

NN31545.0625

TA 625

15 juni 1971

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

INVLOED VAN STIKSTOF EN FOSFOR OP EUTROFLERING
VAN OPPERVLAKTEWATER EN HUN ANALYSE

ir W.P. Stakman

EXEMPLAAR
OP 15 JUNI 1971

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemid-
delen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut
in aanmerking



0000 0672 6638

178762

I N H O U D

	Blz.
I. INVLOED VAN STIKSTOF EN FOSFOR OP EUTROFIERING VAN OPPERVLAKTEWATER	1
1. Inleiding	1
2. Het aandeel van de landbouw in de eutrofiëring	3
3. Toelaatbare gehalten aan stikstof en fosfor	5
4. Invloed van de temperatuur op de eutrofiëring	8
5. Bestrijding van de eutrofiëring	8
6. Nabeschuwing	10
II. ANALYSE VAN STIKSTOF EN FOSFOR IN WATER	11
1. Inleiding	11
2. Ammoniak-stikstof	12
3. Nitraat-stikstof	13
4. Nitriet-stikstof	13
5. Organische stikstof	14
6. Fosfaat	14
7. Nabeschuwing	15
LITERATUUR	18

INVLOED VAN STIKSTOF EN FOSFOR OP EUTROFIERING VAN OPPERVLAKTEWATER EN HUN ANALYSE

Eutrofiëring is een vorm van waterverontreiniging die de laatste jaren steeds meer naar voren treedt en aanleiding heeft gegeven tot vele, vaak alarmerende publikaties. Uit een aantal hierin vermelde gegevens is een kort overzicht samengesteld dat het eerste gedeelte van deze nota vormt, waarin hoofdzakelijk de invloed van stikstof en fosfor op de eutrofiëring en het aandeel van de landbouw daarin wordt behandeld. Het tweede gedeelte van deze nota heeft betrekking op de methoden die in het laboratorium worden toegepast ter bepaling van deze beide stoffen.

I. INVLOED VAN STIKSTOF EN FOSFOR OP EUTROFIERING VAN OPPERVLAKTEWATER

1. I n l e i d i n g

Onder eutrofiëring van een bodem of water wordt verstaan een sterke opeenhoping van voedingsstoffen in het milieu die door de daarin levende planten en dieren kunnen worden opgenomen, zoals kalk, fosfaten en stikstof.

Kenmerkend voor een eutroof milieu zijn de grote stofproductie en een hoog niveau van de energiekringloop.

De grote toevoer van nutriënten - vooral van stikstof en fosfor - aan het Nederlandse oppervlaktewater leidt ertoe dat de groei van algen onrustbarend toeneemt. Aangezien de fotosynthese (opname van CO_2 en produktie van O_2 onder vorming van koolhydraten die met behulp van N en P worden omgevormd tot onder andere eiwitten) vooral beïnvloed wordt door de lichtintensiteit en bij geen of weinig licht de ademhaling (O_2 -opname, CO_2 -produktie) overheersend wordt, zal door een grotere phytoplanktonproduktie de fotosynthese slechts plaatsvinden in steeds

minder diepe oppervlaktelagen en kan tenslotte een anaeroob milieu ontstaan ('zelf-schaduw' effect, GOLTERMAN, 1970).

Zowel voor de drinkwatervoorziening (spaarbekkens) als voor recreatiedoeleinden is een verdere eutrofiëring van de vooral in dichtbevolkte streken van Europa en de Verenigde Staten van Amerika toch al voedselrijke wateren uiterst ongewenst.

Voor een als waterrijk bekend staand land als Nederland is dit des te meer van belang, omdat deze waterrijkdom wel opgaat qua oppervlakte doch niet qua inhoud (GOLTERMAN, 1970). Deze inhoud bedraagt slechts 5 km^3 wat ongeveer $1/5$ van de inhoud van het Comomeer en maar $1/5000$ van de inhoud van 6 grote Amerikaanse meren bedraagt.

Als prognose voor het waterverbruik van bevolking + industrie (dus zonder landbouw- en recreatiebehoeften) in het jaar 2000 wordt al 5 km^3 opgegeven (GOLTERMAN, 1970) zodat uitgebreid onderzoek naar de staat van eutrofiëring en de mogelijke bestrijding daarvan aan de hand van stringente normen een noodzakelijke eis is.

