

Bepaling van het koolwaterstofgehalte in zeewater en sediment afkomstig van het Belgisch Kontinentaal Plat d.m.v. infrarood-spektrofotometrie

K. Vandamme

Ministerie van Landbouw
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Centrum voor Landbouwkundig Onderzoek - Gent
Rijksstation voor Zeevisserij
Ankerstraat, 1 B - 8400 Oostende

VLIZ (vzw)
VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE
FLANDERS MARINE INSTITUTE
Oostende - Belgium

De bepaling van koolwaterstoffen (KWS) d.m.v. infrarood-spektrofotometrie is een eenvoudige en vlotte methode die in de eerste fase, volgend op een olieramp, aangeraden kan worden om vlug informatie te bekomen over de verontreinigingsgraad van water en sediment.

Teneinde over referentiewaarden te kunnen beschikken, werd een oriënterende studie uitgevoerd over de actuele gehalten aan KWS in zeewater en sediment in het Belgisch Kontinentaal Plat. Het totaal gehalte aan KWS varieerde in het water van 0,08 tot 0,46 ppm en in het sediment van 3,9 tot 23,0 ppm. Zowel voor zeewater als voor sediment was het gehalte aan apolaire KWS lager dan de detectielimiet, d.i. 0,05 ppm voor zeewater en 1 ppm voor sediment. Dit wil niet zeggen dat er plaatselijk geen olievervuiling optreedt, maar de zelfreinigende capaciteit lijkt voldoende groot te zijn om een eventuele verontreiniging door petroleum of -derivaten te ondervangen.

1. Inleiding

Koolwaterstoffen (KWS) komen in het mariene milieu via een groot aantal bronnen. Enkele daarvan zijn b.v. het lozen van met olie gepollueerd industrieel afvalwater en de al-of-niet accidentele lozingen van tankers. Volgens Gunkel et al., (1980) komt van de huidige jaarlijkse ruwe olieproductie van 3×10^9 ton ongeveer 0,2 % of 6 miljoen ton in zee terecht.

Een belangrijke input is volgens Read en Blackman (1980) ook de atmosferische uitval via neerslag. Deze KWS komen in de atmosfeer door bv. een onvolledige verbranding van fossiele brandstof. Behalve de petroleum-KWS die door menselijke activiteiten in het mariene milieu komen zijn er ook KWS die langs natuurlijke weg in zeewater en sediment voorkomen. Deze worden geproduceerd door algen en in geringe mate ook door bacteriën (Bocard et al., 1977; Blumer et al., 1971 en Youngblood et al., 1971). Er zijn verschillende analysemethoden bruikbaar om KWS te bepalen. Hierna volgt een lijst van de meest gebruikte in rangorde van stijgende complexiteit (van analyse en apparatuur) en gevoeligheid :

- U.V.-spektrofotometrie (Levy, 1971)
- Infrarood (I.R.)-spektrofotometrie (Carlberg et al., 1972 en Whittle et al., 1980)
- U.V.-fluorescentie spektrofotometrie

(Keizer et al., 1973)

- Gaschromatografie met gepakte of kapillaire kolom (Mackie et al., 1974)
- Vloeistofchromatografie (Organ et al., 1979)

— Gaschromatografie gekoppeld aan massaspektrometrie (Warner, 1976).

In het geval zich een olieramp zou voordoen is het van belang over een snelle en relatief eenvoudige methode te beschikken om de olieverspreiding te volgen en dit zowel in de waterkolom, als in het sediment. De bepaling d.m.v. infrarood-spektrofotometrie lijkt daarvoor geschikt. Teneinde de methode te testen werd zeewater en sediment van het Belgisch Kontinentaal Plat geanalyseerd. Deze gegevens zijn tevens bruikbaar als referentie om de impact van een eventuele olieramp te bepalen.

In het kader van het nationaal onderzoeksprogramma "Verontreiniging van het Belgisch waterwegennet en de kustzone" werd reeds enige aandacht besteed aan het oliegehalte van het sediment in de directe nabijheid van de kustlijn (Nihou et al., 1976). Voor het grootste gedeelte van het Belgisch Kontinentaal Plat is er echter weinig informatie beschikbaar over de KWS-gehalten in water en sediment.

