie, beschouwt RIVM de TPHCWG-methode rekening houdend met de opmerkingen van ATSDR als de beste benadering om humaan-toxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen af te leiden.

Opnieuw wordt onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet-carcinogene risico's. De carcinogene risico's worden beoordeeld aan de hand van carcinogene indicatorstoffen (benzeen en PAK). Indien de gehalten in de bodem van deze stoffen minder bedragen dan de overeenstemmende interventiewaarden dienen de verschillende afzonderlijke TPH-blokken geëvalueerd te worden.

Blok	Indicator/surrogaat	Acute MRL		Subchronische MRL		Chronische MRL	
		mg/m ³	Effect	mg/m ³	Effect	mg/m ³	Effect
Inhalatoire blootstelling							
<i>Alifaten</i>							
<i>EC</i> ₅₋₈	n-hexaan	-	-	-	-	2,1	Neurologisch
<i>EC</i> _{>8-16}	JP-5, JP-7, JP-8	-	-	3	Lever	0,3	Lever
<i>EC</i> _{>16-35}	Geen data	-	-	-	-	-	-
<i>Aromaten</i>							
<i>EC</i> ₅₋₉	Benzeen	0,16	Immunologisch/ Lymforeticulair	0,013	Neurologisch	-	-
<i>Indicatorstoffen</i>							
	Tolueen	11,25	Neurologisch	-	-	3,75	Neurologisch
	Ethylbenzeen	-	-	0,87	Ontwikkeling	-	-
	Xyleen	4,34	Neurologisch	3,04	Ontwikkeling (neurologisch)	0,43	Neurologisch
<i>EC</i> _{>9-16}							
<i>EC</i> _{>16-35}	Naftaleen	-	-	-	-	0,01	Ademhaling
	Geen data	-	-	-	-	-	-
Orale blootstelling							
<i>Alifaten</i>							
<i>EC</i> ₅₋₈	Geen data	-	-	-	-	-	-
<i>EC</i> _{>8-16}	Gedearomatiseerde stromen ¹	-	-	-	Lever ¹	-	-
<i>EC</i> _{>16-35}	Minerale olie ¹	-	-	-	Lever ¹	-	-
<i>Aromaten</i>							
<i>EC</i> ₅₋₉	Benzeen	-	-	-	-	-	-
<i>Indicatorstoffen</i>							
	Tolueen	0,8	Neurologisch	0,02	Neurologisch	-	-
	Ethylbenzeen	-	-	-	-	-	-
	Xyleen, gemengd	-	-	0,2	Nieren	-	-
	m-xyleen	-	-	0,6	Lever	-	-
	p-xyleen	1	Neurologisch	-	-	-	-
<i>EC</i> _{>9-16}	Naftaleen	0,05	Neurologisch	0,02	Lever	0,07 ²	ademhaling ²
<i>EC</i> _{>16-35}	Fluoreen, fluoranteen	-	-	0,4	Lever	-	-

¹Geëvalueerd door andere instanties, maar niet door ATSDR (zie Toxicologie TPHCWG). methylnaftaleen.

²Deze data hebben betrekking op 1-

Tabel 35: Overzicht Toxicologische gegevens ATSDR

Zoals ATSDR reeds opmerkte heeft de TPHCWG ethylbenzeen, styreen en xylenen in het EC_{>7-8} aromatisch blok opgenomen daar waar ze eigenlijk deel uitmaken van het blok EC_{>8}-EC₁₀. Enkel benzeen behoort tot het aromatisch blok EC_{>5-7}. Toluëen is de enige stof in het aromatisch blok EC_{>7-8}. Ethylbenzeen, styreen en xylenen werden ondergebracht in het aromatisch blok EC_{>8-10}. Gebaseerd op de vergelijkbare toxiciteit met het aromatisch blok EC_{>10-16} werden beide blokken gecombineerd tot het aromatisch blok EC_{>8-16}. Ethylbenzeen, styreen en xylenen hebben RfDs en RfCs welke beduidend hoger zijn dan van de andere stoffen in dit gecombineerd blok. Aangezien van de toxiciteitscriteria voor elk blok verwacht wordt dat dit conservatieve schattingen zijn, is er geen wijziging van de toxicologische waarden voor het aromatisch blok EC_{>10-16} nodig.

Verder is het wenselijk de fysicochemische parameters van de door TPHCWG gedefinieerde aromatische blokken te behouden niettegenstaande bovengenoemde fouten, hetgeen geen gevolgen heeft voor de toxiciteitscriteria.

Toch is er nog één bijkomend verschil met de TPHCWG-benadering naast de opmerking van ATSDR: TPHCWG suggereert een RfD van 5 mg/kg d voor het alifatische blok EC_{>5-8}. De reden hiervoor is onduidelijk. TPHCWG heeft een groot aantal studies met n-heptaan herbekeken. Op basis daarvan werd geconcludeerd dat een RfD van 2 mg/kg d een goede keuze was. Daarnaast werd een RfD van 5 mg/kg d afgeleid voor hexaan op basis van extrapolatie van een RfC van commercieel hexaan van 18,4 mg/m³. Tevens werden 7 studies met diverse petroleumproducten nagekeken waarbij de RfD-waarden varieerden van 1,5-2,0 mg/kg d (één met cyclohexaan en één met methylcyclohexaan). Deze gegevens werden echter niet gebruikt om een RfD af te leiden. Volgens RIVM heeft een RfD van 2 mg/kg d gebaseerd op 6 studies met n-heptaan en 7 studies met verschillende petroleumproducten een betere wetenschappelijke basis. Een overzicht van de toxicologische data is terug te vinden in Tabel 36.

12.2.5 Het Washington State Department of Ecology

Voor de RfD- en de RfC- waarden wordt voornamelijk gebruik gemaakt van EPA-waarden, daar dit volgens de auteurs de enige zijn waarvoor voldoende betrouwbare gegevens beschikbaar zijn. Daarnaast worden ook data van MADEP en TPHCWG gebruikt. De meeste van deze petroleumkoolwaterstoffen werden in de andere benaderingen reeds besproken. Daarom wordt de aandacht voornamelijk toegespitst op die petroleumcomponenten welke in de andere benaderingen nog niet besproken werden.

Zoals in de meeste andere indicatorblok benaderingen wordt opnieuw onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet-carcinogene risico's. Surrogaten worden enkel gebruikt om de niet-carcinogene risico's van de TPH-blokken te evalueren. Voor de carcinogene risico's wordt beroep gedaan op benzeen en desgevallend de carcinogene PAK.

De alifatische en de aromatische blokken EC_{>16-35} werden opgedeeld in twee, terwijl de aromaten EC_{<8} niet in blokken worden onderverdeeld maar afzonderlijk beschouwd worden evenals n-hexaan, benzeen, ethylbenzeen, toluëen, xylenen, naftaleen en 1,2 dibromomethaan.

<i>Equivalent koolstofgetal EC</i>	<i>orale RfD (mg/kg d)</i>	<i>inhalatoire RfC (mg/m³)</i>	<i>Kritisch effect</i>	<i>Corresponderende individuele componenten</i>	<i>Onzekerheidsfactor</i>
Alifaten					
<i>EC</i> _{>5-8}	2,0	18,4	Neurotoxiciteit	n-heptaan	100
<i>EC</i> _{>8-16}	0,1	1,0	Lever- en hematologische veranderingen	Vliegtuigbrandstof JP-8	1000/5000
<i>EC</i> _{>16-35}	2,0	-	Lever, granuloma	Witte minerale olie	100
<i>EC</i> _{>35}	20,0	-			100
Aromaten					
<i>EC</i> _{>5-9}	0,20	0,4	Hepatoxiciteit, Nefrotoxiciteit	Tolueen Ethylbenzeen Styreen xylenen	100/1000
<i>EC</i> _{>8-16} ²	0,04	0,2	Verminderd liuchaamsgewicht	Isopropylbenzeen Naftaleen Acenafteen Bifenylyl Fluoreen Antraceen Fluoranteen Pyreen C ₉ -aromaten Naftalenen/methyl-naftalenen	100/3000
<i>EC</i> _{>16-35}	0,03	-	Nefrotoxiciteit	pyreen	1000

¹ equivalent koolstofgetal (Tell et al., 1996)

² Dit is de waarde voor pyreen (C₁₆)

- = niet beschikbaar

Tabel 36: Orale RfDs (mg/kg d) en inhalatoire RfCs (mg/m³) van de verschillende blokken en de overeenstemmende individuele componenten

Chronische blootstelling aan bifenylyl wordt onder andere gekenmerkt door effecten op het centraal zenuwstelsel, vermoeidheid, hoofdpijn, trillingen, hart- en leverstoornissen. De RfD van bifenylyl is gebaseerd op een NOAEL van een dieetstudie van ratten. Effecten op nieren, hemoglobinegehalte, verminderde voedselopname en verminderde levensduur werden waargenomen. Een onzekerheidsfactor 1000 werd toegepast (10 voor extrapolatie van rat naar mens en 10 om gevoelige species te beschermen en 10 voor extra veiligheid) resulterend in een orale RfD van 0,05 mg/kg d.

De RfD-waarden voor cyclohexaan zijn gebaseerd op een voorlopig rapport betreffende ontwikkelingstoxiciteit van ratten welk aangeeft dat er neurotoxische effecten optreden bij inhalatoire blootstelling. Dit kan eventueel tot gevolg hebben dat de RfD-waarden aangepast dienen te worden bij herziening van het voorlopige rapport. Een overzicht van de toxicologische data wordt gegeven in Tabel 37.

12.2.6 'The hydrocarbon block method' (CONCAWE, 1996)

Door CONCAWE werden de toxiciteitsgegevens van een aantal commerciële olieproducten verzameld in 11 documenten. Op dit moment zijn er reeds 9 van deze documenten te verkrijgen (CONCAWE, 1992 tot 1998). Deze documenten hebben voornamelijk betrekking op de toxicologische eindpunten welke vereist zijn in het Europees kader van risico-beoordeling van de bestaande chemicaliën. De meeste van deze gegevens zijn niet bruikbaar om een risico-beoordeling uit te voeren aan de hand van het model Vlier-humaan. Bijgevolg is een uitvoerige bespreking in het kader van afleiden van bodemsaneringsnormen voor VLAREBO overbodig.

<i>Blok/Stof en Equivalent koolstofgetal (EC)</i>	<i>Surrogaat</i>	<i>Orale RfD (mg/kg d)</i>	<i>Inhalat. RfD (mg/kg d)</i>	<i>Bron</i>
Alifatische blokken²				
<i>EC₅₋₆</i>	Cyclohexaan	5,7	5,7	EPA
<i>EC_{>6-8}</i> ¹	Cyclohexaan	5,7	5,7	EPA
<i>EC_{>8-10}</i> ¹		0,03	0,085	EPA
<i>EC_{>10-12}</i> ¹		0,03	0,085	EPA
<i>EC_{>12-16}</i> ¹		0,03	³	EPA
<i>EC_{>16-21}</i>	Minerale Olie	2	3	TPHCWG/EP A
<i>EC_{>21-36}</i>	Minerale Olie	2	3	TPHCWG/EP A
Aromatische blokken²				
<i>EC₈₋₁₀</i>	Bifenyl	0,05	0,05	EPA
<i>EC_{>10-12}</i>	Bifenyl	0,05	0,05	EPA
<i>EC_{>12-16}</i>	Bifenyl	0,05	³	EPA
<i>EC_{>16-21}</i>	Pyreen	0,03	3	MADEP/EPA
<i>EC_{>21-36}</i>	Pyreen	0,03	3	MADEP/EPA
Overige				
<i>n-Hexaan</i>		0,06	0,057	EPA
<i>Benzeen</i>		0,003	0,0017	EPA
<i>Etythylbenzeen</i>		0,1	0,286	EPA
<i>Tolueen</i>		0,2	0,114	EPA
<i>Xylenen</i>		2	0,2	EPA
<i>Naftaleen</i>		0,02	0,00086	EPA
<i>1,2-Dibromoethaan</i>		0,000057	0,000057	EPA

¹ De alifatische fractie met een orale RfD = 0,03 en een inhalatoire RfD = 0,085 mg/kg d is gebaseerd op een mengsel van alkanen voor ingestie en een vliegtuigbrandstof (JP-7) voor inhalatie als surrogaat voor de respectievelijke blootstellingswegen

² In sommige gevallen zijn de EPA-blokken lichtjes verschillend maar voor consistentie en eenvoud werden de voorgestelde waarden aangehouden

³ vluchtig is gedefinieerd als EC_{≤12} plus naftalenen; aldus zijn geen inhalatoire referentiedoses vereist voor hogere fracties.

Tabel 37: Gebruikte toxicologische informatie door het Washington State Department of Ecology

13 ACHTERGRONDWAARDEN EN BLOOTSTELLING

13.1 Lucht

De atmosferische concentraties aan verzadigde koolwaterstoffen vertonen een dalende tendens sedert de jaren 1983-1984 in stedelijke gebieden. Deze dalende tendens is wel stabiel voor de laatste referentiejaren (1996-1998) maar echter niet éénduidig sedert het starten van de metingen aangezien ze geregeld onderbroken door een beperkt stijgende trend. De atmosferische concentraties van de onverzadigde koolwaterstoffen is niet éénduidig. In tabel 38 wordt een overzicht gegeven van de meest recente meetgegevens van petroleumkoolwaterstoffen (1998) in landelijke (Gellik), residentiële (Borgerhout, Maasmechelen, Stabroek) en industriële (Doel, Tessenderlo, Zelzate) gebieden (VMM, 1999).

Uit Tabel 38 blijkt dat de hoogste BTEX-concentraties gemeten worden in Borgerhout, gevolgd door Zelzate, Tessenderlo Dennenhof en Doel. In de stedelijke gebieden ligt de oorzaak vooral bij het wegverkeer en in de gebouwenverwarming. In Zelzate is het drukke wegverkeer, de industriële activiteit en de nabijheid van een tankstation verantwoordelijk voor de relatief hoge concentraties. De concentraties in Doel en in mindere mate in Stabroek worden beïnvloed door de industrie in het havengebied. De jaargemiddelde benzeenconcentraties overschrijden de richtwaarde ($5\mu\text{g}/\text{m}^3$) en de grenswaarde ($10\mu\text{g}/\text{m}^3$) voor benzeen niet.

De hoogste concentraties aan alifatische koolwaterstoffen worden gemeten in Borgerhout en Zelzate. De laagste waarden worden genoteerd voor Gellik en Maasmechelen. De seizoensinvloed op de gemeten concentraties alifaten werd duidelijk vastgesteld in Borgerhout. De laagste waarden worden vastgesteld in de zomermaanden en de hoogste waarden in de wintermaanden ten gevolge van gebouwenverwarming (niet getoond in tabel). De hoogste concentraties aan olefinische koolwaterstoffen worden in Doel vastgesteld. Propaan en 1-butane zijn de belangrijkste componenten die er gemeten worden. Ze zijn afkomstig van het verkeer en de industrie (VMM, 1999).

Kerosinecomponenten ($\text{C}_9\text{-C}_{16}$) worden geassocieerd met stedelijke gebieden in het algemeen en straatverkeer in het bijzonder. Trimethylbenzenen in lucht in de nabijheid van raffinaderijen zijn van dezelfde orde als in de nabijheid van plasticproducenten ($1\mu\text{g}/\text{m}^3$) en veel lager dan in de nabijheid van metaalgieterijen (1400 tot $4900\mu\text{g}/\text{m}^3$). Vliegtuigbrandstoffen kunnen eveneens significante bijdrage leveren in stedelijke gebieden naast luchthavens ten gevolge van (bij)tanken en onverbrande kerosine in de uitlaatgassen van de vliegtuigen. Dezelfde vaststellingen zijn van toepassing voor naftaleen. Hoge gehalten aan naftaleen worden eveneens aangetroffen in de nabijheid van sommige aluminiumverwerkende industriën, staalwalserijen en cokesfabrieken. n-Decaan wordt aangetroffen in hogere concentraties in stedelijke lucht dan in landelijke lucht. Het is niet ongebruikelijk dat de concentraties van sommige van deze componenten binnenshuis hoger zijn dan in open lucht zoals bijvoorbeeld voor n-decaan (CONCAWE, 1999).

In Leeds werden op 8 locaties maandgemiddelde concentraties variërend van $0,044$ tot $0,474\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor alifatische petroleumkoolwaterstoffen waargenomen. De maandgemiddelde concentraties voor aromaten bedroegen $0,050$ - $1,028\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dit is doorgaans beduidend minder dan de waarden gerapporteerd voor diverse steden in de oudere literatuur (1974- 1989) met meldingen van $0,16$ - $72,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor n-decaan en $0,7$ - $55\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor 1,3,5-trimethylbenzeen. Voor naftaleen en derivaten werden in de periode 1986-1988 waarden gemeten van $0,01$ - $0,10\mu\text{g}/\text{m}^3$ in stedelijke gebieden, $0,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ in woongebieden en $0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ in industriële gebieden (CONCAWE, 1999).