Vooraf met het oog op de waterkwaliteit in de voor Nederland onontbeerlijke drinkwaterspaarbekkens is het verontrustend dat het fosfaat (PO_4)-gehalte in de Rijn steeds toeneemt zoals in de laatste jaren gemeten gehalten te Lobith laten zien (BIEMOND, 1970):

vroeger: ca. 0,100 mg/l

1959 : 0,260 mg/l

1961 : 0,330 mg/l

1963 : 0,460 mg/l

1965 : 0,490 mg/l

1967 : 0,590 mg/l; Maas te Keizersveer 0,39 mg/l.

De invloed van de IJssel als Rijnzigtak op het P-totaal gehalte van het IJsselmeer werd door Golterman in 1967-1968 aangetoond:

IJsselmeer-noord 0,01 mg/l

-midden 0,0135 mg/l

-zuid 0,02 mg/l

Dat de belangstelling voor dit vraagstuk internationaal is moge blijken uit een door de O.E.C.D. (Organization for Economical Coordination and Development) in 1968 uitgebracht rapport, waarvan enige belangrijke punten worden besproken door LEENTVAAR (1970):

In dit rapport worden de volgende factoren genoemd, die de voedselrijkdom in water beïnvloeden:

1. A a r d v a n d e b o d e m. Een kalkbodem levert meer electrolyten dan een granietbodem.
2. B o d e m z o u t e n. De oplosbaarheid van fosfaat is afhankelijk van de pH.
3. B e m e s t i n g (stalmest en kunstmest). De veestapel in Europa produceert 8 x zoveel stikstof en 11 x zoveel fosfaat in mest en urine als de bevolking. Het rapport concludeert dat in midden-Europa en de U.S.A. het verlies aan voedingsstoffen van bouwlanden of wel de belasting van het water met kunstmeststoffen afkomstig van bouwlanden evenredig is met de bevolkingsdichtheid.

Het transport van vooral P en N door afspoeling en na infiltratie in de grond naar oppervlaktewater wordt een diffuse toevoeging genoemd in tegenstelling tot een puntlozing (uitstroming beken,emaal, riool etc.).

Diffuse belasting met voedingsstoffen zou in vele streken van dezelfde grootte-orde zijn als de puntbron-belasting. In Europa is de N-belasting van het water voor meer dan 50 % afkomstig van diffuse bronnen, P zou grotendeels via puntlozingen in het water komen.

2. H e t a a n d e e l v a n d e l a n d b o u w i n d e e u t r o f i ë r i n g

Omtrent de invloed van de meststoffen op de eutrofiëring van oppervlaktewateren, speciaal ten aanzien van de elementen P (fosfor) en N (stikstof) zijn de meningen niet gelijklopend.

Zo vermeldt JANSEN (1969) dat de rijkdom van N en P in de Maas het gevolg is van de normale lozingen van afvalwater in woon- en industriegebieden met ca. 1½ miljoen inwoners.

De invloed van deze elementen als gevolg van het gebruik van meststoffen kan worden verwaarloosd omdat ze met het drainagewater hoofdzakelijk in de nattere jaargetijden tot afvoer komen. Volgens BIEMOND (1970) zal de fosfaateutrofiëring voornamelijk ontstaan door stedelijk afvalwater (o.a. detergents) en wellicht ook door uitloging van kunstmest.

Tijdens een studiebijeenkomst te Wageningen gewijd aan 'Milieuvuiling en Milieubeheer' werd door KUENEN (1970) naast het rijk aan anorganische zouten zijnde gezuiverde rioolwater ook de afwatering van

landbouwgronden, die vooral in Nederland, zeer rijk aan anorganische zouten is, als bron van kwantitatief grote betekenis voor de eutrofiëring genoemd. Ook FOHR (1970) vermeldde op dezelfde bijeenkomst dat het gebruik van kunstmeststoffen niet alleen leidt tot de afvoer van eutrofiërende stikstof- en fosforverbindingen met het drainwater, maar ook bij de industriële bereiding van die kunstmeststoffen min of meer giftige of anderszins schadelijke afvalstoffen worden afgestoten. Door SLUYSMANS en COLENBRANDER (1970) wordt het expliciet verantwoordelijk stellen van kunstmest voor de fosfor- en stikstofophoping in water en het toekennen van dezelfde orde grootte aan de kunstmesteffect als aan het effect van andere vervuilingbronnen bestreden. Het gemiddelde P_2O_5 -gebruik was in 1969 48 kg/ha tegen 45 kg/ha in 1930 (zie ook ALGRA, 1970). Bij de huidige bevolkingsdichtheid in Nederland komt ca. 90 % van het fosfaat in het oppervlaktewater uit het rioolwater.