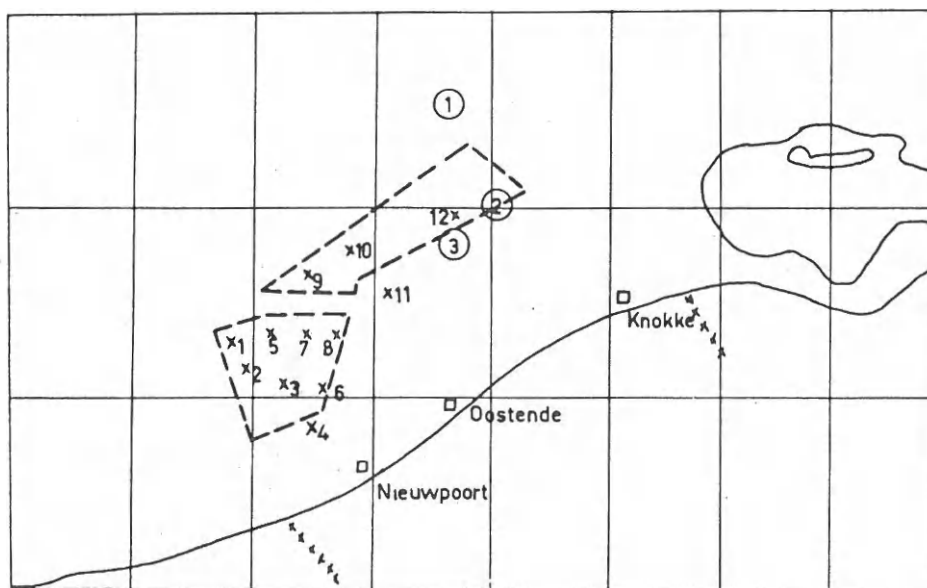
2. Materiaal en methoden

In het kader van het monitoringsprogramma van het Rijksstation voor Zeevisserij

worden de dumpingsplaatsen voor industriële afval en de zandwinningsplaatsen bestudeerd om de gevolgen van dumping en winning voor het mariene milieu te bepalen. In een belangrijk deel van de daartoe gebruikte bemonsteringspunten werden in de loop van de eerste helft van 1981 water- en sedimentmonsters genomen voor de bepaling van KWS. Drie kustplaatsen (Knokke, Oostende en Nieuwpoort), drie dumpingszones voor industriële afval en twaalf punten in de twee zandwinningsgebieden werden tweemaal bemonsterd. In figuur 1 zijn deze bemonsteringspunten

ten gelokaliseerd. De kustplaatsen werden een viertal km buiten de kust bemonsterd. Watermonsters werden genomen aan het wateroppervlak en bewaard in een koelkast. Sedimentmonsters werden genomen door middel van een Van Veen grieper. De monsters werden bewaard door invriezen. De KWS-bepaling is gebaseerd op de methode van Carlberg en Skarstedt (1972). Kort samengevat bestaat de methode voor watermonsters erin 2 l watermonster aan te zuren tot een $\text{pH} < 3$ en te extraheren met 25 ml koolstoftetrachloride. Door meting van dit extract met een I.R.-spektrofotometer

Figuur 1 Lokalisatie van de bemonsteringspunten



○ dumpingszones voor industriële afval

▭ zandwinningsgebieden

x bemonsteringspunten in zandwinningsgebieden

□ bemonsteringspunten voor kustplaatsen

wordt het totaal gehalte aan KWS bepaald. Door kolomchromatografie over een polaire kolom (kolom gevuld met aluminiumoxide) worden de polaire KWS verwijderd. Het eluaat wordt terug genomen met een I.R.-spektrofotometrie om het gehalte aan apolaire KWS te kennen. Sedimentmonsters werden analoog geanalyseerd. Er werd gestart met 100 g voorafgedroogd sediment, dat geëxtraheerd werd met 25 ml koolstof-tetrachloride na toevoegen van 400 ml water en aanzuren tot een pH < 3. Het extrakt werd door I.R.-spektrofotometrie geanalyseerd voor en na kolomchromatografie.

Belangrijk hierbij is dat als referentieolie een standaardmengsel gebruikt werd bestaande uit 37,5 % n-hexadecaan, 37,5 % isoocetaan en 25 % benzeen (Carlborg en Skarstedt, 1977). De kalibratie gebeurt het best t.o.v. dezelfde olie die als pollutant voorkomt. Dit is uitvoerbaar als er slechts 1 type olie belangrijk is, bv. in een bepaald oliewinningsgebied, maar gezien het groot aantal olietypes en ook wegens de chemische veranderingen die een olie bij afbraak ondergaat, waardoor het I.R. spectrum verandert, werd voor een standaardmengsel geopteerd. De metingen werden uitgevoerd bij 2930 cm⁻¹ (adsorptie wegens de gestrekte trilling van de C-H binding) met een I.R.-spektrofotometer Perkin-Elmer nr. 297 in Vitreosil kuvetten van 4 cm lengte.

3. Resultaten en bespreking

De resultaten van de studie zijn samengevat in tabel 1. De vermelde waarden zijn steeds gemiddelden van twee bepalingen.

Het totaal gehalte aan KWS varieert in het zeewater van 0,08 tot 0,46 ppm en in het sediment van 3,9 tot 23,0 ppm. In deze gehalten zijn behalve eventuele apolaire petroleum KWS ook apolaire biogene KWS en meer polaire organische stoffen begrepen zoals vetzuren en detergents, zodat zij als een maat voor de vervuilingsgraad kunnen worden beschouwd.