Component	Stabroek	Doel	Tessen- derlo Hofstraat	Tessen- derlo Dennenhof	Zelzate	Borgerhout	Maas- mechelen	Gellik
BTEX								
Benzeen	1,4	1,6	1,3	1,7	2,1	2,6	1,2	1,3
Tolueen	3,5	3,7	3,8	5,2	5,8	8,3	2,9	3,0
Ethylbenzeen	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,5	0,6	0,6
m+p-xyleen	1,7	1,8	1,9	2,3	2,4	4,1	1,4	1,5
Styreen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2
o-xyleen	0,7	0,9	0,8	1,0	1,1	1,8	0,6	0,7
Aromaten								
n-propylbenzeen	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,1	0,2
m-ethyltolueen	0,4	0,5	0,4	0,5	0,6	1,2	0,3	0,4
p-ethyltolueen	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1
o-ethyltolueen	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,9	0,2	0,3
1,3,5-trimethylbenzeen	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	1,1	0,3	0,4
1,2,4-trimethylbenzeen	1,3	1,5	1,2	1,4	2,0	3,7	1,0	1,2
1,2,3-trimethylbenzeen	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,9	0,3	0,3
Alifaten								
n-propaan	0,3	1,8	1,0	1,1	1,7	0,6	0,3	0,2
n-butaan	1,4	3,4	1,5	1,9	3,1	4,6	0,8	0,8
n-pentaan	1,6	2,3	0,7	0,8	1	1,6	0,6	0,6
n-hexaan	1,0	1,1	0,6	0,6	0,9	1,0	0,4	0,4
n-heptaan	0,5	0,4	0,2	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2
n-octaan	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,2
n-nonaan	0,3	0,6	0,4	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1
n-decaan	0,3	0,8	0,5	0,3	0,3	0,5	0,2	0,1
Isobutaan	0,4	4,0	0,8	1,1	2,1	1,2	0,2	0,2
Isopentaan	2,0	3,1	1,4	1,6	3,1	5,5	1,1	1,2
2,3-dimethylbutaan	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,1
2-methylpentaan	1,0	1,0	0,6	0,7	1,0	1,5	0,8	0,6
3-methylpentaan	0,9	0,8	0,6	0,6	0,8	1,0	0,4	0,5
Isocotaan	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,9	0,2	0,3
2-methylhexaan	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2
3-methylhexaan	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,2
2-methylheptaan	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1
3-methylheptaan	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Methylcyclopentaan	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,2
Cyclohexaan	0,5	0,7	0,2	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1
Methylcyclohexaan	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1
Olefinen								
Propeen	0,3	1,6	0,3	0,5	0,6	0,4	0,1	0,1
1-buteen	0,5	1,3	0,4	0,5	1,0	0,8	0,2	0,2
1,3-butadieen	0,1	0,2	dl	0,1	dl	0,1	dl	0,1
trans-2-buteen	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
cis-2-buteen	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Isopreen	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
1-penteen .	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
2-penteen	0,1	0,11	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1
1-hexeen	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
α -pineen	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabel 38: Overzicht van de jaargemiddelde luchtconcentraties in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ van petroleumkoolwaterstoffen voor het kalenderjaar 1998

13.2 Orale en inhalatoire blootstelling

Data betreffende orale of inhalatoire achtergrondblootstelling aan petroleumkoolwater-stoffen ontbreken. Volgens R.O.G. Franken et al. (1999) is de orale blootstelling verwaarloosbaar. Dit stemt overeen met de bevindingen van Vermeire (1993).

De orale achtergrondblootstelling wordt echter beïnvloed door consumptie van dieren welke vetgemest zijn met oliebevattende voeding. Onderzoek heeft aangetoond dat dergelijke diervoeding al dan niet bewust verontreinigd is met niet eetbaar materiaal zoals minerale olie afkomstig van stookolie (voornamelijk n-alkanen C₂₇-C₃₀ variërend van C₁₈ tot C₃₅, vrij van aromaten uitgezonderd alkylbenzenen en normale paraffinen) of synthetische oliën (poly- α -olefinen C₂₅-C_{>45}), afkomstig van afvalolie, hydraulische olie of paraffinische olie gebruikt in de voedingsproductie. De concentraties bedragen dikwijls 100 tot 1000 mg/kg voeding. Slechts een kleine fractie van de diervoeding is vrij van minerale olie. Dit resulteert in dieren in gehalten van 25 - 150 mg/kg vet (eieren: 30 - 80 mg/kg vet). Op dit ogenblik neemt men aan dat slechts een beperkte hoeveelheid van de in de diervoeding aangetroffen contaminanten terchtkomen in de dierlijke producten (eieren 2-3%). Toch kan niet uitgesloten worden dat sommige componenten 30 tot 50 keer efficiënter geabsorbeerd worden resulterend in gehalten van 10 mg/kg vet en meer in de voedingsproducten (K. Grob et al., 2001).

Inhalatoire achtergrondblootstelling is enkel te verwachten voor vluchtige TPH-componenten. Er zijn echter slechts data beschikbaar voor enkele petroleumproducten zoals benzinedampen, uitlaatgassen, en TPH-gebaseerde solventen zoals white spirit.

Benzines zijn mengsels van vluchtige koolwaterstoffen (C₃-C₁₁, 30-90 % alkanen en 5-55 % aromaten). Voor benzinedampen en uitlaatgassen varieerden de luchtconcentraties van niet-methaan koolwaterstoffen in Duitsland in het midden van de zeventiger jaren van 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (landelijke gebieden) tot 756 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (stadsstraten met zwaar verkeer) met een gemiddelde van 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Omdat de binnenhuisconcentraties nauwelijks verschillend zijn van de concentraties in de buitenlucht resulteert dit in een achtergrondblootstelling voor de gemiddelde bevolking van 86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lg dag voor een volwassene van 70 kg en een ademvolume van 20 m³/dag. De maximaal aanvaardbare concentratie van benzine in lucht bedraagt 240 mg/m³ (8 u/dag, 40 u/week).

White Spirit (verzadigde alifatische en alicyclische koolwaterstoffen met C₇-C₁₂ en maximaal 25 % aromaten) werd in 1996 herzien door IPCS. Er werden geen schattingen van de achtergrondblootstelling voor de algemene bevolking gegeven. Ververs en industriële arbeiders worden blootgesteld aan variabele concentraties. Een redelijk tijdsgemiddelde blootstellingsgehalte (8 u/dag) binnenhuis aan verf bedraagt ongeveer 150 mg/m³. Aanname van een blootstellingsperiode van 14 dagen gedurende 8 u/dag resulteert in een dagelijkse blootstelling van 550 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lg dag van de algemene bevolking voor een volwassene van 70 kg met een ademvolume van 20 m³/dag. Een tijdsgemiddelde luchtconcentratie werd geschat op 2 mg/m³. De maximaal aanvaardbare concentratie van white spirit in lucht bedraagt 575 mg/m³ (8 u/dag, 40 u/week).

De voormelde schattingen zijn eerder conservatief, rekening houdend met het feit dat in het midden van de jaren zeventig (benzine) en tachtig (white spirit) metingen werden uitgevoerd en dat vanaf dat ogenblik watergebaseerde verven meer en meer in gebruik zijn geraakt in het nadeel van verven gebaseerd op organische

solventen. Verder zijn voertuigmotoren zodanig verbeterd dat brandstoffen aanzienlijk beter verbrand worden. De vermelde achtergrondblootstelling is reeds van dezelfde grootte-orde als de TDI voor de lichte petroleumkoolwaterstofblokken. Daartegenover staat dat de vermelde waarden minder dan de limieten voor werknemersblootstelling bedragen.

Deze bewering lijkt echter enigszins in strijd met de meetgegevens van de VMM (1999). Op basis van een ademvolume van 20 m³/dag voor een persoon van 70 kg resulteert een achtergrondconcentratie van isobutaan (= 4 µg/m³) in een industrieel gebied (Doel) in een achtergrondblootstelling van 1,14 µg/kg lg dag. De gemeten achtergrondwaarden zijn doorgaans lager dan 4 µg/m³ zodat de resulterende achtergrondblootstelling veel kleiner is dan de overeenstemmende RfD-waarden in de verschillende benaderingen. Zo bedraagt voor bijvoorbeeld hexaan de achtergrondblootstelling 0,29 µg/kg lg dag op basis van een achtergrondconcentratie van 1 µg/m³ in een industrieel gebied (Stabroek). De strengste RfD-waarde (MADEP) bedraagt 0,06 mg/kg d en de strengste RfC-waarde 18,4 mg/m³, hetgeen nog steeds veel hoger is dan de achtergrondblootstelling. Wel dient opgemerkt te worden dat het hier gegevens van individuele stoffen betreft hetgeen slechts een fragmentarisch beeld geeft van de werkelijke situatie voor het overeenstemmende volledige blok. Het feit dat de schattingen van de achtergrondblootstelling door RIVM conservatief zijn (zie vorige paragraaf), wordt hier ten dele bevestigd.

14 UITWERKEN VAN EEN METHODE VOOR NORMERING VAN PETROLEUMKOOLOWATERSTOFFEN

Verschillende methoden werden gegeven om het risico van een verontreiniging met petroleumkoolwaterstoffen in te schatten. Deze kunnen eveneens gehanteerd worden bij het opstellen van bodemsaneringsnormen voor petroleumkoolwaterstoffen. In het kader van het VLAREBO worden de bodemsaneringsnormen berekend met behulp van het blootstellingsmodel VLIER-humaan. Hierbij worden de fysicochemische en toxicologische parameters van de verschillende stoffen in het model ingevoerd samen met een aantal standaardwaarden betreffende de samenstelling van een bodem en het gebruik ervan.

Op basis van de uitgevoerde literatuurstudie blijkt dat de methode zoals opgemaakt door TPHCWG (1997) het best geschikt is bij het opstellen van de bodemsaneringsnormen. Deze methode combineert de voordelen van de indicatormethode met deze van de surrogaatmethode. Aan de hand van de fysicochemische en de toxicologische eigenschappen van de verschillende blokken die werden vastgelegd door MADEP en/of TPHCWG, kunnen via blootstellingsmodellen in standaardomstandigheden geldende bodemsaneringsnormen voor de afzonderlijke blokken berekend worden. Normering op basis van productspecifieke toxicologische gegevens of alleen indicatoren geeft aanleiding tot bodemsaneringsnormen die kenmerkend zijn voor een bepaald olieproduct en/of die geen rekening houden met de veranderingen die dit petroleumproduct in de bodem kan ondergaan. Omdat niet in alle gevallen de aard van de olieverontreiniging gekend is, is een normering voor specifieke petroleumproducten niet steeds geschikt. Wegens de beperkte beschikbaarheid van productspecifieke toxicologische gegevens, is het niet haalbaar om enkel op basis van deze gegevens een normering uit te werken terwijl de meeste indicatoren in het kader van de VLAREBO-wetgeving reeds afzonderlijk geanalyseerd worden, waardoor het weinig zinvol is om aan de hand van deze methode een normenstelsel voor minerale olie te ontwikkelen.

Het nadeel van de indicator-blok methode is dat er relatief dure analyses moeten worden uitgevoerd om deze normen te kunnen toetsen. Dit kan op verschillende manieren omzeild worden. Door Liptak en Lombardo (1996) wordt om deze reden voorgesteld om de totaalconcentratie aan minerale olie te hanteren als een indicator voor algemene petroleumverontreiniging en pas uitgebreide analyses uit te voeren wanneer blijkt dat er effectief een olieverontreiniging aanwezig is. Anderzijds stellen deze auteurs dat verontreiniging in bepaalde omstandigheden sowieso moet verwijderd worden: vanaf 10000 mg/kg ds kan namelijk geurhinder ontstaan en kunnen er zich druppels vrij product vormen. Nadeel van normen die gekoppeld zijn aan totaalconcentraties van minerale olie is dat deze voor sommige petroleumproducten duidelijk te hoog kunnen zijn, terwijl ze voor andere producten te laag zijn. Een andere manier om het probleem van relatief dure analyses ten dele op te lossen is eerst een evaluatie uit te voeren van de carcinogene risico's aan de hand van de indicatorstoffen benzeen en carcinogene PAK. Indien de bodemsaneringsnormen niet overschreden worden, wordt in de tweede stap overgegaan tot de evaluatie van de niet-carcinogene risico's op basis van de verschillende TPH-blokken. Een laatste mogelijkheid is een methode waarbij bodemsaneringsnormen berekend voor volledige producten (benzine, diesel,...) gebruikt worden in de fase van het oriënterend bodemonderzoek en bodemsaneringsnormen voor de individuele blokken welke aangewend worden in de fase van het beschrijvend bodemonderzoek. Dit heeft tot gevolg dat in de fase van het oriënterend bodemonderzoek geen dure analyses nodig zijn en dat in het beschrijvend bodemonderzoek toch een grondige risico-analyse mogelijk is om te beslissen over de noodzaak voor sanering. De individuele normen voor de blokken kunnen dienen als basis voor de berekening van productnormen.

De methode zoals uitgewerkt door TPHCWG wordt voorgesteld om normen af te leiden. In deze benadering wordt onderscheid gemaakt tussen carcinogene en niet carcinogene effecten. Om de carcinogene effecten te evalueren dienen benzeen en de carcinogene PAK gekwantificeerd te worden. Voor de bodemsaneringsnormen van deze stoffen wordt verwezen naar VLAREBO en de overeenstemmende Vito-rapporten. De niet-carcinogene effecten dienen geëvalueerd te worden aan de hand van de verschillende TPH-blokken. Er zullen zowel bodemsaneringsnormen voor TPH-blokken als voor commerciële petroleumproducten afgeleid worden. Men kan overwegen de bodemsaneringsnormen voor de TPH-blokken te gebruiken in de risico-analyse van het beschrijvend bodemonderzoek, terwijl de bodemsaneringsnormen voor commerciële petroleumproducten op eenvoudige wijze zouden kunnen aangewend worden om uit te maken of er aanwijzingen zijn voor ernstige risico's in het stadium van het oriënterend bodemonderzoek. Het is aan de OVAM om te beslissen op welke wijze de voorgestelde normen uiteindelijk gebruikt zullen worden. In Tabel 39 wordt weergegeven welke chemicaliën dienen geanalyseerd te worden in een bodemonderzoek bij vermoeden van een olieverontreiniging (TPHCWG, 1999; Washington State Department of Ecology, 1997).

Aangezien voor de aromatische blokken $EC_{>5-7}$ en $EC_{>7-8}$ de toxicologische en fysicochemische parameters gebaseerd zijn op respectievelijk benzeen ($EC = 6,5$) en toluen ($EC = 7,5$) mag gesteld worden dat deze stoffen enkel individueel bepaald en geëvalueerd dienen te worden. Bijgevolg dienen voor deze blokken geen berekeningen te gebeuren. Verder blijkt dat behalve de hier voorgestelde normen, bijkomend normering van onder andere methyl-tertiairbutyl-ether (MTBE), methyl-isobutylketon (MIK), methyl-ethylketon (MEK), ethyleen dibromide (EDB) te overwegen valt.

Hierbij dient echter rekening gehouden te worden met de opmerkingen van ATSDR betreffende de verkeerde indeling van ethylbenzeen, styreen en xyleen (dit kan door toluen afzonderlijk te beschouwen en het aromatische blok $EC_{>8-10}$ te herevalueren) en de opmerkingen van RIVM betreffende de RfD-waarde van hexaan. Volgens RIVM geeft wijziging van de indeling voor de aromaten geen aanleiding tot gebruik van gewijzigde fysicochemische of toxicologische data in de berekeningen. Wegens het gering aantal gegevens die het gebruik van 5 mg/kg/dag rechtvaardigen stelt RIVM dat een RfD-waarde van 2 mg/kg/dag moet gebruikt worden in de berekeningen voor hexaan. Om die reden wordt voorgesteld om voor het alifatische blok $EC_{>5-6}$ de RfD-waarde van RIVM over te nemen.

De literatuurgegevens betreffende de additiviteit van effecten in mengsels van petroleumproducten zijn schaars en voornamelijk beperkt tot het aquatisch milieu. Specifieke evidentie van het principe van concentratie-additie kan toegepast worden om de acute toxiciteit van koolwaterstofmengsels aanwezig in bepaalde vliegtuigbrandstoffen te voorspellen (Cooper et al., 1983). Indien er in een verontreiniging verschillende stoffen aanwezig zijn die eenzelfde toxicologisch werkingsmechanisme vertonen, dient men de effecten van elke stof afzonderlijk bij elkaar op te tellen.

Door RIVM wordt gesteld dat er vanaf $EC_{>13}$ (aromaten en alifaten) ook colloïden moeten beschouwd worden. Omwille van de beperktheid van de informatie wordt voorgesteld om dit gegeven eventueel in rekening te brengen door gebruik te maken van de oplosbaarheid van het blok $EC_{>10-12}$.

<i>Indicator</i>	<i>Benzine</i>	<i>Kerosine, Vliegtuig brandstof</i>	<i>Diesel, Lichte stookolie</i>	<i>Zware stookolie</i>	<i>Ruwe olie</i>	<i>Sterk geraffineerde olie¹</i>	<i>Gebruikte motorolie, smeerolie</i>	<i>Onbekend</i>
<i>BTEX</i>	X	X						X
<i>PAK</i>		X	X	X	X		X	X
<i>Arseen</i>							X	2
<i>Barium</i>							X	2
<i>Cadmium</i>							X	2
<i>Chroom</i>							X	2
<i>Lood</i>	2						X	2
<i>Nikkel</i>							X	2
<i>Vanadium</i>								2
<i>MTBE³</i>	2							2
<i>MEK³</i>	2							2
<i>MIK³</i>	2							2
<i>EDB³</i>	2							2
<i>EDC³</i>	2							2
<i>Gechloreerde solventen</i>	2							2
<i>Alifaten</i>								
<i>EC₅₋₆</i>	X				X			X
<i>EC_{>6-8}</i>	X	X	X	X	X			X
<i>EC_{>8-10}</i>	X	X	X	X	X			X
<i>EC_{>10-12}</i>	X	X	X	X	X			X
<i>EC_{>12-16}</i>		X	X	X	X	X		X
<i>EC_{>16-21}</i>			X	X	X	X	X	X
<i>Aromaten</i>								
<i>EC_{>8-10}</i>	X	X	X		X			X
<i>EC_{>10-12}</i>	X	X	X	X	X			X
<i>EC_{>12-16}</i>	X	X	X	X	X	X		X
<i>EC_{>16-21}</i>		X	X	X	X	X		X
<i>EC_{>21-35}</i>				X	X	X	X	X

¹ van toepassing op sterk geraffineerde oliën inclusief op minerale oliën gebaseerde hydraulische vloeistoffen (ATSDR 1994), motor olie, industriële olie en oliën voor automatische transmissie.