Dit weerspreekt ook het door GOLTERMAN (1970) genoemde grotere fosfaatgebruik in de landbouw dat, naast de bevolkingsexplosie en de meerdere fosfaataanwending in de conserven- en wasmiddelenindustrie, oorzaak zou zijn van het pas na de oorlog ingezette proces van fosfaat-eutrofiëring.

Wel zijn de stikstofmestgiften sterk toegenomen: voor bouwland van 20 kg/ha (1930) tot 150 kg/ha (1967) en voor grasland van 50 kg/ha (1930) tot 180 kg/ha (1968). Uit onderzoek van COLENBRANDER (1969) is echter gebleken dat van de laatstgenoemde 180 kg/ha slechts 9 kg/ha via de drainbuizen wordt afgevoerd mits de stikstof in voorjaar en zomer wordt toegediend. Deze hoeveelheid is aanzienlijk minder dan hetgeen op veel lichter bemest bouwland kan uitspoelen.

Bij een bouwland-zandgrond met 2 % humus spoelt zonder N-bemesting 60 kg N/ha uit, waaraan nog 20 kg N/ha wordt toegevoegd bij een kunstmestgift van 100 kg N/ha.

Een kleigrond (40 % afslibbaar) vertoont zonder kunstmestgift slechts een uitspoeling van 5 kg N/ha, waaraan door een meststofgift van 100 kg N/ha weinig of niets wordt toegevoegd. Door mineralisatie van de stikstof draagt voornamelijk een lichte grond als zodanig bij tot de eutrofiëring. De met een bemesting toegediende stikstof vertoont ook alleen bij lichtere gronden een voedselverrijkende werking. De stijging van de bemesting op bouwland met 20 kg over de laatste 20 jaar draagt voor de lichte gronden ca. 8 kg N/ha aan de eutrofiëring bij,

wat gezien de reeds voordien aanwezige stikstofhoeveelheid in het water van geringe invloed is.

Algemeen kan aangenomen worden dat 40 % van de N uit de grond komt, welk percentage niet door kunstmest hoeft te worden veroorzaakt, en 60 % uit andere bronnen.

De suggestie om minder oplosbare kunstmeststoffen te gebruiken die pas na langere tijd vrijkomen lijkt weinig zin te hebben, aangezien door de huidige hoge opbrengsten de grond al 'uitgeboerd' wordt en er ook vastlegging in de bodem optreedt (HENKENS, niet gepubliceerd).

3. Toelaatbare gehalten aan stikstof en fosfor

3.1. Ammoniak

In huishoudelijk afvalwater komen veel afgeboken eiwitten voor zoals ureum, dat door bacteriën wordt omgezet in ammoniak en koolzuur. De oxydatie van ammoniak verloopt bijzonder langzaam en vormt daardoor een ernstige bedreiging van een gunstig zuurstofgehalte. Dit wordt geïllustreerd door de gemeten gemiddelde NH_4 -stikstof gehalten in de Rijn bij Lobith en in het ca. 90 km meer stroomafwaarts gelegen Gorinchem (stroomtijd 2 dagen) die in de jaren 1963 tot en met 1967 of gelijk waren of slechts 0,1 mg verschilden.

Over dezelfde afstand daalde de BOD_5 -waarde (biochemical oxygen demand = hoeveelheid zuurstof nodig voor aerobe afbraak van organische stof in 5 dagen bij 20°C) met 37 % en het kalium-permanganaat-verbruik bij oxydatie met 19 %. Zelfreiniging vindt dus wel plaats, maar NH_4 blijkt moeilijk aantastbaar (BIEMOND, 1970).

RAINWATER en THATCHER (1960) vermelden dat 2,5 mg/l NH_4 bij een pH van 7,4 tot 8,5 schadelijk kan zijn voor de visstand.

Door Biemond wordt een gehalte van 0,6 mg/l NH_4 als norm voorgesteld.

JANSSEN (1969) haalt echter een buitenlandse publikatie aan waaruit blijkt dat een eutroof meer met hinderlijke algenbloei gedurende de lente en zomer een gehalte aan totaal ammoniakstikstof had van 0,340 mg/l.