De polaire verbindingen worden door kolomchromatografie verwijderd waarna enkel nog apolaire KWS in het extrakt overblijven. De I.R.-methode is echter niet in staat een onderscheid te maken tussen de apolaire petroleum- en de apo-

laire biogene KWS. De gehalten aan apolaire KWS zijn zowel voor het zeewater als voor het sediment lager dan de detectielimiet d.i. 0,05 ppm voor water en 1 ppm voor sediment. Dit wil niet zeggen dat er geen oliepollutie optreedt, maar de zelfreinigende werking (physico-chemische processen en biodegradatie) is ruimschoots voldoende om plaatselijke oliebevuilding te ondervangen. Hierbij moet er wel op gewezen worden dat de infrarood analysetechniek minder gevoelig is dan andere technieken, zoals bv. kapillaire gaschromatografie, zodat de niet-detecteerbaarheid van petroleum-koolwaterstoffen met de infrarood-methode niet uitsluit dat er toch sporen aanwezig zijn, maar dan in dusdanig lage gehalten dat zij het mariene milieu niet schaden.

Andere onderzoekers die de infrarood techniek gebruikten voor het opsporen van KWS in zeewater vonden soms wel waarden boven de detectielimiet. Carlberg (1977) detecteerde in 14 % van de watermonsters in de Baltische Zee apolaire KWS-gehalten van 0,05 tot 0,10 ppm en in 2 % van de monsters zelfs gehalten van 0,10 tot 0,60 ppm. Elliot et al. (1973) vonden voor de Atlantische kustwateren van de USA dat 13 % van de monsters meer dan 0,05 ppm apolaire KWS bevatten.

De gehalten aan totale KWS in zeewater zijn het hoogst in het kustgebied, hetgeen misschien te wijten is aan de hogere vervuilingsgraad wegens de lozingen van de kustplaatsen.

Er is geen verband tussen de gehalten aan totale KWS in zeewater en in het sediment; de correlatiecoëfficiënt bedraagt slechts 0,26. Dit wijst erop dat de gehalten in de waterkolom onafhankelijk zijn van de gehalten op de bodem. Normaal zou er hiervoor een goede correlatie verwacht worden. De reden waarom dit niet zo is, moet waarschijnlijk liggen in het feit dat de meeste bemonsteringsplaatsen geen accumulatiezones zijn. Meestal is het sediment zandig hetgeen erop wijst dat het fijn, slibberig materiaal uitgespoeld wordt. Het is voornamelijk dit fijn materiaal dat dank zij zijn groot specifiek oppervlak een hoge adsorptiecapaciteit heeft voor pollutanten. Dit wordt bevestigd door het verband dat lijkt te

Tabel 1 KWS in zeewater en sediment in het Belgisch deel van het kontinentaal plat

Bemonsteringsplaats		Zeewater	Sediment			
		Totale KWS	Apolaire KWS	Totale KWS	Apolaire KWS	Type sediment
Knokke Oostende Nieuwpoort		0,46 ppm	<0,050 ppm	12,4 ppm	<1 ppm	fijn zand + slib
		0,38 ppm	"	10,6 ppm	"	fijn zand + slib
		0,34 ppm	"	16,0 ppm	"	fijn zand + slib
D.P. 1 D.P. 2 D.P. 3		0,20 ppm	"	6,8 ppm	"	zand + schelpen
		0,12 ppm	"	12,9 ppm	"	zand + slib + schelpen
		0,17 ppm	"	11,6 ppm	"	fijn zand + slib
Z.W. 1 Z.W. 2 Z.W. 3 Z.W. 4 Z.W. 5 Z.W. 6 Z.W. 7 Z.W. 8 Z.W. 9 Z.W. 10 Z.W. 11 Z.W. 12		0,17 ppm	"	6,2 ppm	"	zand
		0,27 ppm	"	4,4 ppm	"	zand
		0,29 ppm	"	7,2 ppm	"	zand
		0,09 ppm	"	5,4 ppm	"	zand
		0,19 ppm	"	3,9 ppm	"	zand
		0,24 ppm	"	5,8 ppm	"	zand
		0,19 ppm	"	6,0 ppm	"	zand
		0,21 ppm	"	23,0 ppm	"	fijn zand + slib
		0,08 ppm	"	10,2 ppm	"	zand + kiezel + slib
		0,20 ppm	"	5,4 ppm	"	zand + schelpen
		0,10 ppm	"	4,5 ppm	"	zand + schelpen
		0,26 ppm	"	7,4 ppm	"	zand

D.P. = dunningsplaats

Z.W. = zandwinningsplaats

bestaan tussen het type sediment en het gehalte aan totale KWS. Sedimenten met slib bevatten inderdaad aanzienlijk hogere gehalten dan de zanderige sedimenten (tabel 1).