² bij vermoeden van aanwezigheid.

³ methyl-tertiairbutyl-ether (MTBE), methyl-ethylketon (MEK), methyl-isobutylketon (MIK), ethyleen dibromide (EDB), ethyleen dichloride (EDC)

Tabel 39: Overzicht van te analyseren indicatorstoffen in functie van het commercieel product in geval van bodemverontreiniging door petroleumproducten (TPHCWG, 1999; Washington State Department of Ecology, 1997)

Voor normering van grondwater kan geen gebruik gemaakt worden van bestaande drinkwatercriteria aangezien voor de verschillende blokken geen data beschikbaar zijn. Daarom zullen grondwaternormen afgeleid worden van de RfD/TDI overeenkomstig de methode voor de drinkwaterrichtlijnen van de WHO. Deze drinkwaterrichtlijnen zijn gebaseerd op de aanname dat 10 % van de RfD/TDI van een stof via het drinkwater mag ingevuld worden. Daarbij wordt verondersteld dat een volwassene van 60 kg dagelijks 2 liter water drinkt.

Met betrekking tot de achtergrondwaarden zijn er nauwelijks gegevens beschikbaar betreffende de dagelijkse orale of inhalatoire achtergrond blootstelling. Vermeire stelt dat orale blootstelling verwaarloosbaar is (1993). Inhalatoire blootstelling wordt enkel verwacht voor de vluchtige componenten. Er zijn echter hiervoor slechts weinig gegevens beschikbaar. De meetgegevens voor Vlaanderen

(VMM, 1999) zijn beduidend kleiner dan de TDI. Wel zijn ze slechts fragmentarisch.

Het dient opgemerkt te worden dat bij gelijk welke keuze van de toxicologische onderbouwing van de indicator-blok methode (MADEP, TPHCWG, RIVM, Washington State Department of Ecology, ATSDR) er steeds een conflict optreedt met de voorgestelde PAK-normering. In de PAK-normering wordt pyreen benaderd als een carcinogeen terwijl in de indicator-blok methode zowel volgens MADEP, TPHCWG, RIVM en het Washington State Department pyreen benaderd wordt als niet-carcinogeen voor de overeenstemmende aromatische blokken (MADEP: C₉₋₃₂; TPHCWG, RIVM, Washington State Department of Ecology: EC_{>16-35}). Hetzelfde geldt voor fluoreen en fluoranteen welke door ATSDR als referentiestof voor het aromatisch blok EC_{>16-35}. Voorgesteld wordt om dit gegeven terzijde te laten aangezien anders een samenhangende toxicologische onderbouwing van de indicator-blok methode in het gedrang komt. Tevens kan ook gesteld worden dat carcinogene stoffen naast carcinogene effecten ook niet-carcinogene effecten hebben. Het zijn deze niet-carcinogene effecten die via de verschillende blokken in rekening gebracht worden. De data welke gebruikt zullen worden in de berekeningen zijn weergegeven in bijlage 3.

14.1 Achtergrondwaarden

De door Vito voorgestelde analysemethode voor petroleumkoolwaterstoffen is nog niet verspreid bij de laboratoria en dient gevalideerd te worden. Validatie is voorzien in de tweede helft van 2001. Daarom kan momenteel geen achtergrondwaarde voorgesteld worden. Er ontbreken voor Vlaanderen meetgegevens omtrent normale gehalten van petroleumkoolwaterstoffen in bodem en grondwater met de huidige meettechniek. Met IR werden in het verleden achtergrondwaarden bepaald (25 meetplaatsen) en op basis hiervan werd de detectielimiet voorgesteld als achtergrondwaarde. Hier wordt de aantoonbaarheidsgrens voorgesteld als achtergrondwaarde, omdat verondersteld kan worden dat petroleumkoolwaterstoffen niet aanwezig zijn in een niet verontreinigde bodem. Anderzijds verdient het aanbeveling om controlemetingen uit te voeren ter bevestiging van deze veronderstelling. Daarbij dient rekening gehouden te worden met aantoonbaarheidsgrenzen welke onder normale omstandigheden door de meeste erkende laboratoria gehaald kunnen worden. Aldus dient een enquête naar de aantoonbaarheidsgrenzen bij de verschillende erkende laboratoria gehouden te worden. Finalisering van deze enquête is voorzien tegen eind 2001.

In het laboratorium van Vito werden een aantal petroleumproducten geanalyseerd om na te gaan welke detectielimieten en aantoonbaarheidsgrenzen voor TPH-blokken en petroleumproducten in de praktijk haalbaar zijn voor de laboratoria welke een erkenning hebben voor VLAREBO. Detectielimieten en aantoonbaarheidsgrenzen kunnen vastgelegd worden zowel voor de individuele TPH-blokken als de volledige petroleumproducten. Dit hangt uiteraard ook samen met de wijze waarop gerapporteerd dient te worden. OVAM wenst slechts één achtergrondwaarde voor alle volledige petroleumproducten en een achtergrondwaarde voor elk individueel blok.

14.1.1 Bodem

Met GC/PID en GC/FID zijn volgens de literatuurgegevens (TPHCWG, vol. 1) detectielimieten van respectievelijk 0,005 en 10 mg/kg ds bodem haalbaar. Deze detectielimieten zijn zowel methode als matrix-afhankelijk. Verder is niet gespecificeerd of het detectielimieten voor individuele blokken of volledige petroleumproducten betreft. Praktische aantoonbaarheidsgrenzen voor de som van de aromatische blokken van diesel en benzine bedragen 20 mg/kg ds (AK DEC, 2000). Voor de alifatische blokken van diesel en benzine werden dezelfde aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld.

In de laboratoria van Vito werden een aantal petroleumproducten in bodem geanalyseerd met de bedoeling een indicatie te bekomen van de aantoonbaarheidsgrenzen. Indicatieve waarden zijn opgenomen in Tabel 40. Toepassing van de EPH analysemethode laat niet toe C₆ mee te bepalen (niet gescheiden van C₅ solvent). Voor volledige petroleumproducten zijn de indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen van dezelfde orde als de literatuurgegevens voor benzine en diesel (20 mg/kg ds).

<i>Blok</i>	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>
Alifaten	
<i>EC₅₋₆</i>	-
<i>EC_{>6-8}</i>	0,4
<i>EC_{>8-10}</i>	2
<i>EC_{>10-12}</i>	1
<i>EC_{>12-16}</i>	2
<i>EC_{>16-21}</i>	2
Aromaten	
<i>EC_{>8-10}</i>	2
<i>EC_{>10-12}</i>	1
<i>EC_{>12-16}</i>	2
<i>EC_{>16-21}</i>	2
<i>EC_{>21-35}</i>	4

Tabel 40: Indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen (mg/kg ds) voor individuele TPH-blokken in bodem

14.1.2 Grondwater

Met GC/PID en GC/FID zijn volgens de literatuurgegevens (TPHCWG, vol. 1) detectielimieten van respectievelijk 0,5 en 500 µg/l haalbaar. Deze detectielimieten zijn zowel methode als matrix-afhankelijk. Praktische aantoonbaarheidsgrenzen voor de som van de aromatische blokken van diesel en benzine bedragen respectievelijk 100 µg/l en 1 µg/l (AK DEC, 2000). Voor de alifatische blokken van diesel en benzine zijn respectievelijk 100 µg/l en 10 µg/l als aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld.

In de laboratoria van Vito werden een aantal petroleumproducten in grondwater geanalyseerd met de bedoeling een indicatie te bekomen van de aantoonbaarheidsgrenzen. Indicatieve waarden zijn opgenomen in Tabel 41. Toepassing van de EPH analysemethode laat niet toe C₆ mee te bepalen (niet gescheiden van C₅ solvent). Voor volledige petroleumproducten zijn de indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen van dezelfde orde als de literatuurgegevens voor benzine en diesel (20 µg/l).

<i>Blok</i>	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>
Alifaten	
<i>EC₅₋₆</i>	-
<i>EC_{>6-8}</i>	0,4
<i>EC_{>8-10}</i>	2
<i>EC_{>10-12}</i>	1
<i>EC_{>12-16}</i>	2
<i>EC_{>16-21}</i>	2
Aromaten	
<i>EC_{>8-10}</i>	2
<i>EC_{>10-12}</i>	1
<i>EC_{>12-16}</i>	2
<i>EC_{>16-21}</i>	2
<i>EC_{>21-35}</i>	4

Tabel 41: Indicatieve aantoonbaarheidsgrenzen (µg/l) voor individuele TPH-blokken in grondwater

14.2 Bodemsaneringsnormen

14.2.1 Bodemsaneringsnormen voor individuele blokken

- Resultaten bij toetsing aan de TDI

In eerste instantie werd in de modelberekeningen enkel rekening gehouden met toetsing aan de TDI. De resultaten zijn samengevat in Tabel 42. De berekeningen voor de alifatische blokken resulteren voornamelijk voor de bestemmingstypes IV en V in extreem hoge waarden. Voor de aromaten worden getallen bekomen welke voor bestemmingstype IV en V beduidend lager zijn dan voor de alifatische blokken.

De berekeningsresultaten van de drie lichtste aromatische blokken worden sterk beïnvloed door de gemaakte keuze van de in de literatuur beschikbare permeatiecoëfficiënten. Slechts één studie is beschikbaar, namelijk deze van KIWA (Vonk, 1985). Door RIVM (R. Van den Berg, 1994) werd gebruik gemaakt van deze gegevens, bijkomende gegevens van de Gemeentelijke Drinkwaterleiding Rotterdam en schattingen op basis van structuurgelijkenis. Dit resulteert in de resultaten zoals weergegeven in tabel 42. Gebruik van de oorspronkelijke meer conservatieve data van Vonk (1985) resulteert in beduidend strengere bodemsaneringsnormen voor de bestemmingstypes III, IV en V (bloknormen

aromatische blokken EC_{>8-10}, EC_{>10-12}, EC_{>12-16} bestemmingstype III respectievelijk 6, 13 en 30 mg/kg ds; bestemmingstype IV respectievelijk 13, 22 en 57 mg/kg ds; bestemmingstype V respectievelijk 797, 38914 en 49809 mg/kg ds). Omdat de modificatie van RIVM beter rekening houdt met de praktijksituatie werden de berekeningsresultaten op basis van deze data zoals weergegeven in tabel 42 geprefereerd.

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
EC ₅₋₆	21	28	256758	> 10 ⁶
EC _{>6-8}	61	76	525716	> 10 ⁶
EC _{>8-10}	16	19	25882	121517
EC _{>10-12}	87	96	26499	130696
EC _{>12-16}	12839	22476	26572	131805
EC _{>16-21}	272224	496938	531471	> 10 ⁶
Aromaten				
EC _{>8-10}	3	11	47	1113
EC _{>10-12}	2	22	85	47627
EC _{>12-16}	13	49	220	51830
EC _{>16-21}	38	1174	7956	39389
EC _{>21-35}	4335	7382	7957	39415

Resultaten bij toetsing aan de limieten voor drinkwater, lucht, fytotoxiciteit en diertoxiciteit

Tabel 42: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) voor TPH-blokken bij toetsing aan de TDI

- Resultaten bij toetsing aan de limieten voor drinkwater, lucht, fytotoxiciteit en diertoxiciteit

Na toetsing aan de TDI wordt gecontroleerd of limieten voor concentraties in drinkwater, lucht, planten en vee overschreden worden. Is dit het geval dan wordt de bodemsaneringsnorm naar beneden bijgesteld, zodat voor drinkwater, lucht, planten en vee de limieten gerespecteerd worden. De aangepaste resultaten zijn weergegeven in Tabel 43.

Er dienden enkel aanpassingen te gebeuren op basis van TCL en drinkwater. Indien men gebruik zou maken van de oorspronkelijke meer conservatieve data van Vonk (1985) met betrekking tot permeatie doorheen drinkwaterleidingen zou dit resulteren in beduidend strengere bijstelling van de bodemsaneringsnormen voor de aromatische blokken EC_{>8-10}, EC_{>10-12} en EC_{>12-16} in bestemmingstype V (respectievelijk 59, 93 en 185 mg/kg ds). Om hoger vermelde reden wordt voorkeur gegeven aan de resultaten zoals weergegeven in Tabel 43. De fytotoxiciteitsdata zijn onvoldoende om de berekende waarden van de blokken op individuele basis bij te stellen. Bovendien is niet geweten welke blokken verantwoordelijk zijn voor

de fytoxische effecten zodat de normen voor bepaalde blokken mogelijk ten onrechte verstrengd zouden worden. Blok-specifieke toxiciteitsgegevens voor vee werden nauwelijks aangetroffen in de literatuur. Voor de aromatische blokken EC_{>8-10} en EC_{>10-12} stelt CCME respectievelijk 155 en 230 mg/kg ds voor als bovengrens voor de bodemconcentratie ter bescherming van vee (CCME, 2000). Uit de berekeningen blijkt dat voor bestemmingstype II ruimschoots aan dit criterium voldaan wordt. Verder blijkt dat de bijstellingen op basis van limieten voor drinkwater, lucht, plant- en diertoxiciteit slechts een beperkte impact hebben op de extreme berekeningsresultaten.

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
EC ₅₋₆	21	28	250*	253*
EC _{>6-8}	61	76	525716	> 10 ⁶
EC _{>8-10}	16	19	25882	121517
EC _{>10-12}	87	96	26499	130696
EC _{>12-16}	12839	22476	26572	131805
EC _{>16-21}	272224	496938	531471	> 10 ⁶
Aromaten				
EC _{>8-10}	3	11	47	233**
EC _{>10-12}	2	22	85	367**
EC _{>12-16}	13	49	220	51830
EC _{>16-21}	38	1174	7956	39389
EC _{>21-35}	4335	7382	7957	39415

* bijgesteld op basis van binnenlucht

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

Tabel 43: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) voor TPH-blokken bij toetsing aan limieten voor concentraties in drinkwater, lucht, fytoxiciteit en diertoxiciteit

- Resultaten bij toetsing aan de detectielimieten

Sommige berekende waarden van de individuele blokken zijn relatief laag en ongeveer even groot als de achtergrondwaarde. Anderzijds dient het verschil tussen de achtergrondwaarde en de voorgestelde bodemsaneringsnorm voldoende groot te zijn aangezien anders sites mogelijk ten onrechte in het register van verontreinigde gronden terechtkomen. Om die reden dient de bodemsaneringsnorm minimaal vijf maal de achtergrondwaarde te bedragen. Dit resulteert in de resultaten zoals opgenomen in

Tabel 44 indien men de aantoonbaarheidsgrenzen welke in het Vito-laboratorium gehaald kunnen worden als referentie neemt. Het is niet uitgesloten dat voor de routine-laboratoria dit toch nog problematisch kan zijn.

- Bijstellingen

Bij zeer hoge bodemconcentraties bestaat er onzekerheid omtrent de juistheid van de modelmatige berekening van de verspreiding in het milieu. Bij deze concentraties wordt de oplosbaarheid van componenten overschreden en treedt vorming van puur product op. Het gedrag van de stoffen kan dan niet meer beschreven worden met de formules, zoals opgenomen in Vlier-humaan. Daarnaast zijn de op deze wijze bekomen bodemsaneringsnormen niet alleen subjectief zeer hoog (vertaling naar aanvaardbaarheid), maar kunnen ze ook aanleiding geven tot ongewenste neveneffecten zoals verwaaiing en afzetting op naburige terreinen, afstroming naar oppervlaktewater, geurhinder, ...). Deze elementen zijn vrij moeilijk exact in te schatten. Daarom worden hierna een aantal mogelijkheden gegeven tot bijstelling. Deze suggesties zijn moeilijk of niet wetenschappelijk te onderbouwen. Eventueel kunnen verschillende suggesties gecombineerd worden.

Blok	Bestemmingstype				
	II	III	IV	V	
Alifaten					
EC ₅₋₆	21	28	250*	253*	
EC _{>6-8}	61	76	525716	> 10 ⁶	
EC _{>8-10}	16	19	25882	121517	
EC _{>10-12}	87	96	26499	130696	
EC _{>12-16}	12839	22476	26572	131805	
EC _{>16-21}	272224	496938	531471	> 10 ⁶	
Aromaten					
EC _{>8-10}	10***	11	47	233**	
EC _{>10-12}	7***	22	85	367**	
EC _{>12-16}	13	49	220	51830	
EC _{>16-21}	38	1174	7956	39389	
EC _{>21-35}	4335	7382	7957	39415	

* bijgesteld op basis van binnenlucht

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

*** bijgesteld op basis van de achtergrondwaarde

Tabel 44: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) voor TPH-blokken rekening houdend met de achtergrondwaarden

Colloïdvorming

Colloïdvorming treedt op voor de alifatische blokken EC_{>12-16} en EC_{>16-21} en de aromatische blokken EC_{>12-16}, EC_{>16-21} en EC_{>21-35}. Door colloïdvorming is de concentratie in de waterige fase hoger dan men zou vermoeden op basis van de oplosbaarheid. Dit kan in rekening gebracht worden door eenzelfde molaire oplosbaarheid te veronderstellen voor deze blokken dan voor het respectievelijke alifatische en aromatische blok EC_{>10-12}. De overeenstemmende berekeningsresultaten zijn terug te vinden in Tabel 45. De wetenschappelijke basis voor deze aanpak is echter zwak. De literatuurgegevens welke aangeven hoe dit

precies in rekening dient gebracht te worden, zijn schaars (R.O.G Franken et al. 1999). CCME (CCME, 2000) suggereert eveneens dat colloïdvorming kan gebruikt worden als bijstellingscriterium.