3.2. Nitraat-Nitriet

Volgens het eerder genoemde O.E.C.D.-rapport zou een water in trofie-gevaar verkeren als de voorjaarsconcentratie van anorganische stikstof groter zou zijn dan 0,1 tot 0,3 mg/l. Leentvaar vond echter in 1960 bij een onderzoek van het water van de grote meren in Nederland al een gemiddelde van 2,2 mg/l nitraatstikstof.

Massale ontwikkeling c.q. algenbloei is mogelijk bij nitraatgehalten van 0,3 mg/l (0,066 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$); in een eutroof meer zou hinderlijke algenbloei optreden bij 0,084 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ (buitenlandse literatuur, JANSEN, 1969).

Volgens RAINWATER en THATCHER (1960) kunnen de nitraatconcentraties sterk uiteenlopen doch in niet-vervuild water zelden boven 10 mg/l komen. Voor menselijk gebruik zou een algemeen aanvaarde grens van 2 mg/l gelden, doch in 1952 is door de staat Californie een grens van slechts 0,1 mg/l voorgesteld. Ook wordt nog een limiet van 10 mg/l nitraat- + nitrietstikstof voor drinkwater genoemd (REPORT, 1968).

3.3. Fosfor

Het O.E.C.D.-rapport (1968) geeft als algemene regel dat de eutrofiëring 'gevaarlijk' wordt indien het totale fosforgehalte 0,02 mg/l overschrijdt. Het $\text{P}(\text{PO}_4)$ -gehalte behoeft allermindst een indicatie te geven voor het totaal P-gehalte, hetgeen geïllustreerd wordt door de verhouding totaal P tot $\text{P}(\text{PO}_4)$, die in Zwitserse meren varieerde van 1:1 tot 4:1 en in Zweedse meren van 4:1 tot 20:1.

Het rapport benadrukt echter, dat aan de bovengenoemde grenswaarde geen universele betekenis toegekend kan worden, daar de voorwaarden voor eutrofiëring door een complex van factoren bepaald worden.

BIEMOND (1970) noemt geen norm voor het toelaatbare fosfaatgehalte; 0,01 mg/l zou de grens zijn waarbij geen algengroei optreedt. Als vaste regel wordt aangegeven: hoe minder fosfaat hoe beter.

Voor drinkwater in de U.S.A. wordt gesteld dat een gehalte aan totaal fosfor van 0,05 mg/l in stromende en in enige stilstaande wateren waarschijnlijk schadelijke plantengroei zal beperken, doch dat sommige meren algengroei vertonen bij of beneden deze graad (REPORT, 1968).

Ten aanzien van het dierlijk leven zou het totaal P-gehalte in rivieren minder dan 0,1 mg/l en waar deze in meren of reservoirs uitkomen minder dan 0,05 mg/l dienen te zijn.

De stikstof-fosfor verhouding varieert met soort water, seizoen, temperatuur en geologische formatie en kan variëren van 1:1 tot 100:1.

Voor een natuurlijk water lijkt een verhouding van 10:1 een goede maatstaf te zijn voor indicatie van normale omstandigheden (REPORT, 1968).

JANSEN (1969) haalt buitenlandse literatuur aan, waarin onder andere wordt vermeldt dat massale algenbloei in de Madison-meren optreedt bij P-gehalten van 0,015 mg/l (= 0,005 mg $PO_4 - P$ per liter).

Voor een eutrooph meer met hinderlijke algenbloei worden lente- en zomergehalten gevonden van 0,076 mg/l totaal P en 0,016 mg/l anorganische orthofosfaten.

Deze laatste waarden benevens de door Jansen op pagina 6 genoemde waarden in hetzelfde meer voor ammoniak- en nitraatstikstof worden in het Maaswater (Borgharen) tienvoudig overtroffen.

Ook door LEENTVAAR (1963) werden in Nederlandse meren relatief hoge stikstof- en fosforwaarden gevonden. Gemiddeld werd een $N-NO_3$ -gehalte van 2,2 mg/l aangetroffen, doch in een aantal meren (Alkmaarder- en Ketelmeer, Biesbos) was dit gehalte 10 mg/l. De $P-PO_4$ concentratie was gemiddeld 0,09 mg/l, maar bedroeg in een aantal plassen het 2- tot 10-voudige (Brasemer-, Alkmaarder- en Rottemeer; Kralingse-, Lange-raarse- en Kagerplassen).

Dit zou mede veroorzaakt kunnen zijn doordat in de Nederlandse wateren die relatief ondiep zijn fosfor in de bodemmodder wordt opgeslagen dat onder bepaalde omstandigheden vrij kan komen.