Besluit

In de eerste fase, volgend op een olieramp, moet er een snelle en eenvoudige methode ter beschikking staan om vlug de pollutiegraad van het mariene milieu en de geografische verspreiding van de verontreiniging te kunnen vaststellen. De KWS-bepaling d.m.v. een infrarood-spektrofotometer lijkt daartoe geschikt. De methode werd toegepast voor water- en sedimentmonsters in het Belgisch Kontinentaal Plat.

Het totaal gehalte aan KWS (waarin ook meer polaire organische stoffen begrepen zijn) varieerde in het zeewater van 0,08 tot 0,46 ppm en in het sediment van 3,9 tot 23,0 ppm. Er bleek geen verband te bestaan tussen de gehalten in het water en het sediment maar wel tussen de aard van het sediment en het gehalte in het sediment : slibbig sediment bevatte meer KWS dan zandig sediment.

Met behulp van een infrarood-spektrofotometer konden noch in het zeewater noch in het sediment apolaire koolwaterstoffen (petroleum) gedetecteerd worden. Dit wijst erop dat het Belgisch Kontinentaal Plat voorlopig gespaard blijft van een significante oliepollutie. Het is echter van belang dit onderzoek periodisch te herhalen om een eventuele verhoging van de pollutiegraad vast te kunnen stellen.

Bibliografie

BOCARD C., GATELLIER C., PETROFF N., RENAULT P. and ROUSSEL J. 1977. Biogenic hydrocarbons and petroleum fractions. *Rapp. P.-V. Réun. Cons. int. Explor. Mer*, **171**, 91-93.

BLUMER M., GUILLARD R. and CHASE T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**, 183-189.

CARLBERG S. and SKARSTEDT C. 1972. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in seawater. *J. Cons. int. Explor. Mer*, **34**, 506-515.

CARLBERG S. 1977. A five year study of the occurrence of non-polar hydrocarbons (oil) in Baltic waters. *Rapp. P.-V. Réun. Cons. int. Explor. Mer* **171**, 66-68.

ELLIOT J., BROWN R. and SEARL T. 1973. An infrared Spectrophotometric method for the measurement of hydrocarbons in Ocean water. *Proceedings of the Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills, March 1973* - Washington D.C.

GUNKEL W. and GASSMANN G. 1980. Oil, oil dispersants and related substances in the marine environment. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* **33**, 164-181.

KEIZER P. and GORDON D. 1973. Detection of trace amounts of oil in seawater by Fluorescence Spectroscopy. *J. Fish. Res. Board Can.* **30**, 1039-1046.

LEVY E. 1971. The presence of petroleum residues off the east coast of Nova Scotia, in the Gulf of St. Lawrence and the St. Lawrence River. *Water Research* **5**, 723-733.

NIHOUL J. en BOELEN C. 1976. Projekt Zee-eindverslag. Verontreiniging van het Belgisch waterwegennet en de kustzone. Nationaal onderzoeks- en ontwikkelingsprogramma. Diensten van de eerste minister. Programmatie van het wetenschapsbeleid. Boekdeel 11C.

MACKIE P., WHITTLE K. and HARDY R. 1974. Hydrocarbons in the Marine Environment. Coastal Marine Science 2, 359-374.

OGAN K., KATZ E. and SLAVIN W. 1979. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by reversed - phase liquid chromatography. Analytical Chemistry 51, 1315-1320.

READ A. and BLACKMAN R. 1980. Oily water discharges from offshore North Sea installations : a perspective. Mar. Pollut. Bull. 11, 44-47.

WARNER J. 1976. Determination of aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine organisms. Analytical Chemistry 48, 578-583.

WHITTLE P., Mc GRUM W. and HORNE M. 1980. Infrared determination of petroleum oil : new approaches to the calculation. Analyst 105, 679-684.

YOUNGBLOOD W., BLUMER M., GUILLARD R. and FIORE F. 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. Marine Biology 8, 190-201.

Summary

The determination of hydrocarbons by infrared spectrophotometry is a smooth method to obtain quick information about the degree of pollution of sea-water and sediment immediately following an oil spill. A base-line study was carried out to measure the actual hydrocarbon levels in sea-water and sediment of the Belgian Continental Shelf. The range of the total hydrocarbon concentration in water was 0.08 to 0.46 ppm and in sediment 3.9 to 23.0 ppm. The non polar hydrocarbon level was in water as well as in sediment below the detection limit (0.05 ppm for water and 1 ppm for sediment). This does not exclude the occurrence of local oil spills but the self-cleaning capacity of the sea seems for the time being to be sufficient to eliminate hydrocarbon pollution.