<i>Blok</i>	<i>Bestemmingstype</i>			
	II	III	IV	V
<i>Alifaten</i>				
<i>EC</i> _{>12-16}	411	440	26241	126819
<i>EC</i> _{>16-21}	34891	38708	519151	2447120
<i>Aromaten</i>				
<i>EC</i> _{>12-16}	13	49	220	51830
<i>EC</i> _{>16-21}	38	139	2893	37947
<i>EC</i> _{>21-35}	96	913	4227*	4227*

* bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

Tabel 45: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) voor TPH-blokken bij het in rekening brengen van colloïdvorming

Oplosbaarheid

In theorie kan zich in de bodem een vrije fase aan koolwaterstoffen vormen eens de oplosbaarheidslimiet in poriewater overschreden wordt. Voor elk blok werd met behulp van Vlier-humaan de bodemconcentratie berekend waarbij de oplosbaarheid in poriewater van de bodem van het overeenstemmend blok wordt overschreden. De bodemconcentraties waarbij dit gebeurt, zijn weergegeven in Tabel 46. Men kan ervan uitgaan dat vanaf deze bodemconcentraties de bodemporiën geleidelijk aan opgevuld worden met pure petroleumkoolwaterstoffen. Dit kan beschouwd worden als onaanvaardbaar en gebruikt worden om de berekende waarden bij te stellen. Indien dit consistent toegepast wordt en deze resultaten gebruikt worden als de bovengrens voor de berekeningsresultaten in Tabel 46 resulteert dit voor de zwaardere blokken in vrij strenge en moeilijk praktisch werkbare normen. Bij de normering voor PAK werd deze optie niet weerhouden. De berekeningsresultaten van Vlier-humaan stemmen goed overeen met de beschikbare literatuurgegevens. Voor het alifatische blokken *EC*_{>12-*EC*₁₆} werd het verzadigingsniveau volgens CCME reeds bereikt bij ongeveer 50 mg/kg.

<i>Blok</i>	<i>C_{smax}</i> <i>mg/kg ds</i>
<i>Alifaten</i>	
<i>EC</i> ₅₋₆	3479
<i>EC</i> _{>6-8}	283
<i>EC</i> _{>8-10}	161
<i>EC</i> _{>10-12}	99
<i>EC</i> _{>12-16}	44

$EC_{>16-21}$	18
Aromaten	
$EC_{>8-10}$	1207
$EC_{>10-12}$	732
$EC_{>12-16}$	338
$EC_{>16-21}$	119
$EC_{>21-35}$	10

Tabel 46: Maximale bodemconcentratie (mg/kg ds) welke de bovengrens is voor de oplosbaarheid van de overeenstemmende TPH-blokken in poriewater

Veiligheidsnormen

In praktijk hebben de laagmoleculaire componenten een sterke neiging om zich voornamelijk in de aanwezige immobiele koolwaterstoffase te bevinden. Aanwezigheid van residuele koolwaterstoffen als een ontvankelijke vrije fase in bodem hangt af van een reeks variabelen zoals bodemtextuur, porositeit, luchtdoorlatendheid en koolwaterstoftype. Algemeen doet zich meestal vanaf 3% aan petroleumkoolwaterstoffen een vrije petroleumkoolwaterstoffase voor. Vanaf deze bodemconcentraties spelen ook veiligheidsaspecten een rol. Uit veiligheidsoogpunt voor ontvlammingsverschijnselen mag de som van de alifatische blokken EC_{6-8} , $EC_{>8-10}$ en het aromatisch blok $EC_{>8-10}$ niet hoger mag zijn 1000 mg/kg ds (CCME, 2000). Dit is vooral belangrijk indien uitdamping uit de bodem aanleiding kan geven aan verhoogde concentraties van voormelde petroleumkoolwaterstoffen in slecht geventileerde ruimten (kelderruimten en kruipkelders). De resultaten voor de overeenstemmende blokken zijn weergegeven in

Tabel 47.

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
$EC_{>6-8}$	61	76	-*	-*
$EC_{>8-10}$	16	19	-*	-*
Aromaten				
$EC_{>8-10}$	10***	11	47	233**
$EC_{>6-8}^{al} + EC_{>8-10}^{al} + EC_{>8-10}^{ar}$			1000*	1000*

* bijgesteld op basis van ontvlammingsverschijnselen

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

*** bijgesteld op basis van de achtergrondwaarde

Tabel 47: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) voor TPH-blokken bij toetsing aan veiligheidsnormen

Bijstelling op basis van de bestaande wetgeving

Volgens Vlare II (Art 5.2.4.1.3 § 3,5) mag te storen grond maximaal 10 % (bepaald door gloeiverlies) organisch materiaal bevatten. Een voorstel voor bijstelling van de te hoge waarden zou hierop kunnen gebaseerd worden door toe te staan dat slechts een bepaalde fractie van deze 10 % door één enkel blok mag worden 'opgevuld'.

Naar analogie met de PAK-normering kan men stellen dat het organisch stofgehalte tengevolge van een verontreiniging door petroleumkoolwaterstoffen niet meer mag bedragen dan het gehalte aan organisch materiaal aanwezig in een

standaardbodem namelijk 2 %. Dit komt overeen met 20000 mg/kg ds. Voor industriegebied kan men de som van de normen van de blokken welke buitensporig hoog zijn, begrenzen tot 20000 mg/kg ds. De normen voor bestemmingstype II, III en IV welke buitensporig hoog zijn kunnen begrensd worden door telkens de helft te nemen van de respectievelijke bestemmingstypes III, IV en V te hanteren. Indien men ervan uitgaat dat de normen voor de aromaten redelijk zijn resulteert dit in Tabel 48.

Een andere mogelijkheid bestaat eruit om voor de extreem hoge berekeningsresultaten geen bodemsaneringsnorm voor te stellen en voor de som van de alifatische en aromatische blokken maximaal 20000 mg/kg ds toe te laten. RIVM stelt dat een dagelijkse inname van 150 mg bodem voor het blok EC_{>16-21} niet resulteert in een humaan risico en stelde daarom geen bodemsaneringsnorm voor. Ingestie van bodemdeeltjes en dermaal contact met bodemdeeltjes zijn volgens de blootstellingsberekeningen de belangrijkste blootstellings-routes voor het blok EC_{>16-21} in het bijzonder en meer algemeen voor alle alifatische blokken in bestemmingstype IV en V. Op basis van dit gegeven kan gesteld worden dat het niet nodig is om voor dit blok (en eventueel ook andere blokken en/of bestemmingstypes) bodemsaneringsnormen voor te stellen. Indien men alle normen hoger dan 20000 mg/kg ds als buitensporig hoog beschouwt, resulteert dit in

Tabel 49. Nadeel van deze aanpak is dat in bestemmingstype IV er relatief weinig marge is om het resterende gedeelte van 20000 mg/kg ds op te vullen in vergelijking met bestemmingstype III. Zo dient in bestemmingstype III ongeveer 11000 mg/kg ds (20000 vermindert met de som van de berekende normen van de overige blokken) verdeeld te worden over slechts twee blokken terwijl in bestemmingstype IV ongeveer 4000 mg/kg ds (20000 vermindert met de som van de berekende normen van de overige blokken) verdeeld dient te worden over vijf blokken. In de praktijk zal dit gewoon afhangen van de waargenomen concentraties en van de aard van de verontreiniging. Het is bijvoorbeeld perfect mogelijk dat voor bestemmingstype IV de voorgestelde bodem-saneringsnorm van 7956 mg/kg ds in een concrete situatie niet bereikt wordt en er dus in bestemmingstype IV nog ongeveer alle ruimte overblijft om de 20000 mg/kg ds in te vullen.

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
EC ₅₋₆	21	28	250*	253*
EC _{>6-8}	61	76	2050	4000
EC _{>8-10}	16	19	2000	4000
EC _{>10-12}	87	96	2050	4000
EC _{>12-16}	500	1000	2000	4000
EC _{>16-21}	500	1000	2000	4000
Aromaten				
EC _{>8-10}	10***	11	47	233**

<i>EC</i> _{>10-12}	7***	22	85	367**
<i>EC</i> _{>12-16}	13	49	220	51830
<i>EC</i> _{>16-21}	38	1174	7956	39389
<i>EC</i> _{>21-35}	4335	7382	7957	39415

* bijgesteld op basis van binnenlucht

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

*** bijgesteld op basis van de achtergrondwaarde

Tabel 48: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) bijgesteld op basis van wetgeving

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
<i>EC</i> ₅₋₆	21	28	250*	253*
<i>EC</i> _{>6-8}	61	76	-	-
<i>EC</i> _{>8-10}	16	19	-	-
<i>EC</i> _{>10-12}	87	96	-	-
<i>EC</i> _{>12-16}	12839	-	-	-
<i>EC</i> _{>16-21}	-	-	-	-
Aromaten				
<i>EC</i> _{>8-10}	10***	11	47	233**
<i>EC</i> _{>10-12}	7***	22	85	367**
<i>EC</i> _{>12-16}	13	49	220	-
<i>EC</i> _{>16-21}	38	1174	7956	-
<i>EC</i> _{>21-35}	4335	7382	7957	-
Totaal				
Σ alifaten + aromaten	20000	20000	20000	20000

* bijgesteld op basis van binnenlucht

** bijgesteld op basis van de drinkwaterlimiet

*** bijgesteld op basis van achtergrondwaarde

Tabel 49: Bodemsaneringsnormen (mg/kg ds) bijgesteld rekening houdend met wetgevende aspecten

Visuele aspecten en geur

Visuele aspecten en geur werden in overweging genomen door het Alaska Department of Environmental, Division of Spill Prevention and Response voor het afleiden van algemene bodemsaneringsnormen. Daarnaast werd ook gesteld dat de normen van die aard dienen te zijn zodat in de bodem petroleumkoolwaterstoffen niet aanwezig zijn als puur product (zie bijstelling op basis van oplosbaarheid). Details betreffende de impact hiervan op de uiteindelijke

bodemsaneringsnormen en hoe dit precies dient te gebeuren werden niet teruggevonden. Visueel kunnen verontreinigingen van petroleumkoolwaterstoffen afhankelijk van het bodemtype waargenomen worden vanaf 20000 mg/kg ds (Johan Gemoets, persoonlijke mededeling). Geuren worden waargenomen voor verontreinigingen van petroleumkoolwaterstoffen vanaf 10000 mg/kg ds (Liptak en Lombardo (1996)).

14.2.2 Invloed van het gehalte organisch materiaal op de normen

Het risico bij bodemverontreiniging kan voor organische verbindingen afhankelijk zijn van het organisch materiaal. De reden hiervoor ligt in het feit dat het organisch materiaal de concentratie in de bodemoplossing en indirect de concentratie in bodemlucht beïnvloedt. Hoe deze afhankelijkheid doorweegt in de bodemsaneringsnorm hangt af van de stofeigenschappen (die het belang van de blootstellingswegen beïnvloeden in een bepaald scenario) en van de actieve blootstellingswegen.

Tot nu toe wordt in VlAREBO als omrekeningsformule een lineaire relatie gehanteerd tussen de norm en het gehalte organisch materiaal.

$$BSN(x) = (x/2) \cdot BSN(2) (1)$$

waarbij

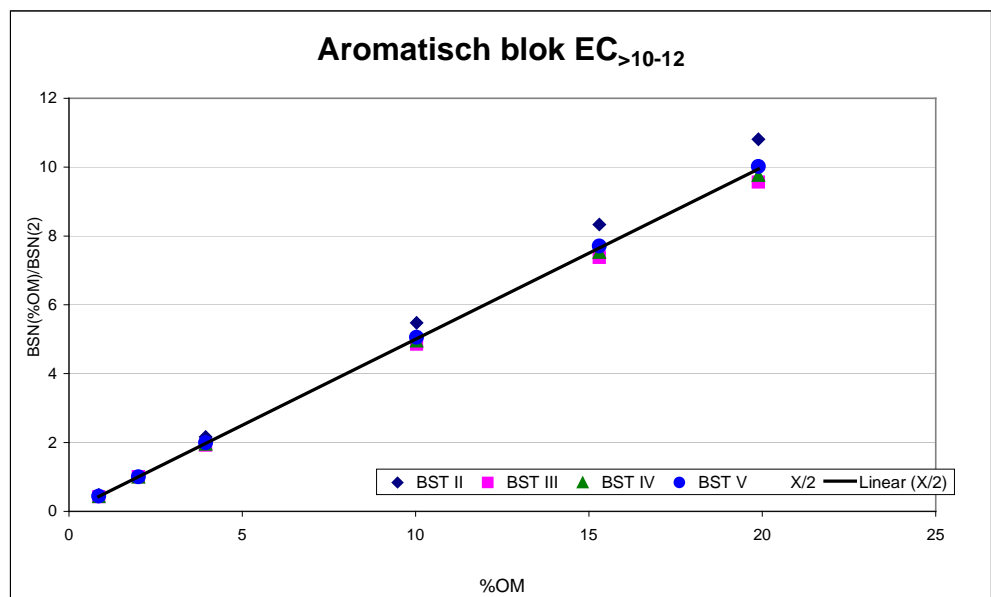
BSN(x) = bodemsaneringsnorm bij x % organisch materiaal

BSN(2) = bodemsaneringsnorm bij 2 % organisch materiaal (= standaardbodem)

In hetgeen volgt wordt nagegaan hoe de bodemsaneringsnormen voor petroleumkoolwaterstoffen beïnvloed worden door het gehalte organisch materiaal; m.a.w. kan de algemene omrekeningsformule toegepast worden? Voor verschillende petroleumkoolwaterstoffen werd voor bodems met zes verschillende gehalten organisch materiaal (respectievelijk 0,86 %, 1,97 %, 3,94 %, 10,00 %, 15,30 % en 19,89 %) telkens een bodemsaneringsnorm berekend.

Als voorbeeld werd het aromatisch blok EC_{>10}-EC₁₂ gekozen. Voor dit blok werden met behulp van Vlier-humaan bodemsaneringsnormen voor bodems met verschillende gehalten aan organisch materiaal berekend. De berekeningsresultaten voor verschillende bestemmingstypes van dit blok in het bereik 1 - 20 % zijn weergegeven in Figuur 4. In Figuur 4 is voor elk van de bestemmingstypes de verandering van de verhouding BSN(%OM)/BSN(2) in functie van het organisch materiaal uitgezet. Algemeen blijkt een duidelijke invloed van het percentage organisch materiaal op de uiteindelijke norm. Hoe hoger het gehalte aan organisch materiaal des te hoger de maximaal toegelaten bodemconcentratie en dit voor gelijk welk bestemmingstype. De vetgedrukte lijn in figuur is een 'niet-bestemmingstype-gebonden' referentielij. Deze beschrijft de verandering van de bodemsaneringsnormen bij verandering van het gehalte aan organisch materiaal in de bodem zoals berekend met de omrekeningsformule gehanteerd in VLAREBO. Er is nauwelijks onderscheid tussen de verschillende bestemmingstypes is omdat de afwijking van de VLAREBO-correctieformule voor het organisch materiaal niet significant is. Om voormelde redenen zijn de standaard bodemtypecorrecties aangewezen. De verandering van de bodemsaneringsnorm in functie van het organisch materiaal blijkt lineair te zijn. De illustratie voor het blok is representatief voor alle blokken in zover dat de

oplosbaarheidsgrens in poriewater niet overschreden wordt. In dat geval vertoont de bodemsaneringsnorm geen of nauwelijks wijziging met het gehalte organisch materiaal. Algemeen kan voor de hier beschouwde blokken gesteld worden dat de invloed van het organisch materiaal zich gedraagt volgens VLAREBO indien de bodemsaneringsnorm zich beneden de oplosbaarheidsgrens bevindt. Voor blokken met een bodemsaneringsnorm boven de oplosbaarheidsgrens in poriewater van het overeenstemmend blok dient niet gecorrigeerd te worden voor het organisch materiaal. Boven de oplosbaarheidsgrens blijft, overeenkomstig het formularium in Vlier-humaan, de concentratie van de overeenstemmende blokken in het poriewater constant en is de bodemsaneringsnorm dus onafhankelijk van het gehalte organisch materiaal. Een overzicht van de blokken waarvoor al dan niet een correctie volgens VLAREBO dient te gebeuren is weergegeven in Tabel 50. Het enige blok dat redelijk afwijkt van de VLAREBO-correctie is het alifatisch blok EC₅₋₆. Gelet op de aannamen die in de benadering (o.a. gebruikte data, beperkingen en onzekerheden van het model,...) worden gemaakt en de bijstellingen die dienen te gebeuren kan de vraag gesteld worden of het opportuun is om voor dit blok specifieke correctieformules te voorzien. Gelet op de bijstellingen welke dienen te gebeuren kan de zin van een bodemtypecorrectie volledig in vraag gesteld worden.



Figuur 4: Invloed van het organisch materiaal op de voorgestelde bodemsaneringsnorm

Blok	Bestemmingstype			
	II	III	IV	V
Alifaten				
EC ₅₋₆ ¹	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO

$EC_{>6-8}$	VLAREBO	VLAREBO	-	-
$EC_{>8-10}$	VLAREBO	VLAREBO	-	-
$EC_{>10-12}$	VLAREBO	VLAREBO	-	-
$EC_{>12-16}$	-	-	-	-
$EC_{>16-21}$	-	-	-	-
Aromaten				
$EC_{>8-10}$	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO
$EC_{>10-12}$	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO
$EC_{>12-16}$	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO	VLAREBO
$EC_{>16-21}$	VLAREBO	-	-	-
$EC_{>21-35}$	-	-	-	-

¹Exacte correctieformules bestemmingstype II,III,IV en V: 0,36 OM + 0,28

Tabel 50: Overzicht van de blokken waarvoor correctie nodig is

14.2.3 Aandeel van de belangrijkste blootstellingswegen

In dit gedeelte wordt het aandeel van de verschillende blootstellingswegen in de uitgevoerde blootstellingsberekeningen bondig besproken. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen alifatische en aromatische blokken.