Bij de diepe buitenlandse meren is dit bodemeffect zeer gering (LEENTVAAR, 1970).

GOLTERMAN (1970) benadrukt ook dat de fosfaatconcentratie op zich zelf niet het belangrijkste is, doch wel de snelheid waarmee het fosfaat wordt opgenomen en weer wordt afgegeven.

Uit bovenstaande gegevens blijkt duidelijk dat van algemeen toepasbare normen geen sprake kan zijn.

4. Invloed van de temperatuur op de eutrofiëring

Bij verhoging van temperatuur zal de kans op eutrofiëring toenemen. Er zal minder zuurstof in het water oplossen; internationaal wordt dit probleem onderkend en gedefinieerd als 'thermal pollution'. Bekend is dat blauwzuren zich sterker ontwikkelen bij hogere temperaturen, zodat ze in Nederland speciaal in de nazomer voorkomen.

De fotosynthesesnelheid stijgt sterker met de temperatuur dan de ademhalingsnelheid. De eerste bereikt echter eerder een maximum waar- de wat ten gevolge heeft dat het nuttig rendement van de fotosynthese (CO_2 -opname minus CO_2 -afgifte bij de ademhaling) voor bepaalde algen boven ca. 15°C afneemt.

Bij afname van de lichtintensiteit daalt de fotosynthese tot het zogenaamde compensatiepunt waarbij fotosynthese en ademhaling gelijk worden.

Stijgt de temperatuur dan verschuift het compensatiepunt naar hogere lichtintensiteiten, waardoor de waterlaag waarin fotosynthese plaats vindt, dunner wordt (GOLTERMAN, 1970).

Aangezien het gebruik van koelwater dat met hogere temperaturen weer geloosd wordt in de toekomst sterk zal toenemen en er over de temperatuursinvloed op de groei van het fytoplankton nog weinig bekend is zal nader onderzoek naar de relatie temperatuur - eutrofiëring snel ondernomen moeten worden.

Momenteel is onderzoek gestart naar de maximaal toelaatbare temperatuur en de toelaatbare fluctuaties met betrekking tot verschillen in dag- en seizoentemperaturen (LEENTVAAR, 1970).

5. Bestrijding van de eutrofiëring

Het meest aangewezen voor het tegengaan van de algenontwikkeling is de beperking van het fosfaat-ion.

Theoretisch zouden rioolwaterzuiveringsinstallaties door uitvloeking een P-eliminatie van 90 % kunnen bereiken, terwijl de huidige installaties slechts 23 % kunnen elimineren (JANSEN, 1965; literatuur 1965).

Ook BIEMOND (1970) stelt de vraag of bij de waterzuivering niet een extra fase toegevoegd moet worden om het hinderlijke fosfor kwijt te raken.

HOFLEER (1970) wijst er echter op dat een proces van coagulatie gevolgd door flocculatie, sedimentatie en eventueel filtratie wel een belangrijke fosfaatvermindering teweeg kan brengen, doch dat dit bijzonder kostbaar is. Gezien het feit dat sommige algen slechts een zeer kleine fosfaathoeveelheid behoeven is het de vraag of de voorzuivering voldoende geperfectioneerd kan worden.

Ook JANSEN (1969) stelt dan zelfs bij 90 % P-eliminatie van al het afvalwater dat op de Maas wordt geloosd een massale ontwikkeling van het fytoplankton bij lage Maasafvoeren niet kan worden voorkomen.

Voor Nederland is het extra ongunstig dat de meeste plassen weinig of geen doorstroming hebben, dit in tegenstelling tot vele grote buitenlandse meren.

Verdere mogelijkheden tot beperking van de eutrofiëring zijn (GOLTERMAN, 1970):

- omgekeerde osmose, waarbij het rioolwater tegen de osmotische druk in onder grote druk door membranen wordt geperst (vergelijk zoetwaterbereiding uit zout water)
- neerslaan van de fosfaten door toevoeging van ijzerzouten. De bezinking van het ijzerfosfaat zal het meest efficiënt kunnen geschieden vóór de mechanische zuivering; het is gemakkelijker het fosfaat te verwijderen bij de hoge in het rioolwater voorkomende concentratie dan bij de aanzienlijk lagere concentraties na de zuivering.

Een zuiveringsproef op grote schaal zal genomen worden in het Brielsemeer waar aan het ingelaten water enige jaren achtereen ijzerzouten zullen worden toegevoegd om de door fosfaten veroorzaakte verontreiniging tegen te gaan.