Inhalatie van bodemdeeltjes en inhalatie via douchen zijn zowel voor de alifatische als aromatische blokken een verwaarloosbare blootstellingsroutes voor volwassenen en kinderen. Voor kinderen zijn verder inname van vlees (voor bestemmingstype II) en inname van drinkwater voor alle blokken verwaarloosbaar.

Alifatische blokken

Voor de blokken EC_{5-6} , $EC_{>6-8}$, $EC_{>8-10}$, $EC_{>10-12}$ is in de bestemmingstypes II en III inhalatie van binnenlucht voor volwassenen de belangrijkste blootstellingsroute met een aandeel van meer dan 95%. Voor het blok $EC_{>12-16}$ is inhalatie van binnenlucht nog steeds de belangrijkste blootstellingsweg in bestemmingstype II en III, maar is het aandeel ongeveer gehalveerd. Belangrijke bijdragen tot de totale blootstelling van dit blok zijn afkomstig van ingestie van bodemdeeltjes ($\pm 20\%$) en dermaal contact met bodemdeeltjes ($\pm 20\%$). Voor het zwaarste blok $EC_{>16-21}$ wordt de belangrijkste bijdrage tot de totale blootstelling geleverd door ingestie van en dermaal contact met bodemdeeltjes (respectievelijk 34 % en 39 % voor bestemmingstype II en 47 % en 41 % voor bestemmingstype III). In bestemmingstype II is er daarnaast voor dit blok ook nog een beperkte maar betekenisvolle bijdrage van inname van groenten (8 %), van vlees (8 %) en melk (11 %). Voor bestemmingstype III is de bijdrage van inname via groenten 10 %.

Voor de bestemmingstypes IV en V zijn voor al de blokken ingestie van bodemdeeltjes (51 % - 72 %) gevolgd door dermaal contact met bodemdeeltjes (20 % - 35 %) de belangrijkste blootstellingsroutes. Uitzondering hierop is het blok EC_{5-6} waar in bestemmingstype IV en V inhalatie van binnenlucht (95 %) overheerst. In bestemmingstype V draagt inhalatie van buitenlucht (31 %) substantieel bij tot de blootstelling.

Voor kinderen zijn de blootstellingspatronen sterk gelijklopend met deze voor volwassenen. Het overwicht van sommige blootstellingswegen is soms meer uitgesproken. Voor de blokken EC_{>5-6}, EC_{>6-8}, EC_{>8-10} en EC_{>10-12} is in de bestemmingstypes II en III inhalatie van binnenlucht de belangrijkste blootstellingsroute met een aandeel van 88 % - 99 %. Voor het blok EC_{>12-16} komt deze route slechts op de tweede plaats (\pm 24 %) en overheerst blootstelling door ingestie van bodemdeeltjes (54 - 63 %). In bestemmingstype II en III dragen respectievelijk blootstelling via inname van melk (10 %) en via dermaal contact met bodemdeeltjes (10 %) voor dit blok significant bij tot de totale blootstelling. Wat betreft bestemmingstype IV is ingestie van bodemdeeltjes het belangrijkste (82 % - 89 %). Daarnaast is er een beperkt aandeel van dermaal contact met bodemdeeltjes (\pm 11 %) in de totale blootstelling. Enige uitzondering is het blok EC₅₋₆ waar ook voor dit bestemmingstype inhalatie van binnenlucht overheerst.

Aromatische blokken

Voor alle aromatische blokken uitgezonderd EC_{>21-35} geldt dat in bestemmingstype II en III inname van groenten de belangrijkste blootstellingsroute voor volwassenen is. Voor het zwaarste aromatisch blok EC_{>21-35} vertoont het blootstellingspatroon een sterke overeenkomst met het zwaarste alifatisch blok EC_{>16-21}. De belangrijkste bijdrage tot de totale blootstelling voor dit blok wordt opnieuw geleverd door ingestie van en dermaal contact met bodemdeeltjes (respectievelijk 34 % en 40 % voor bestemmingstype II en 46 % en 40 % voor bestemmingstype III). In bestemmingstype II is er daarnaast voor dit blok ook nog een beperkte maar betekenisvolle bijdrage van inname van groenten (13 %) en in mindere mate van vlees (5 %) en melk (7 %). Voor bestemmingstype III is de bijdrage van inname van groenten 13 %. Voor het blok EC_{>8-10} draagt in bestemmingstype II vooral inhalatie van binnenlucht (29 %) bij tot de totale blootstelling en is in bestemmingstype III deze blootstellingsweg zelfs belangrijker (55 %) dan de inname via groenten.

Voor het bestemmingstype IV is voor het blok EC_{>8-10} inhalatie van binnenlucht het belangrijkste (57 %) gevolgd door dermaal contact via douchen (31 %). Voor de blokken EC_{>10-12}, en EC_{>12-16} is dermaal contact via douchen het belangrijkste (52 % en 59 %) gevolgd door inhalatie van binnenlucht (31 % en 16 %) en inname van drinkwater (11 % - 16 %). In bestemmingstype V is de blootstellingsroute inhalatie van binnenlucht eveneens het belangrijkste (89 %) voor het blok EC_{>8-10} gevolgd door inname via drinkwater (10 %) terwijl dit voor het blok EC_{>10-12} net omgekeerd is (44% voor inname van drinkwater en 31 % voor de inname via inhalatie van binnenlucht). Ingestie van bodemdeeltjes (44 % - 72 %) gevolgd door dermaal contact met bodemdeeltjes (27 % - 35 %) zijn de belangrijkste blootstellingsroutes zowel voor het blok EC_{>16-21} als het blok EC_{>21-35} in bestemmingstype IV en V. In bestemmingstype V is dit eveneens het geval voor het blok EC_{>12-16} (63 % ingestie van bodemdeeltjes en 35 % dermaal contact met bodemdeeltjes).

Het blootstellingspatroon voor kinderen is afwijkend van dat van volwassenen. Voor de blokken EC_{>8-10}, EC_{>10-12} en EC_{>12-16} in bestemmingstype II en IV is dermaal contact via baden (59 % - 96 %) de belangrijkste route. In bestemmingstype II is daarnaast inname van groenten belangrijk (24 % - 36 %) gevolgd door inhalatie van binnenlucht (2 - 14 %). In bestemmingstype III is voor de blokken EC_{>10-12} en EC_{>12-16} inname van groenten het belangrijkste (57% en 69%) gevolgd door dermaal contact via baden (24 % en 21 %) en inhalatie van binnenlucht (18 % en 8 %). Voor het blok EC_{>8-10} is inhalatie van binnenlucht de dominante route (43 %) gevolgd door inname van groenten (38 %) en dermaal

contact via baden (18 %). Voor het blok EC_{>16-21} is in bestemmingstype II en III consumptie van groenten het belangrijkste met respectievelijk 50 % en 79 %. Daarnaast draagt dermaal contact via baden in belangrijke mate bij (43 %) voor bestemmingstype II en ingestie van bodemdeeltjes (13 %) in bestemmingstype III. In bestemmingstype IV is ingestie van bodemdeeltjes (89 %) de overheersende blootstellingsweg gevolgd door dermaal contact met bodemdeeltjes (11 %). Ook voor het blok EC_{>21-35} onder de bestemmingstypes II, III en IV is ingestie van bodemdeeltjes (72 % - 89 %) de overheersende blootstellingsweg gevolgd door dermaal contact met bodemdeeltjes (8 % - 13 %). Voor bestemmingstype II is de blootstelling door inname via melk niet verwaarloosbaar (11 %).

14.2.4 Bodemsaneringsnormen voor volledige producten

Op basis van de berekende normen voor de verschillende individuele blokken en de productsamenstelling (aandeel van de verschillende blokken in de samenstelling) kunnen bodemsaneringsnormen voor commerciële producten afgeleid worden. De samenstelling van verschillende commerciële producten uitgedrukt in gewichtsprocenten wordt gegeven in Tabel 51.

Blok	benzine	diesel	fuel oil 2	kerosine	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8	ruwe olie	motorolie
Alifaten										
EC ₅₋₆	28,82				7,89				3,58	
EC _{>6-8}	36,76	0,10	0,24	0,35	25,10	0,12		0,93	10,48	8,75
EC _{>8-10}	9,48	0,90	0,72	2,20	10,80	3,76	0,94	2,76	5,30	12,50
EC _{>10-12}	0,31	8,40	6,26	9,05	5,67	11,46	55,55	15,80	3,40	8,27
EC _{>12-16}		48,10	26,52	9,95	2,25	12,35	24,51	9,48		11,58
EC _{>16-21}		22,80	20,25	1,10		0,12		0,10		2,89
Aromaten										
EC _{>8-10}	13,78	1,61	0,35		5,27	0,59	1,78	0,39	5,16	4,54
EC _{>10-12}	5,81	1,40	3,52		4,34	1,95	1,86	2,32	0,49	3,20
EC _{>12-16}		11,40	13,76		1,59	8,25	0,25	9,28	0,21	7,66
EC _{>16-21}		7,00	9,22						0,11	27,01
EC _{>21-35}		0,028	0,15							6,41

Tabel 51: TPH-Bloksamenstelling (gewichtsprocenten) van commerciële petroleumproducten

Dit zijn benaderende gegevens om diverse redenen. Zo zijn gedetailleerde analyses slechts sporadisch beschikbaar en geven verschillende bronnen verschillende samenstellingen. Verder zijn niet voor alle componenten equivalente koolstofgetallen beschikbaar en diende dit geschat te worden op basis van enerzijds het effectief koolstofgetal en anderzijds het equivalent koolstofgetal van homologen. De som van de gewichtsprocenten is niet altijd 100 %. Eén van de

oorzaken is dat sommige commerciële petroleumproducten (onder andere ruwe aardolie) onoplosbare fracties, metalen,... bevatten. Een ander aspect is dat de samenstelling varieert van producent tot producent.

Indien men additiviteit van de verschillende petroleumfracties in rekening wenst te brengen, dient men als volgt te werk te gaan. De risico-index van een mengsel wordt gegeven door:

$$RI_{\text{mengsel}} = \sum RI_i = \sum \frac{D_i}{TDI_i}$$

waarbij i staat voor blok i van het petroleummengsel. De dosis van elk blok is een functie van de concentratie in de bodem C_i , waarbij deze functie voor elk blok verschillend kan zijn. Elk blok wordt immers gekenmerkt door andere fysicochemische parameterwaarden. Tevens is C_i gerelateerd aan C_{totaal} via de fractie f_i in het mengsel.

$$RI_{\text{mengsel}} = \sum \frac{F_i(f_i * C_{\text{totaal}})}{TDI_i} \cong 1$$

Omdat de functie F_i voor elk blok verschillend is en in essentie bestaat uit "het model Vlier-humaan" ingevuld voor dat blok, dient de concentratie C_{totaal} iteratief bepaald te worden tot RI_{mengsel} gelijk is aan 1. In die omstandigheden is C_{totaal} gelijk aan de bodemsaneringsnorm voor het mengsel namelijk het commerciële petroleumproduct.

Dit wordt verduidelijkt aan de hand van een berekening voor een bodemnorm voor bodemverontreiniging van diesel in bestemmingstype II. Rekening houdend met de samenstellingsgegevens zoals opgenomen in Tabel 51 en de bloknormen zoals opgenomen in Tabel 43 wordt de bodemconcentratie van het beschouwde petroleumproduct (diesel, benzine,...) aangepast zodanig dat de som van de risico-indices van de individuele blokken gelijk is aan één. Voor diesel wordt op iteratieve wijze een bodemsaneringsnorm van 40 mg/kg ds bekomen. De concentraties van de verschillende blokken zijn dan volgens volgende berekening:

$$\begin{aligned} C_{\text{totaal}} &= \sum C_{\text{blok } i} = C_{\text{diesel}} \cdot \sum f_i \\ &= C_{\text{diesel}} (f_{\text{EC6-EC8}}^{\text{al}} + f_{\text{EC>8-EC10}}^{\text{al}} + f_{\text{EC>10-EC12}}^{\text{al}} + f_{\text{EC>12-EC16}}^{\text{al}} + f_{\text{EC>16-EC21}}^{\text{al}} + \\ & f_{\text{EC>8-EC10}}^{\text{ar}} \\ & \quad + f_{\text{EC>10-EC12}}^{\text{ar}} + f_{\text{EC>12-EC16}}^{\text{ar}} + f_{\text{EC>16-EC21}}^{\text{ar}} + f_{\text{EC>21-EC35}}^{\text{ar}}) \\ &= 40 (0,001 + 0,009 + 0,084 + 0,481 + 0,228 + 0,0161 + 0,014 + 0,114 \\ & \quad + 0,07 + 0,0003) \\ &= 0,02 (EC_{>6-8}^{\text{al}}) + 0,18 (EC_{>8-10}^{\text{al}}) + 1,71 (EC_{>10-12}^{\text{al}}) + 9,8 (EC_{>12-16}^{\text{al}}) + \\ & \quad 4,64 (EC_{>16-21}^{\text{al}}) + 0,33 (EC_{>8-10}^{\text{ar}}) + 0,29 (EC_{>10-12}^{\text{ar}}) + 2,32 (EC_{>12-16}^{\text{ar}}) + \\ & \quad 1,43 (EC_{>16-21}^{\text{ar}}) + 0,01 (EC_{>21-35}^{\text{ar}}) \end{aligned}$$

Op basis hiervan dienen bovenstaande bodemconcentraties ingevuld te worden voor de berekeningen met behulp van VLIER-humaan. Tussen haakjes zijn de

overeenstemmende blokken weergegeven. Voor de overeenstemmende risico-indices geldt dan:

$$\begin{aligned}
 RI_{\text{diesel}} &= \sum RI \leq 1 \\
 &= 0,03 (EC^{\text{al}}_{>6-8}) + 0,15 (EC^{\text{al}}_{>8-10}) + 0,02 (EC^{\text{al}}_{>10-12}) + 0,01 (EC^{\text{al}}_{>12-16}) + \\
 &\quad 0,00 (EC^{\text{al}}_{>16-21}) + 0,29 (EC^{\text{ar}}_{>8-10}) + 0,26 (EC^{\text{ar}}_{>10-12}) + 0,12 (EC^{\text{ar}}_{>12-16}) + \\
 &\quad 0,14 (EC^{\text{ar}}_{>16-21}) + 0,00 (EC^{\text{ar}}_{>21-35}) \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

Bijgevolg kan voor diesel als productnorm 40 mg/kg ds voorgesteld worden. Analoge berekeningen werden uitgevoerd voor andere petroleumproducten. De resultaten zijn samengevat in Tabel 52.

Bestem- mingstype	benzine	diesel	fuel oil 2	kerosine	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8	ruwe olie	motorolie
II	10*	40*	32*	369	19*	49*	42*	45*	38*	19*
III	28*	141	141	416	50*	151	106	148	90*	54*
IV	208	939	384	>10 ⁵	486	1335	1554	1257	753	562
V	515	4426	4362	>10 ⁵	1349	5556	6992	5503	2430	2269

* deze waarden dienen opgetrokken te worden tot 100 mg/kg ds omwille van de achtergrondwaarde

Tabel 52: Berekende bodemsaneringsnormen voor commerciële producten (mg/kg ds) berekend op basis van de bodemsaneringsnormen van de individuele TPH-blokken en samenstelling rekening houdend met additiviteit van effecten

De berekende bodemsaneringsnormen voor de commerciële producten zijn relatief streng. Een aantal berekeningsresultaten (benzine en vliegtuigbrandstof JP4 in bestemmingstype II en III, ruwe olie in motorolie in bestemmingstype II) zijn zodanig laag dat deze omwille van de achtergrondwaarde dienen verhoogd te worden tot minimaal 100 mg/kg ds aangezien de achtergrondwaarde voor volledige petroleumproducten 20 mg/kg ds bedraagt. Verschillende groepen van commerciële petroleumkoolwaterstoffen met vergelijkbare normen kunnen op basis van de berekeningsresultaten onderscheiden worden. Een groep bestaande uit verschillende kerosines (JP-5, JP-7, JP-8), een groep welke verschillende diesels en ruwe olie omvat (diesel, fuel oil 2 en ruwe olie) en een groep bestaande uit JP-4 en motorolie. Dit kan eventueel aangewend worden om een vereenvoudiging door te voeren in plaats van voor elk commercieel product een bodemsaneringsnorm voor te stellen. De berekende bodemsaneringsnormen voor benzine en kerosine wijken relatief sterk af en zijn niet direct onder te brengen in één van deze drie groepen. De sterk afwijkende en hoge berekeningsresultaten voor kerosine zijn terug te voeren tot het feit dat deze kerosine enkel bestaat uit alifatische petroleumkoolwaterstoffen. De berekende bodemsaneringsnormen voor

benzine zijn eveneens streng omdat benzine voornamelijk TPH-blokken bevat waarvoor vrij strenge normen berekend werden.

Er zijn echter ook argumenten (onder andere vermoedelijk verschillende toxicologische werking van verschillende blokken in het bijzonder alifaten en aromaten) om additiviteit buiten beschouwing te laten. Indien men geen rekening houdt met additiviteit van de blokken, dan kan men een bodemsaneringsnorm berekenen op basis van de fractie, die de hoogste risico-index geeft. Hierbij wordt voor elk blok de risico-index berekend bij verschillende concentraties van het mengsel, tot voor het kritische blok een risico-index = 1 wordt bereikt. Onder kritisch blok wordt verstaan het blok dat bij een bepaalde bodemconcentratie de hoogste risico-index geeft. Ook hier geldt dus de formule:

$$RI_i = \frac{F_i (f_i * C_{total})}{TDI_i}$$

De resultaten van deze berekening zijn samengevat in onderstaande tabel.