Aan de hand van de resultaten van dit door de eutrofiëringscommissie Zeeuwse wateren, het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater (RIZA) en de Deltadienst van Rijkswaterstaat te verrichten onderzoek zal beslist worden of deze methode ook in de Zeeuwse wateren na afsluiting van de zee-armen toegepast zal worden (Handelsblad-NRC 11-5-1971).

Speciaal met het oog op het inrichten van spaarbekkens voor de drinkwatervoorziening verdienen de volgende maatregelen overweging (HOFLEER, 1970):

- dieper maken van spaarbekkens
- het teweegbrengen van verticaal watertransport in diepe spaarbekkens (waarschijnlijk in de orde van 20 meter diepte). Doel is de verblijftijd van het water in de bovenste laag, waar door de lichtinvloed de algengroei het grootst is, kort te houden (waterleiding Londen). Deze methode zal goedkoper zijn dan fosfaateliminatie.
- verkorting van de verblijftijd van het water in het spaarbekken door tijdelijke peilverlaging, waardoor vooral de algensoorten met een langere groeiperiode minder kans krijgen.
- toevoeging van kopersulfaat (waterleidingsbedrijven in Amerika, Londen). Effectieve concentratie is echter ontoelaatbaar voor drinkwater.
- behandeling met chloor van de gehele bekkeninhoud. Lijkt nauwelijks toepasbaar, omdat aan de biologische zelfreiniging dan ook een einde komt.

6. N a b e s c h o u w i n g

Uit het bovenstaande blijkt dat wel het probleem van de eutrofiëring wordt onderkend doch dat zowel omtrent de mogelijke veroorzakers daarvan als inzake de te stellen normen voor het stikstof- en fosfaatgehalte van oppervlaktewater allermint eenstemmigheid heerst.

Het onderzoek naar het voorkomen van eutrofiëring, naar de factoren die de eutrofië beïnvloeden, naar de eisen die omtrent het stikstof- en fosfaatgehalte gesteld dienen te worden voor het gebruik als drinkwater en als water voor de industrie, voor een optimaal dierlijk en plantaardig leven in het water en voor het gebruik van water voor recreatieve doeleinden zal met kracht dienen te worden voortgezet, respectievelijk aangevangen.

Daarnaast dient onderzoek plaats te vinden naar de mogelijkheden en methoden om de eutrofiëring ongedaan te maken of althans te beperken.

Nauwere samenwerking dan tot dusver tussen biologen, chemici, landbouwkundigen en technici zal nodig zijn om het eutrofiëringsprobleem tot een oplossing te brengen.

De recente stroom van publicaties over dit onderwerp wijst erop dat niet alleen in Nederland maar ook internationaal dit facet van de zorg voor een 'gezonde' waterhuishouding de volle aandacht heeft.

II. ANALYSE VAN STIKSTOF EN FOSFOR IN WATER

1. I n l e i d i n g

Bij de chemische analyse van watermonsters kunnen de volgende methoden aangewend worden:

1.1. De gravimetrische methode

Naast de gewichtsbepalingen veroorzaken de noodzakelijke handelingen als neerslaan, filtreren, uitwassen en gloeien dat deze methode zeer omslachtig en tijdrovend is.

1.2. De volumetrische methode

Hierbij wordt het gehalte door middel van titratie bepaald. Deze methode verloopt over het algemeen sneller dan de gravimetrische mede doordat half- of volautomatische titreerapparatuur (bijv. potentiometrische titraties) aangewend kan worden. Ook is deze methode veelal wat gevoeliger en nauwkeuriger.

1.3. De colorimetrische methode

Door toevoeging van een bepaalde stof wordt een specifieke kleurreactie veroorzaakt. De kleurconcentratie is evenredig met de concentratie van het te meten element en kan bepaald worden door visuele kleurvergelijking met een standaardreeks van oplopende concentraties. Deze minder goed reproduceerbare en enigszins subjectieve meetmethode wordt momenteel in het laboratorium vaak vervangen door de gevoeliger en objectieve spectrofotometrische methode (1.4.)

1.4. De spectrofotometrische methode

Bij deze methode wordt met behulp van monochromatisch licht de transmissie (of extinctie) van de gekleurde oplossing gemeten, die een maat is voor de voor de oplossing geabsorbeerde lichthoeveelheid die

weer afhankelijk is van de kleurstofconcentratie (wet van Beer).