Bestem- mingstype	benzine	diesel	fuel oil 2	kerosine	JP-4	JP-5	JP-7	JP-8	ruwe olie	motorolie
II	22*	114	94*	727	57*	158	157	140	58*	66*
III	80*	430	356	864	176	505	173	528	213	152
IV	341	1930	1599	> 10 ⁵	892	2667	2640	2371	910	1035
V	878	14472	10415	> 10 ⁵	3206	18820	13090	15819	4516	5132

* deze waarden dienen opgetrokken te worden tot 100 mg/kg ds omwille van de achtergrondwaarde

Tabel 53: Berekende bodemsaneringsnormen voor commerciële producten (mg/kg ds) berekend op basis van de bodemsaneringsnormen van de individuele TPH-blokken en samenstelling met verwaarlozing van additiviteit van effecten

Indien men additiviteit van effecten buiten beschouwing laat, bekomt men substantieel hogere bodemsaneringsnormen. De normen voor kerosine zoals afgeleid voor bestemmingstype IV en V zijn zodanig hoog dat deze dienen bijgesteld te worden. Ook de bodemsaneringsnormen voor sommige andere petroleumproducten (diesel, JP-5, JP-7 en JP-8) kunnen gevoelsmatig als onaanvaardbaar hoog overkomen zodat bijstelling overwogen kan worden. Vergelijkbare criteria zoals vermeld bij de bespreking van de bijstelling van de berekeningsresultaten voor de individuele blokken kunnen eventueel aangewend worden. Gelet op het feit dat niet alle blokken hetzelfde werkingsmechanisme vertonen wordt voorkeur gegeven aan de resultaten waarbij additiviteit niet beschouwd wordt.

Vergelijking van de berekeningsresultaten met de bodemsaneringsnormen van andere landen toont aan de hier berekende bodemsaneringsnormen van dezelfde orde zijn. Een uitvoerig overzicht van de bodemsaneringsnormen van de verschillende Staten van de Verenigde Staten is te vinden in een recente publicatie van P.T. Kostecki et al. (2001).

14.3 Grondwatersaneringnormen

14.3.1 Grondwatersaneringsnormen voor individuele TPH-blokken

In

Tabel 54 zijn de grondwatersaneringsnormen weergegeven. Deze zijn afgeleid op basis van de toxicologische referentiewaarden en bijgesteld op basis van de oplosbaarheid. Ze werden afgeleid conform de drinkwaterrichtlijnen van de WHO, waarbij verondersteld wordt dat een volwassene van 60 kg 2 liter per dag drinkt en men aaneemt dat 10 % van deze TDI mag ingevuld worden door consumptie van drinkwater. De voorgestelde normen impliceren dat men ervan uitgaat dat het grondwater moet voldoen aan drinkwaterkwaliteit.

Sommige berekende waarden van de individuele blokken zijn relatief laag en bedragen minder dan de aantoonbaarheidsgrens. Anderzijds dient het verschil tussen de achtergrondwaarde en de voorgestelde bodemsaneringsnorm voldoende groot te zijn aangezien anders sites mogelijk ten onrechte in het register van verontreinigde gronden terechtkomen. Om die reden dient de bodemsaneringsnorm minimaal vijf maal de detectielimiet te bedragen. Dit resulteert in een aangepaste waarden zoals aangegeven in

Tabel 54.

<i>Equivalent koolstofgetal EC</i>	<i>orale RfD (mg/kg d)</i>	<i>Drinkwaternor m berekend op basis van RfD (µg/l)</i>	<i>Oplosbaarheid (µg/l)</i>	<i>Bodemsaneringsnorm na bijstelling op basis van oplosbaarheid (µg/l)</i>
Alifaten				
<i>EC₅₋₆</i>	2,0	6000	36000	6000
<i>EC_{>6-8}</i>	2,0	6000	5400	5400
<i>EC_{>8-10}</i>	0,1	300	430	300
<i>EC_{>10-12}</i>	0,1	300	34	34
<i>EC_{>12-16}</i>	0,1	300	0,76	0,76*
<i>EC_{>16-21}</i>	2,0	6000	0,0025	0,0025*
Aromaten				
<i>EC_{>8-10}</i>	0,04	120	65000	120
<i>EC_{>10-12}</i>	0,04	120	25000	120
<i>EC_{>12-16}</i>	0,04	120	5800	120
<i>EC_{>16-21}</i>	0,03	90	650	90
<i>EC_{>21-35}</i>	0,03	90	6,6	6,6*

* deze resultaten dienen bijgesteld te worden op basis van de achtergrondwaarde. Dit resulteert dan voor deze blokken in volgende waarden:

alifatisch blok $EC_{>12-16} : 10 \mu\text{g/l}$

alifatisch blok	EC _{>16-21} : 10 µg/l
aromatisch blok	EC _{>21-35} : 20 µg/l

Tabel 54: Voorgestelde grondwatersaneringsnormen (µg/l) van de verschillende blokken (TPHCWG) op basis van toxicologische grenswaarden en oplosbaarheden

De componenten van individuele blokken zullen echter nooit alleen aangetroffen worden aangezien commerciële petroleumproducten componenten van verschillende blokken bevatten. Deze beïnvloeden elkaars oplosbaarheid waardoor hun oplosbaarheid in het bijzonder voor de zwaardere alifatische blokken en het zwaarste aromatisch blok vermoedelijk vele malen hoger is dan de oplosbaarheid voor de individuele blokken zoals aangegeven in

Tabel 54. Om die reden zou men kunnen overwegen de grondwatersaneringsnormen louter op toxicologische gronden af te leiden en niet te begrenzen op basis van de oplosbaarheden van de individuele blokken zoals vermeld in Tabel 54.

14.3.2 Grondwatersaneringsnormen voor volledige producten

Op analoge wijze als voor de bodemsaneringsnormen van de commerciële petroleumproducten kunnen de grondwatersaneringsnormen voor de commerciële petroleumproducten vastgelegd worden. Dezelfde opties als voor de bodemsaneringsnormen zullen uitgewerkt worden namelijk het al dan niet beschouwen van additiviteit. Daarbij worden volgende formules gebruikt:

$$RI_{\text{mengsel}}^{\text{grondwater}} = \sum RI_i = \sum \frac{C_i}{BSN_i} = \sum \frac{f_i * C_{\text{totaal}}}{BSN_i} \cong 1$$

$$\sum \frac{f_i}{BSN_i} = \frac{1}{C_{\text{totaal}}}$$

$$C_{\text{totaal}} = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{BSN_i}}$$

De resultaten met beschouwing van additiviteit zijn opgenomen in Tabel 55. Zowel de resultaten bekomen op basis van de drinkwaternorm welke afgeleid werd enkel en alleen op basis van de RfD-waarden uit

Tabel 54 als de resultaten waarbij deze toxicologische drinkwaternormen bijgesteld werden op basis van de oplosbaarheid uit

Tabel 54 zijn weergegeven in Tabel 55. Het merendeel van de berekende normen vertrekkende van de TPH-blok grondwatersaneringsnormen bijgesteld op basis van de oplosbaarheid zijn zeer streng en bedragen minder dan de achtergrondwaarden zodat verhoging noodzakelijk is aangezien de achtergrondwaarde voor volledige petroleumproducten 20 µg/l bedraagt. De

oorzaak van dit probleem is de relatief lage oplosbaarheid van voornamelijk de alifatische blokken, hetgeen zwaar doorweegt in de berekening van de productgrondwater-saneringsnormen. Indien de grondwatersaneringsnormen louter op toxicologische gronden afgeleid worden, zijn de berekeningsresultaten beduidend hoger dan 100 µg/l zoals blijkt uit Tabel 55.

<i>Petroleumproduct</i>	<i>Grondwatersaneringsnorm (µg/l) Rekening houdend met de oplosbaarheid</i>	<i>Grondwatersaneringsnorm (µg/l) Enkel op basis van toxicologische referentiewaarden</i>
<i>benzine</i>	464	484
<i>diesel</i>	0,01*	254
<i>fuel oil 2</i>	0,01*	274
<i>kerosine</i>	0,22*	1410
<i>JP-4</i>	31*	620
<i>JP-5</i>	1,55*	884
<i>JP-7</i>	2,94*	331
<i>JP-8</i>	1,89*	517
<i>ruwe olie</i>	587	1228
<i>motorolie</i>	0,09*	186

* deze waarden dienen opgetrokken te worden tot 100 µg/l omwille van de achtergrondwaarde

Tabel 55: Voorgestelde grondwatersaneringsnormen (µg/l) van de verschillende commerciële petroleumproducten op basis van toxicologische grenswaarden en oplosbaarheden met beschouwing van additiviteit

Indien men additiviteit niet beschouwt worden de resultaten zoals vermeld in Tabel 56 bekomen. Het al dan niet in rekening brengen van de oplosbaarheid resulteert opnieuw in relatief grote verschillen. In vergelijking met de resultaten onder aanname van additiviteit zijn de waarden in Tabel 56 beduidend hoger. Het buiten beschouwing laten van additiviteit bij de keuze van de bodemsaneringsnormen impliceert eveneens dat bij de keuze van de grondwatersaneringsnormen additiviteit buiten beschouwing gelaten wordt en vice versa, aangezien anders de consistentie verloren gaat.

<i>Petroleumproduct</i>	<i>Grondwatersaneringsnorm (µg/l) Rekening houdend met de oplosbaarheid</i>	<i>Grondwatersaneringsnorm (µg/l) Enkel op basis van toxicologische referentiewaarden</i>
<i>benzine</i>	871	871
<i>diesel</i>	0,01*	624
<i>fuel oil 2</i>	0,01*	872
<i>kerosine</i>	0,23*	3015
<i>JP-4</i>	34*	2277
<i>JP-5</i>	2,1*	1455
<i>JP-7</i>	3,1*	540
<i>JP-8</i>	2,5*	1293
<i>ruwe olie</i>	1000	2326
<i>motorolie</i>	0,09*	333

* deze waarden dienen opgetrokken te worden tot 100 µg/l omwille van de achtergrondwaarde

Tabel 56: Voorgestelde grondwatersaneringsnormen (µg/l) van de verschillende commerciële petroleumproducten op basis van toxicologische grenswaarden en oplosbaarheden waarbij additiviteit niet beschouwd wordt

Bij de berekeningen van de grondwatersaneringsnormen van de verschillende petroleumproducten dient men zich te realiseren dat de aanwezige componenten van een commercieel petroleumproduct elkaars oplosbaarheid beïnvloeden.

Het uitgangspunt in de normering is dat geen puur product mag optreden. Wanneer puur product optreedt, wordt de oplosbaarheid van een component in water gegeven door:

$$S_i^{bij\ puur\ product} = X_i * S_i^{water}$$

Hierbij is X_i gelijk aan de molfractie, of meer praktisch de massafractie, in de puur productfase. Men kan er gemakshalve vanuit gaan dat de puur productfase dezelfde samenstelling heeft als het product onder beschouwing. In dit geval is de maximale concentratie product in oplossing gelijk aan:

$$S_{product} = \sum S_i^{bij\ puur\ product}$$

De begrenzende oplosbaarheden die op deze manier berekend worden, corresponderen beter met de effectieve oplosbaarheden (http://www.epa.gov/ATHENS/learn2model/part-two/onsite/es_print.htm). In Tabel 57 wordt een overzicht gegeven van de oplosbaarheden van de verschillende commerciële minerale olieproducten. Indien in de literatuur geen data beschikbaar

zijn (kerosine, ruwe olie, motorolie) werd de effectieve oplosbaarheid berekend volgens de hoger vermelde formules. Op deze manier wordt bijvoorbeeld voor benzine een oplosbaarheid van 22800 µg/l berekend hetgeen beduidend lager is dan de data vermeld in IUCLID (2000) maar een veel betere weerspiegeling van de werkelijkheid is dan de oplosbaarheidsgrenzen gebruikt om de bodemsaneringsnormen voor volledige producten bij te stellen. Op basis van de informatie in Tabel 57 dient enkel de grondwatersaneringsnorm voor kerosine bijgesteld te worden tot 32 µg/l.

<i>Petroleumproduct</i>	<i>Oplosbaarheid (µg/l)</i>	<i>Bron</i>
<i>benzine</i>	30000-100000	IUCLID(2000)
<i>diesel</i>	< 20000	IUCLID(2000)
<i>fuel oil 2</i>	5000-25000	IUCLID(2000)-ATSDR(2000)
<i>kerosine</i>	32	schatting
<i>JP-4</i>	57000	ATSDR(2000)
<i>JP-5</i>	5000	ATSDR(2000)
<i>JP-7</i>	38400	ATSDR(2000)
<i>JP-8</i>	5000	ATSDR (2000)
<i>ruwe olie</i>	5368	schatting
<i>motorolie</i>	4901	schatting

Tabel 57: Oplosbaarheden (µg/l) van de verschillende commerciële petroleumproducten

15 ANALYSEMETHODEN

De term petroleumkoolwaterstoffen is in de literatuur meestal vaag gedefinieerd en kan gekwantificeerd worden aan de hand van diverse analytische methoden. Deze methoden zouden een schatting moeten leveren van de totale concentratie petroleumkoolwaterstoffen in een monster. Afhankelijk van de gebruikte analytische methode heeft de term 'petroleumkoolwaterstoffen' betrekking op de som van de concentraties van een beperkt aantal stoffen (bijvoorbeeld, benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen), groepen van stoffen (bijvoorbeeld alifaten) of het ganse gamma van petroleumkoolwaterstoffen van C₄ tot C₃₂ en petrogene zowel als biogene koolwaterstoffen.

Een uitgebreid overzicht van de verschillende analytische methoden kan gevonden worden in een uitgave van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 1, 'Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media (1998)'. Bijkomende inlichtingen kunnen gevonden worden op internet (<http://www.epa.gov/docs/ostwater/oilgreas.html>; <http://www.gradcorp.com/trends/8/newanal.htm>) en in documenten van het Washington State Department of Ecology (1997). Een gedetailleerde toelichting valt buiten de reikwijdte van dit rapport en is niet relevant in het kader van het opstellen van bodemsaneringsnormen. Verschillende methoden zijn in ontwikkeling of dringen door tot het gewone gebruik. Twee dergelijke methoden zijn deze van de TPHCWG welke ontwikkeld werd onder begeleiding van Shell. Een andere methode welke veelvuldig gebruikt wordt is deze van MADEP. In hetgeen volgt wordt een beknopte beschrijving gegeven van deze methoden en de door Vito voorgestelde analysemethode welke toelaat een risico-beoordeling uit te voeren conform de aanpak van de TPHCWG. Daarnaast wordt een summier beschrijving gegeven van de saneringsgerichte Nobis-analysemethode welke momenteel verder ontwikkeld wordt.

15.1 De TPHCWG-analysemethode

Deze analysemethode is ontwikkeld om petroleumkoolwaterstof blokken C₆ tot C₂₈₊ in bodem te analyseren opgesplitst in een aantal alifatische en aromatische blokken. De extractiemethode verschilt van andere analysemethoden doordat n-pentaan gebruikt wordt als extraheermiddel in plaats van methyleenchloride. Methyleenchloride laat in tegenstelling tot n-pentaan niet toe alifaten en aromaten te scheiden. Het volledige extract wordt gescheiden in alifaten en aromaten met behulp van een alumina- (methode SW-846 EPA methode 3611) en een silicagelkolom (methode SW-846 EPA methode 3630). De alifaten en aromaten worden afzonderlijk geanalyseerd door gaschromatografie (kookpuntkolom: niet polaire capillaire kolom) en gekwantificeerd door optellen van de signalen binnen de gedefinieerde blokken. GC-parameters staan toe metingen uit te voeren in het kookpuntgebied 65 °C - 450 °C.

Deze analytische methode exploiteert de relatie petroleumkoolwaterstoffen transporteigenschappen en het kookpunt van deze koolwaterstoffen. Op deze wijze kunnen de 13 blokken zoals gedefinieerd door de TPHCWG kwantitatief bepaald worden. Gekombineerd met toxicologische data kan dan een risico-beoordeling uitgevoerd worden.

De methode kan eveneens als een vingervorm gebruikt worden. Ervaren GC-operatoren kunnen op basis van het patroon de soort verontreiniging en de omvang van de verwerking inschatten.

15.2 De MADEP-analytische benadering

MADEP maakt gebruik van een EPH/VPH analytische procedure voor petroleumkoolwaterstofmengsels. Deze procedure bestaat uit twee stappen: kwantificering van de vluchtige koolwaterstoffen (VPH) en kwantificering van extraheerbare petroleumkoolwaterstoffen (EPH). De VPH-methode analyseert volgende stoffen: benzeen, toluen, ethylbenzeen, xylenen, naftaleen en MTBE, alkanen en cycloalkanen van de C₅₋₈ en C₉₋₁₂ blokken en aromaten en alkenen van de C₉₋₁₀ blokken. De EPH-methode kwantificeert volgende koolwaterstoffen: PAK, alkanen en cycloalkanen van de C₉₋₁₈ en C₁₉₋₃₆ blokken en aromaten en alkenen van de C₁₀₋₂₂ blokken.