Van filterfotometers wordt gesproken indien in plaats van licht met een beperkt golflengtegebied gebruik gemaakt wordt van met behulp van lichtfilters verkregen licht van een brede strook golflengtes.

De beide laatstgenoemde instrumenten worden momenteel veelvuldig toegepast omdat de bepalingen sneller en nauwkeuriger zijn - vooral ook ten aanzien van geringe hoeveelheden van het te meten element - dan de eerdergenoemde gravimetrische, volumetrische en colorimetrische (door visuele vergelijking) methoden.

In het hierna volgende zullen de voornaamste bepalingsmethoden zoals deze worden toegepast voor de elementen stikstof en fosfor worden aangegeven. Daarbij is veelal verwezen naar de Normalisatiebladen voor het drinkwateronderzoek en zijn de in het inventarisatierapport Kromme Rijn Project, dat onder andere ten doel had een overzicht te verkrijgen van analysemethoden, toegepast of toepasbaar op oppervlaktewater, vermelde nauwkeurigheden van de analyses aangegeven.

In een nabeschouwing zal nader op het gebruik en de efficiency van bovengenoemde methoden worden ingegaan.

2. Ammoniak ($\text{NH}_4 - \text{N}$)

2.1. Indien het water voldoende helder is na het neerslaan van calcium-, magnesium-, ijzer- en aluminiumionen met carbonaatloog kan $\text{NH}_4 - \text{N}$ direct colorimetrisch bepaald worden door toevoeging van Nessler's reagens ($\text{KJ} + \text{HgJ}_2$ in NaOH) waardoor een geelbruine verkleuring ontstaat. De hoeveelheid aanwezige $\text{NH}_4 - \text{N}$ dient minder te zijn dan 0,05 mg.

2.2. Voor elk water bruikbaar is de destillatiemethode waarbij de ammoniak wordt overgedestilleerd. De bepaling geschiedt weer met Nessler's reagens.

2.3. Bij grotere hoeveelheden NH_4 wordt het destillaat vastgelegd met boorzuur.

De bepaling kan dan of colorimetrisch met Nessler's reagens of volumetrisch door titratie met een zuur geschieden.

ad 2.1. en 2.2.: NEN 1056 III-5

Nauwkeurigheid 0,1 ppm.

3. N i t r a a t ($\text{NO}_3 - \text{N}$)

3.1. Diphenylamine-zwavelzuurmethode

Het nitraatgehalte kan colorimetrisch of spectrofotometrisch bepaald worden door het monster met natriumsalicylaate droog te dampen en het residu op te lossen in diphenylamine-zwavelzuur. Toevoeging van enige druppels ammoniumhydroxide veroorzaakt een sterk gele kleuring.

De methode is bruikbaar in het traject 0,01 - 12 mg N per liter, waarbij het chloridegehalte minder dient te zijn dan 10 mg per liter.

ad 3.1.: NEN 1056 IV-3

Nauwkeurigheid 5 ppm.

3.2. Reductiemethode (via NH_4)

Deze methode wordt aanbevolen voor water dat meer dan 30 mg NO_3^{-1} per liter bevat.

Het nitraat wordt door aluminium en zink in alkalische oplossing gereduceerd tot ammoniak, die na overdestillatie wordt opgevangen in boorzuur en getitreerd met zoutzuur.

Correctie dient plaats te vinden voor eventueel aanwezige ammoniak, ammoniumzouten en nitriet.

3.3. Reductiemethode (via NO_2)

Door toevoeging van hydrazinesulfaat met koper als katalysator wordt nitraat gereduceerd tot nitriet.

Het nitriet wordt bepaald als beschreven onder 4.

4. N i t r i e t ($\text{NO}_2 - \text{N}$)

Door toevoeging van het Griess-Romijn reagens (1 deel α -naphthylamine, 10 delen p-aminobenzeensulfonzuur en 89 delen wijnsteenzuur); in zuurmilieu ontstaat een rode kleur, die colorimetrisch (5 ppm) of spectrofotometrisch (10 ppb) te meten is.

Ad 4.: NEN 1056 IV-2

5. Organische stikstof

Organische stikstofverbindingen komen in water voor als aminozuren, polypeptiden en proteïnen.

5.1. Kjeldahl-methode

Hierbij wordt organische stikstof omgezet in ammoniakstikstof door natte destructie met zwavelzuur en kopersulfaat als katalysator.

De ammoniakstikstof wordt gedestilleerd en colorimetrisch of spectrofotometrisch (Nessler's reagens) of volumetrisch (titratie met zuur na vastlegging met boorzuur) bepaald.