De VPH-fractie omvat de analyse van watermonsters directe 'purge and trap' terwijl voor bodemstalen eerst een extractie met methanol uitgevoerd wordt gevolgd door 'purge en trap'. De VPH-methode maakt gebruik van een foto-ionisatiedetectie (PID) en een vlamionisatiedetectie (FID) in serie. GC/PID is aanbevolen voor scheiding en detectie van de door VPH te analyseren stoffen en het aromatische C₉₋₁₀ blok terwijl FID gebruikt wordt om de alifatische blokken C₅₋₈ en C₉₋₁₂. De EPH-methode gebruikt zowel voor de analyse van bodem als watermonsters methyleenchloride extractie gevolgd door Kuderna-Danish concentratie. Na solventuitwisseling met hexaan volgt scheiding in een aromatische en een alifatische fractie over een silicagelkolom met behulp van twee eluenten (hexaan gevolgd door methyleenchloride). Na concentrering volgt GC/FID analyse. Kwantitatieve bepaling wordt voor zowel VPH als EPH gedaan door vergelijking van de oppervlakte onder het chromatogram van de FID of PID respons met de overeenstemmende respons van een standaardmengsel dat de beschouwde koolwaterstoffen bevat. Combinatie met toxicologische en fysicochemische parameters laat nadien een risico-beoordeling toe.

15.3 Vito-methode

De voorgestelde analysemethode is gebaseerd op een publicatie van Z. Wang et al. (1999). Enkele modificaties werden aangebracht. In hetgeen volgt wordt een beknopte beschrijving gegeven van de voorgestelde analysemethode. Voor details wordt verwezen naar de discussies en rapporten binnen de afvalstoffenanalyse werkgroep van de OVAM.

In de eerste plaats wordt de totaalconcentratie aan minerale olie bepaald als indicator voor een algemene petroleumverontreiniging. Het betreft een gaschromatografische bepaling met vlamionisatiedetectie (GC-FID), die de vroegere IR methode vervangt. Op basis van het waargenomen chromatogram kan reeds een inschatting gemaakt worden van de aard en de grootte van de verontreiniging. De aanwezigheid van een vluchtige fractie (< decaan) dient op het verslag vermeld te worden, ook al gebeurt hiervoor geen kwantificatie.

Wordt op basis van de bovenstaande analyse een niet te verwaarlozen verontreiniging vastgesteld dan wordt overgegaan op een meer gedetailleerde analyse met gaschromatografie en massaspectrometrische detectie. De te volgen werkwijze is gebaseerd op de bepalingsmethoden voorgesteld binnen de MADEP. De MADEP-methode zal niet volledig gevolgd worden

In de eerste plaats wordt de vluchtige fractie geanalyseerd. De door MADEP voorgestelde methode voor bepaling van de vluchtige blokken zal niet volledig gevolgd worden omdat de techniek van dubbele detectie nogal omslachtig is, weinig laboratoria de vereiste detectoren bezitten, onmogelijk interferentievrij gewerkt kan worden met deze methode. Geopteerd wordt voor headspace bemonstering gekoppeld aan een gaschromatograaf met massaspectrometrische detectie (GC-MS) waarbij voor elke te bepalen alifatische of aromatische groep specifieke ionen geselecteerd worden. Voor een zo goed mogelijke kwantificatie worden meerdere kalibratieverbindingen per groep opgenomen en wordt gewerkt met isotoop gemerkte inwendige standaarden.

In de tweede plaats wordt de matig vluchtige koolwaterstoffen fractie (EPH) geanalyseerd. De ganse procedure voor de bepaling van de matig vluchtige koolwaterstoffen omvat een extractiestap, een aantal indampstappen, een fractionatiestap en twee analyses. Momenteel wordt nagegaan of de ganse procedure niet vereenvoudigd kan worden door gebruik te maken van massaspectrometrische detectie.

15.4 Nobis-methode

In het kader van het Nederlandse Nobis-onderzoeksprogramma (K.R. Weytingh et al., 1998) werd een methode voor oliekarakterisatie uitgewerkt. Deze methode beoogt bepaling van de saneerbaarheid van verontreiniging van petroleumkoolwaterstoffen aan de hand van bepaling van het aandeel vluchtige en wateroplosbare fracties en via de bepaling van mate van biologische afbreekbaarheid. Deze methodiek wordt momenteel verder ontwikkeld naar inschatting van mobiliteit en risico op effecten voor mens en milieu.

Bij elke olieverontreiniging is pure olie in de bodem aanwezig. Maatgevend voor de toepasbaarheid van saneringstechnieken en voor het inschatten van risico's is de samenstelling van deze olie. Welke componenten lossen op in water, welke componenten vervluchtigen, welke componenten zijn aëroob of anaëroob afbreekbaar, welke componenten zijn onmogelijk te verwijderen en welke componenten veroorzaken risico's?

Dergelijke oliekarakterisatie is in principe mogelijk voor alle olieverontreinigingen die als puur product voorkomen. Er is tenminste 400 gram van een matig tot sterk verontreinigd grondmonster met minimaal 1000 tot 2000 mg/kg ds minerale olie nodig.

Het grondmonster wordt voor analyse in twee gesplitst. Een deelmonster wordt gaschromatografisch onderzocht terwijl het andere deelmonster in evenwicht gebracht wordt met water waarna de waterfase volgens dezelfde methode onderzocht wordt. Vergelijking van beide resultaten levert informatie op over de wateroplosbaarheid van de verschillende componenten. De vluchtigheid van een component bij een bepaalde retentietijd is afgeleid van de standaardcomponent uit de literatuur. Uit de wateroplosbaarheid en de retentietijd van een component kan

afgeleid worden tot welke stofgroep een component behoort. Uit de literatuur is bekend of deze stofgroep biologisch afbreekbaar is. In een matrix wordt dan aangegeven welk deel van de verontreiniging goed, matig of slecht wateroplosbaar is en of vervluchtigd kan worden en welk deel potentieel biologisch afbreekbaar is. Dit dient voor de bepaling van de meest geschikte saneringsmethode en als input voor berekening van de saneringsduur, debieten en overeenstemmende concentraties (K.R. Weytingh et al., 1998).

16 REFERENCES

Air Force Center for Environmental Excellence (1994). Use of risk-based standards for cleanup of petroleum contaminated soil. NTIS. ADA324024.

Alaska Department of Environmental Conservation, Division of Spill Prevention and Response (2000). Guidance for Cleanup of Petroleum Contaminated Sites.

ASTM. Standard Guide for Risk-based corrective action applied at petroleum release sites. Designation: E 1739-95.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1998): Draft toxicological profile for total petroleum hydrocarbons. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta (Georgia), USA.

ATSDR (1997). MRL-values. <http://www.atsdr.cdc.gov>.

Bartholomae, P.G., Beuming, G., Borey, R.B., Bratteteig, J., Browning, R.J., Crawford, R.L., Debaty, J-M., Dunk, M., Fombarlet, C., Frieyro, O., Janssen, J.C., Molinari, M., Mugglestone, I., Pina, J., Walden, T. (1997). European oil industry guideline for risk-based assessment of contaminated sites. CONCAWE report no. 2/97.

British Columbia Environment Recommendations to B.C. Environment for Development of Remediation Criteria for Hydrocarbons in Soil and Groundwater. Volumes I and II. Victoria, B.C., Junie 1995.

Christensen, L.B., Larsen, T.H., (1993) 'Method for Determining the Age of Diesel Oil Spills in the Soil', Groundwater Monitoring&Remediation, vol. 13, nr. 4, p.142-149.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, December 2000). Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons (PHCs) in Soil: Scientific Rationale. Supporting Technical Document.

CONCAWE (1992a). Liquefied petroleum gas. Product Dossier No. 92/102, CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1992b). Gasolines. Product Dossier No. 92/103, CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1992c). Bitumen and bitumen derivatives. Product Dossier No. 92/104; CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1993). Petroleum coke. Product Dossier No. 93/105; CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1994). Kerosenes/jet fuels. Product Dossier No. 94/106; CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1995). Gas Oils (diesel fuels/heating oils). Product Dossier No. 95/107; CONCAWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1997). Lubricating oil basestocks. Product Dossier No. 97/108; ConcaWE, Brussels, Belgium.

CONCAWE (1998). Heavy fuel oils. Product Dossier No. 98/109; CONCAWE, Brussels, Belgium.

Edwards, D.A., Andriot, M.D., Amoruso, M.A., Tummey, A.C., Bevan, C.J., Tveit, A., Hayes, L.A., Youngren, S.H. & Nakles, D.V. (1996). Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). TPHCWH, Volume IV.

Evers, E., Dulfer, J., Schobben, H., Hattum, B., Scholten, M., Frintrop, P., Van Steenwijk, J., Van der Heijdt, L. (1997). Oil and oil constituents - an analysis of problems associated with oil in the aquatic environment. Rijksinstituut voor Kust en Zee / RIKZ. ISBN 90-369-3451-6.

Gilbert, C. & Calabrese, E. (1990). A critical evaluation of indicator compound methodologies for no. 2 fuel oil. In: petroleum contaminated soils volume 3 (Ed. Kostecki & Calabrese). Lewis Publishers.

Gustafson, J. (1999). Using TPH in Risk-based Corrective Action. EPA.

Grob, K., Vass, M., Biedermann, M., Neukom, H.-P. (2001). Contamination of animal feed and food from animal origin with mineral oil hydrocarbons. Food Additives and Contaminants, vol. 18, n^o 1, pp. 1 -10 .

Hartley, W. & Ohanian, E. (1990). A toxicological assessment of Unleaded Gasoline contamination of drinking water. In: Petroleum Contaminated Soil Vol. 3 (ed. Kostecki, P. & Calabrese, E.J.) - Lewis Publishers. Inc.

Health Effects Assessment Summary Tables (HEAST) (1995). USEPA, Office of Solid and Emergency Response, EPA/540/R-95/036. Washington, DC.

Heath, J., Koblis, K. & Sager, S. (1993). Review of chemical, physical, and toxicologic properties of components of Total Petroleum Hydrocarbons. Journal of Soil Contamination, 2(1): 1-25 (1993).

Hutcheson M., Pedersen D., Anastas D., Fitzgerald J. & Silverman, D. (1996). Beyond TPH. Health-based Evaluation of Petroleum Hydrocarbon Exposures. Regulatory Toxicology and Pharmacology 24, 85-101.

IARC (1999). IARC Monographs Database on Carcinogenic Risks to Humans. Summary Evaluations. Vol 73 (1999). <http://www.iarc.fr>.

Integrated Risk Information System (IRIS) (1996). USEPA, Office of Research and Development, Washington, DC.

IRIS (2000). Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris>.

IUCLID (2000). CD-ROM Public data on high volume chemicals, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau ISBN 92-828-8641-7, EUR 19559.

Kaplan I.R., Galperin, Y., Alimi H., Lee R., Lu, S. (1993) 'Patterns of Chemical Changes During Environmental Alteration of Hydrocarbon Fuels', Groundwater Monitoring&Remediation, vol. 16, nr. 4, p.113-124.

Katcharian, H. (1997). Risk-based corrective action (RBCA) at petroleum contaminated sites: the rationale for RBCA and natural attenuation. NTIS. ADA339431.

- King, D.J., Lyne, R.L., Girling, A., Peterson, D.R., Stephenson, R. & Short, D. (1996). Environmental risk assessment of petroleum substances: the hydrocarbon block method. CONCAWE report no. 96/52.
- Kostecki P.T., Calabrese E.J., Simmons K.(2001). Survey of States' 2000 Soils Cleanup Standards for Petroleum Contamination. *Soil & Sediment Contamination*, vol. 10, nr 2, p.117-196.
- Koblis, K., Day, C. & Heath, J. (1993). Impact of surrogate selection on risk assessment for total petroleum hydrocarbons. *Journal of Soil Contamination*, 2 (2): 125-136.
- Koops, W. (1985). *Handboek oliebestrijding op zee, kust en binnenwateren*. Staatsuitgeverij Nederland, Den Haag.
- Lijzen, J.P.A., Ekelenkamp A. (1995). Bronnen van diffuse bodembelasting, RIVM-rapport 950011007.
- Liptak, J. & Lombardo, G. (1996). The development of Chemical-specific, Risk-based soil cleanup guidelines results in timely and cost-effective remediation. *Journal of Soil Contamination*, 5(1): 83-94 (1996).
- Magee, B., Bradley, L., Butler, E., Karas, A. & Grabowski, J. (1993). In: *Hydrocarbon Contaminated Soils Volume III* (Ed. Calabrese & Kostecki). Lewis Publishers.
- Massachusetts Department of Environmental Protection (1994). Interim final petroleum report: development of health-based alternative to the total petroleum hydrocarbon (TPH) parameter.
- Massachusetts Department of Environmental protection (1997). Characterizing Risks posed by petroleum contaminated sites. Implementation of Madep VPH/EPH Approach.
- McKern, E., Youngren, S., Baker, S., Schroeder, J., Piccin, T., Weisman, W. & Long, C. (1995). Evaluation of the Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) Standard for JP-4 Jet Fuel. EA Engineering, Science and Technology. NTIS AL/OE-Ja-1994-0065.
- Michelsen T. & Boyce, C. (1993). Cleanup Standards for petroleum hydrocarbons. Part 1. Review of Methods and Recent Developments. *Journal of Soil Contamination*, 2(2): 109-124.
- Nijhof, A. & Theelen, R. (1995). Risicobeoordeling voor minerale olieverontreinigingen. *Bodem nummer 3 - augustus 1995*.
- Nouwen, J., Cornelis, C., Provoost, J., Schoeters G., Weltens, R., Patyn, J., 'Voorstel voor herziening van de bodemsaneringsnormen voor PAK', Vito-rapport 2001/IMS/R/026 (2001).
- OVAM (1996). Vlaams reglement betreffende de bodemsanering - VLAREBO (B.S. 27.03.1996). Publicatienummer D/1996/5024/5.
- Potter, T. & Simmons, K. (1998). Composition of petroleum mixtures. TPHCWG Volume 2.

Riser-Roberts E., (1998). Remediation of Petroleum Contaminated Soils. Biological Physical and Chemical Processes. Lewis Publishers London ISBN 0-87371-858-5.

Robb, Steve (1999). Calculation of TPH Human Health Direct Contact Cleanup Levels using default compositions. Washington Department of Ecology.

Staats, D.A. (1994). Development of a human health oral risk factor for long chain petroleum hydrocarbons. Staats Creative Sciences. Doc. AL/OE-TR-1995-0007. NTIS ADA308189.

Staats, DA, Mattie, DR & FISHER, JW (1997). Petroleum-related risk factors and soil screening levels. Human Ecol. Risk Assessm. 3: 659-681.

Tell, J.G., Gustafson, J. & Oream, F. (1996). Selection of Fate and Transport Fractions for TPH. TPHCWG volume 3.

Thomas, D. & Delfino, J. (1993). A gas chromatographic/chemical indicator approach to assessing ground water contamination by petroleum products. Fall 1991 GWMR.

TPHCWH (1997). Characterization of C6 tot C28 Petroleum Hydrocarbons in Soil.

TPHCWG (1998). Volume 1. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media (ed. W. Weisman)

USEPA (1987). The Risk Assessment Guidelines of 1986 (EPA600/08-87-045).

Trapp S., Köhler A., Larsen, L.C., Zambrano, K.C., Karlson U (2001). Phytotoxicity of Fresh and Weathered Diesel and Gasoline to Willow and Poplar Trees. J. Soils & Sediments 1(2) 71-76 (2001).

Veenendaal G., Verheyen L.A.H.M., Vonk M.W. (1985) Waterleidingen in vervuilde bodem. Keuringsinstituut voor waterleidingartikelen (KIWA), mededeling 87, Nieuwegein.

Van den Berg (1994). 'Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging - een kwalitatieve en kwantitatieve analyse leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden - beperkte herzien versie. RIVM rapport 725201006, Bilthoven, Nederland.

Van Ranst, E., Vanmechelen, L. (1994). Verwerking van bodemeigenschappen in de normering voor bodemsanering. RUG Vakgroep geologie en bodemkunde, Laboratorium voor Bodemkunde, Gent.

Veerkamp, W., ten Berge, W. (1994). The concepts of HESP – reference manual – Human exposure to soil pollutants version 2.10a. Shell Internationale Petroleummaatschappij, Den Haag, Nederland.

Vermeire, T. (1993). Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden - Addendum op rapportnr. 725201005. RIVM rapport nr. 715801001.

Vermeire, T., Van Apeldoorn, Me, De Fouw, JC & Janssen, PJCM (1991). Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van de C-(toetsings)waarden. RIVM rapport nr. 725211005.

Vlaamse Milieumaatschappij, 'Milieu- en natuurrapport Vlaanderen 1996, Wetenschappelijk Rapport, II.5 Bodem', Afdeling Meetnetten en Onderzoek (1996).

VMM, "Lozingen in de lucht 1997 - 1998", (1999).

VMM, "Luchtkwaliteit in het Vlaamse gewest 1998: I. Tekstgedeelte", (1999).

VMM, "Luchtkwaliteit in het Vlaamse gewest 1998: II. Bijlagen", (1999).

Vlaams Reglement (1995). Decreet van 22 februari 1995 betreffende de bodemsanering, wijziging dd. 26/05/1998, *Belgisch Staatsblad* 25/07/1998.

Vlaams Reglement (1996). Besluit van de Vlaamse Regering van 5 maart 1996 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering, *Belgisch Staatsblad* 27/03/1996.

Washington State Department of Ecology (1997). Interim interpretive and policy statement - Cleanup of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Ecology Publication No. ECY97-600.

K.R. Weytingh, G.H.M.J. van der Sterren, de Vries, 'Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbitie en drainage aan bestaande theorie Fase 2: Oliekarakterisatie', CUR/NOBIS, Gouda (1998).

Wang, Z., Fingas, M. Page, D., J. Chrom. A., 843, 369 (1999).

World Health Organization, 'Guidelines for drinking-water quality, Health criteria and other supporting information', Volume 2, Geneva, Second Edition 92-4-154480-5 (1996).

World Health Organization, 'Environmental Health Criteria 202 - Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbon', Geneva, ISBN: 92 4 157202 7 (1998).

World Health Organization, 'Guidelines for drinking-water quality, Health criteria and other supporting information', Addendum to Volume 2, Geneva, Second Edition (1998 b).

Bijlagen

BIJLAGE 1: Lijst van afkortingen en symbolen

Ai	Aanvaardbare blootstelling van component i
AKDEC	Alaska Department of Environmental Conservation
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	US Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BTEX	Benzeen, Tolueen, Ethylbenzeen, Xylenen
CAS	Chemical Abstracts (registry) System number
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CONCAWE	The oil companies' european organization for environment, health and safety
Dair	Diffusieconstante in lucht
Dw	Diffusieconstante in water
EC	Equivalent koolstofgetal
EDC	Ethyleendichloride
EDB	Ethyleendibromide
Ei	Blootstelling van component i
EPA	Environmental Protection Agency
GC	Gaschromatografie
GC/MS	Gaschromatografie/Massaspectrometrie
H	Henry-constante
HEAST	Health Effects Assessment Summary Tables (EPA)
Hi	Hazard Index
IR	Infrarood
IRIS	Integrated Risk Information System (EPA)
Koc	organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënt
Kow	octanol-water verdelingscoëfficiënt
LDPE	Lage Densiteit PolyEthyleen
LF	Uitloogfactor

LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
MADEP	Massachusetts Department of Environmental Protection
MEK	Methyl ethylketon
MIK	Methyl isobutyl keton
MTBE	Methyl tertiair-butyl ether
MW	Moleculair Gewicht
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration
OVAM	Openbare Afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse Gewest
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Productied No Effect Concentration
PVC	PolyVinylChloride
RBCA	Risk-based Corrective Action
RfC	Reference Concentration (inhalatie), term geïntroduceerd door USEPA in plaats van TCA
RfD	Reference Dose (oraal), term geïntroduceerd door USEPA in plaats van TDI
RIVM	Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu
S	Oplosbaarheid
SG	Soortelijk gewicht
TCA	Tolerable Concentration Air
TDI	Toelaatbare dagelijkse Inname
TEL	Tetraethyllood
TML	Tetramethyllood
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
TPHCWG	Total Petroleum Hydrocarbon Working Group
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VF	Vervluchtigingsfactor

VITO	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek
VLAREBO 27.03.1996)	Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (B.S.
VP	Dampdruk

BIJLAGE 2: Methode voor de bepaling van de ouderdom van dieselverontreinigingen in de bodem

In de bovengrond spelen zich verschillende processen af welke de samenstelling van petroleumproducten kunnen veranderen. De belangrijkste processen zijn verdamping, uitloging en microbiële afbraak. Verdamping resulteert in verlies van de meest vluchtige componenten. Uitloging resulteert in verlies van de relatief goed oplosbare componenten. Microbiële afbraak resulteert in transformatie van componenten met specifieke configuraties zoals onvertakte alkanen (L.B. Christensen en T.H. Larsen, 1993).

In sommige omgevingen hebben deze processen slechts een beperkte invloed op de samenstelling en blijven de petroleumkoolwaterstoffen grotendeels geconserveerd. In andere omgevingen beïnvloeden de processen sterk de samenstelling van de petroleumkoolwaterstoffen en worden ze volledig verwijderd in een kort tijdsbestek. Een voorbeeld van een omgeving waarin petroleumproducten goed bewaard blijven zijn ondergrondse opslagtanks. Verdamping is minimaal, er is geen uitloging en de verhoudingen water, zuurstof, nutriënten en vrije oliefase inhiberen microbiële.

In tegenstelling hiermee gebeurt afbraak vrij snel in de bovenste bodemlaag. In dit geval zijn de condities van die aard dat snelle veranderingen in de samenstelling bevorderd worden, waardoor in sommige gevallen de petroleumkoolwaterstoffen binnen enkele maanden volledig verwijderd zijn. Verdamping is immers snel dicht bij het bodemoppervlak en uitloging hangt af van de hoeveelheid neerslag. Het belangrijkste proces is echter microbiële afbraak, welke sterk is tengevolge van relatief hoge concentraties van zuurstof en nutriënten zeker in geval van landbouwbodems. De omgevingsfactoren in met petroleumkoolwaterstoffen verontreinigde bodem variëren van omstandigheden welke zowel overeenkomen met deze van een ondergrondse opslagtank als deze van een toplaag.

Het meeste onderzoek heeft zich tot nu toe geconcentreerd op verandering van petroleumkoolwaterstoffen onder omstandigheden welke microbiële afbraak bevoordelen. Deze condities worden aangetroffen in de bovenste bodemlaag, in de toplaag van een landbouwbodem, in de staart van een olieverontreiniging in de bodem en in de pluim van een olieverontreiniging welke opgeloste componenten bevat. In de kern van de olieverontreiniging is microbiële afbraak geïnhibeerd door factoren zoals lage concentraties aan nutriënten en zuurstof, hoge concentraties aan componenten welke toxisch kunnen worden voor micro-organismen en lage biobeschikbaarheid van de petroleumkool-waterstoffen. Niettegenstaande microbiële activiteit geïnhibeerd wordt in de kern van een olieverontreiniging resulteert een langdurig verblijf in de diepere bodemlaag in verandering van de samenstelling van diesel.

Schatting van de tijd dat petroleumkoolwaterstoffen in de diepere bodem aanwezig zijn, is mogelijk op basis van gaschromatogrammen. De graad van verandering in dieselverontreinigingen in de diepere bodemlagen kan bepaald worden aan de hand van vergelijking van de verhoudingen van componenten met verschillende fysische, chemische en biologische eigenschappen. Enkele van de meest gebruikte verhoudingen voor bepaling van de biodegradatie zijn n-C₁₇/pristaan, n-C₁₈/fytaan en pristaan/fytaan. Isoprenoïden zoals pristaan en fytaan zijn meer

resistent voor biodegradatie dan n-alkanen C₁₇ en C₁₈. Indien biodegradatie optreedt zullen de verhoudingen van de n-alkanen/isoprenoïden afnemen. Deze reductie van de verhoudingen kan gebruikt worden om de graad en snelheid van de verandering van diesel in de bodem te meten. Een lineaire relatie wordt bekomen op basis van de verhouding n-C₁₇/pristaan volgens:

$$T(\text{jaren}) = - 8,4 \text{ n-C}_{17}/\text{pristaan} + 19,8 \text{ met } R^2 = 0,89 \text{ en } \sigma = 2,1 \text{ jaar}$$

Met deze vergelijking is het mogelijk om de leeftijd van een diesilverontreiniging binnen een betrouwbaarheidsinterval van 95 % te bepalen voor diesilverontreinigingen met een leeftijd variërend van minder dan vijf jaar tot ongeveer twintig jaar (Het bereik van de vergelijking bedraagt 22 jaar rekening houdend met de onzekerheden). De afwijkingen voor de extreme waarden zijn iets groter (I.R. Kaplan et al., 1996).

Men dient zich te vergewissen dat de voormelde vergelijking geldt voor de leeftijd van een plotse verontreiniging. Meestal is de oorzaak een continue verontreiniging of een menging van verschillende verontreinigingen. In dit geval zal de verhouding n-C₁₇/pristaan leiden tot onderschatting van de leeftijd van de initiële verontreiniging. Een verse diesilverontreiniging zal doorgaans een oude diesilverontreiniging domineren aangezien de gedegradeerde verontreiniging aanwezig is in lagere concentraties. Dit impliceert dat de aanwezigheid van verse diesel niet noodzakelijk wijst op een recente verontreiniging. Gedegradeerde diesel wijst daarentegen wel in sterke mate op een oude verontreiniging.

Bij de bodemstaalname dienen volgende criteria in acht genomen te worden:

- de diesilverontreiniging dient meer dan 100 mg/kg ds te bedragen;
- bodemmonsters dienen op minstens 1 m beneden het maaiveld genomen te worden;
- bodemmonsters dienen genomen te worden in de onverzadigde zone onder een afgeschermd zone (bijvoorbeeld onder een verharding, stookolietank,..)

De eerste twee criteria verzekeren dat microbiële afbraak minimaal is. Het derde criterium beperkt uitloging.

De analyse dient informatie van individuele componenten te omvatten: C₁₇, C₁₈, pristaan, fytaan (L.B. Christensen en T.H. Larsen, 1993).

BIJLAGE 3: Overzicht van de gebruikte gegevens in de blootstellingsberekeningen

1 Alifaten EC₅₋₆

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	81	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	36	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	3,5463. 10 ⁴ (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	8,0388. 10 ⁴ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,52}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{2,90}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	4,0. 10 ⁻⁶ (hexaan)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	4,0. 10 ⁻⁹ (op basis van Dpe van hexaan)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	2,0	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	5,26 (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	1,84. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	6,0 (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	4,0. 10 ⁻⁷ (hexaan) type II 8,0. 10 ⁻⁷ (hexaan) type III, IV,V	VMM(1999)
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	

Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	1,1. 10^{-4} (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor hexaan) type II 2,2. 10^{-4} (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor hexaan) type III, IV, V	
------------------------	-----------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

2 Alifaten EC_{>6-8}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	100	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	5,4	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	6,383. 10 ³ (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,2180. 10 ⁵ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,60}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{3,60}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	4,0. 10 ⁻⁶ (heptaan)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	4,0. 10 ⁻⁹ (op basis van Dpe van heptaan)	R. Van den Berg et al. (1985)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	2,0	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	5,26 (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	1,84. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	5,4 (berekend op basis van de TDI, bijgesteld op basis van de oplosbaarheid)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	2,0. 10 ⁻⁷ (octaan) type II 4,0. 10 ⁻⁷ (octaan) type III, IV, V	VMM(1999)
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	5,5. 10 ⁻⁵ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor octaan) type II 1,1. 10 ⁻⁴ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor octaan) type III, IV, V	

3. Alifaten EC_{>8-10}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	130	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	4,3 · 10 ⁻¹	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	6,383 · 10 ² (20 °C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,94880 · 10 ⁵ (20 °C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,69}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{4,50}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	6,0 · 10 ⁻⁸ (nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Dpvc	m ² /d	6,0 · 10 ⁻¹¹ (op basis van Dpe van nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6 · 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6 · 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0 · 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0 · 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	1,0 · 10 ⁻¹	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	2,86 · 10 ⁻¹ (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	1,0 · 10 ⁻³	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	3,0 · 10 ⁻¹ (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	1,0 · 10 ⁻⁷ (nonaan) type II 3,3 · 10 ⁻⁷ (nonaan) type III 3,8 · 10 ⁻⁷ (nonaan) type IV, V	VMM(1999)
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	

Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	2,86. 10 ⁻⁵ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor nonaan) type II 9,43. 10 ⁻⁵ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor nonaan) type III 1,09. 10 ⁻⁴ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor nonaan) type IV, type V	
------------------------	-----------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

4 Alifaten EC_{>10-12}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	160	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	3,4. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	6,383. 10 ¹ (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	2,9232. 10 ⁵ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,76}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{5,40}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	6,0. 10 ⁻⁸ (nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Dpvc	m ² /d	6,0. 10 ⁻¹¹ (op basis van Dpe van nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDIoraal	mg/kg d	1,0. 10 ⁻¹	TPHCWG (1999)
TDIinhalatoir	mg/kg d	2,86. 10 ⁻¹ (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	1,0. 10 ⁻³	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	3,4. 10 ⁻² (berekend op basis van de TDI, bijgesteld op basis van de oplosbaarheid)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	0	

5 Alifaten EC_{>12-16}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	200	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	7,6. 10 ⁻⁴ 3,26. 10 ⁻²	TPHCWG (1999) colloïdvorming
dampdruk	Pa	4,86 (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,266721. 10 ⁶ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,85}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{6,70}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	6,0. 10 ⁻⁸ (nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Dpvc	m ² /d	6,0. 10 ⁻¹¹ (op basis van Dpe van nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	1,0. 10 ⁻¹	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	2,86. 10 ⁻¹ (berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	1,0. 10 ⁻³	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	7,6 . 10 ⁻⁴ (berekend op basis van de TDI, bijgesteld op basis van de oplosbaarheid)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	0	

6 Alifaten EC_{>16-21}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	270	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	2,5. 10 ⁻⁶ 4,4. 10 ⁻²	TPHCWG (1999) colloïdvorming
dampdruk	Pa	1,11. 10 ⁻¹ (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,1936409. 10 ⁷ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{5,97}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{8,80}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	6,0. 10 ⁻⁸ (nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Dpvc	m ² /d	6,0. 10 ⁻¹¹ (op basis van Dpe van nonaan)	G. Veenendaal et al. (1985)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDIoraal	mg/kg d	2,0	TPHCWG (1999)
TDIinhalatoir	mg/kg d	-	
TCL	g/m ³	-	
Limiet drinkwater	g/m ³	2,5. 10 ⁻⁶ (berekend op basis van de TDI, bijgesteld op basis van de oplosbaarheid)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	0	

7 Aromaten EC_{>8-10}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	120	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	65	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	6,38. 10 ² (20 °C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,169. 10 ³ (20 °C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,55}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{3,20}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	2,1. 10 ⁻⁶ (ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	2,1. 10 ⁻⁹ (op basis van Dpe van ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	4,0. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	5,71. 10 ⁻² (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	2,0. 10 ⁻⁴	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	1,20. 10 ⁻¹ (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	6,0. 10 ⁻⁷ (ethylbenzeen) type II 1,0. 10 ⁻⁶ (ethylbenzeen) type III, type IV, V	VMM(1999)
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	1,71. 10 ⁻⁴ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor ethylbenzeen) type II 2,86. 10 ⁻⁵ (berekend op basis van de achtergrondconcentratie voor ethylbenzeen) type III, type IV, type V	

8 Aromaten EC_{>10-12}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	130	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	25	TPHCWG (1999)
dampdruk	Pa	6,38. 10 ¹ (20 °C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	3,41. 10 ² (20 °C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,58}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{3,40}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	2,1. 10 ⁻⁶ (ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	2,1. 10 ⁻⁹ (op basis van Dpe van ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	4,0. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	5,71. 10 ⁻² (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	2,0. 10 ⁻⁴	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	1,20. 10 ⁻¹ (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	0	

9 Aromaten EC_{>12-16}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	150	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	5,8 28,8	TPHCWG (1999) colloïdvorming
dampdruk	Pa	4,86 (20 °C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,29 · 10 ² (20 °C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{5,61}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{3,70}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	2,1 · 10 ⁻⁶ (ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	2,1 · 10 ⁻⁹ (op basis van Dpe van ethylbenzeen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6 · 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6 · 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0 · 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0 · 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	4,0 · 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	5,71 · 10 ⁻² (Berekend op basis van de TCL)	
TCL	g/m ³	2,0 · 10 ⁻⁴	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	1,20 · 10 ⁻¹ (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	0	
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	0	

10 Aromaten EC_{>16-21}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	190	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	6,5 · 10 ⁻¹ 36,5	TPHCWG (1999) colloïdvorming
dampdruk	Pa	1,11 · 10 ⁻¹ (20 C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	3,16 · 10 ¹ (20 C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{5,66}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{4,2}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCFst	droge stof	-	
BCFwo	droge stof	-	
Dpe	m ² /d	2,0 · 10 ⁻⁷ (pyreen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Dpvc	m ² /d	2,0 · 10 ⁻¹⁰ (op basis van Dpe van pyreen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6 · 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6 · 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DARvolw	1/h	5,0 · 10 ⁻³	standaard
DARkind	1/h	1,0 · 10 ⁻²	standaard
TDloraal	mg/kg d	3,0 · 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
TDlinhalatoir	mg/kg d	-	
TCL	g/m ³	-	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	9,0 · 10 ⁻² (berekend op basis van de TDI)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	2,3 · 10 ⁻⁵	Vermeire (1993)
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	4,0 · 10 ⁻⁵	WHO (1998)

11 Aromaten EC_{>21-35}

Parameter	eenheid	waarde	bron
molmassa	g/mol	240	TPHCWG (1999)
oplosbaarheid	g/m ³	6,6. 10 ⁻³ 4,608. 10 ¹	TPHCWG (1999) colloïdvorming
dampdruk	Pa	4,458. 10 ⁻⁵ (20 °C)	TPHCWG (1999)
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	1,6321 (20 °C)	TPHCWG (1999)
Kow	g/g	10 ^{3,74}	RIVM (1999)
Koc	dm ³ /kg	10 ^{5,1}	TPHCWG (1999)
Kd	dm ³ /kg	-	
BCF _{st}	droge stof	-	
BCF _{wo}	droge stof	-	
D _{pe}	m ² /d	2,0. 10 ⁻⁷ (pyreen)	R. Van den Berg et al. (1994)
D _{pvc}	m ² /d	2,0. 10 ⁻¹⁰ (op basis van D _{pe} van pyreen)	R. Van den Berg et al. (1994)
Diffusiecoëfficiënt lucht	m ² /h	3,6. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
Diffusiecoëfficiënt water	m ² /h	3,6. 10 ⁻⁶	TPHCWG (1999)
facing (vee)	-	1	standaard
facinh (vee)	-	1	standaard
fexcr (vee)	-	0	standaard
DAR _{volw}	1/h	5,0. 10 ⁻³	standaard
DAR _{kind}	1/h	1,0. 10 ⁻²	standaard
TDI _{oraal}	mg/kg d	3,0. 10 ⁻²	TPHCWG (1999)
TDI _{inhalatoir}	mg/kg d	-	
TCL	g/m ³	-	TPHCWG (1999)
Limiet drinkwater	g/m ³	6,6. 10 ⁻³ (berekend op basis van de TDI, bijgesteld op basis van de oplosbaarheid)	
Limiet plant toxisch	mg/kg ds	-	
gewasnorm	mg/kg vs	-	
vleesnorm	mg/kg vs	-	
Achtergrond lucht	g/m ³	0	
Achtergrond voeding	mg/kg dag	2,3. 10 ⁻⁵	Vermeire (1993)
Achtergrond inhalatoir	mg/kg dag	4,0. 10 ⁻⁵	WHO (1998)