Was vrije $\text{NH}_4 - \text{N}$ nog in het water aanwezig, dan wordt het eindresultaat wel aangeduid met 'totaal Kjeldahl stikstof'.

Over het algemeen wordt de bepaling echter verricht aan het residu van de $\text{NH}_4 - \text{N}$ bepaling. Indien zowel totaal Kjeldahl-N als $\text{NH}_4 - \text{N}$ afzonderlijk bepaald zijn dan kan het gehalte aan organische N uit het verschil tussen beide uitkomsten worden verkregen.

Nauwkeurigheid 0,5 ppm.

5.2. Kaliumpermanganaat-methode

Aan de vloeistof waaruit de ammoniumstikstof door destillatie is verwijderd wordt kaliumpermanganaat toegevoegd. De bepaling geschiedt verder als omschreven onder 2.2., 2.3. en 5.1.

Ad 5.2.: NEN 1056 III-5

6. Fosfaat

Fosfor komt het meest voor in de vorm van orthofosfaten ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, HPO_4^{-2} en PO_4^{-3}) waarvan de relatieve concentraties afhankelijk zijn van de zuurgraad.

6.1. De gezamenlijke orthofosfaten kunnen specifiek aange-
toond worden met de ammonium-molybdaatmethode (ook wel tinchloridemethode genoemd).

Orthofosfaat wordt hierbij door middel van ammoniummolybdaat omgezet

in fosfomolybdaat. Door reductie van deze verbinding met tinchloride ontstaat een complexe verbinding met een blauwe kleur, die colorimetrisch (0,1 ppm) of spectrometrisch (0,01 ppm) gemeten kan worden.

6.2. Het gehalte aan t o t a a l f o s f a a t wordt bepaald door het organisch gebonden fosfaat door koken met zwavelzuur te hydrolyseren tot orthofosfaat.

Ook andere fosfaten zoals metafosfaat (HPO_3), pyrofosfaat ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) en polyfosfaten worden op deze wijze omgezet in orthofosfaten.

De bepaling geschied dan verder als beschreven onder 6.1.

Ad 6.1. en 6.2.: In plaats van tinchloride kan ook aminonaphtolzwavelzuur als reducerend agens gebruikt worden. De tinchloridemethode wordt aanbevolen voor het traject 0,05 - 3,0 mg PO_4 per liter, de aminonaphtolzwavelzuurmethode is het meest geschikt voor het traject 0,1 - 30 mg PO_4 per liter.

7. N a b e s c h o u w i n g

In het algemeen kan gesteld worden dat de colorimetrische of spectrofotometrische methoden het meest efficiënt zijn, waarbij de nauwkeurigheid van de laatste hoger is dan van de eerstgenoemde methode.

Dat beide methoden veruit het meeste worden toegepast, blijkt onder andere uit het inventarisatierapport Kromme Rijn Project waar 16 laboratoria bij betrokken waren en waarbij de gravimetrische of volumetrische analyse nauwelijks meer voorkomt.

Hoewel de colorimetrische en spectrofotometrische metingen weinig tijd kosten, zijn het vooral de voorbereidingen van het monster die tijdrovend kunnen zijn (filtratie, destillatie, destructie, verwijderen van storende elementen etc.).

Een goed geoutileerd chemisch laboratorium met ervaren personeel zal bij een niet te klein en bij voorkeur 'piekloos' aanbod van monsters het meest rendabel kunnen werken.

Het Waterleidinglaboratorium Oost te Doetinchem verstrekke begin 1971 de volgende gegevens:

Zowel voor destillatie als voor destructie kunnen 10 monsters gelijktijdig onderzocht worden.

Bij aanvragen van Kjeldahl-stikstof, nitraat, nitriet en fosfaat

kunnen 20 monsters per dag worden onderzocht, wat een jaartotaal van ongeveer 4000 monsters zal opleveren.

Per bepaling (dus bijv. NO_3 of PO_4) bedragen de kosten f 7,- waarin de kosten voor het ophalen van de monsters begrepen zijn.

In dit laboratorium wordt gewerkt met een filter-fotometer, die gekoppeld is aan een galvanometer (kosten f 3000 à f 4000).

Op deze wijze kunnen bijvoorbeeld 10 monsters per uur op PO_4 -fosfor worden doorgemeten.

Bij een laboratorium dat routinemetingen op zeer grote schaal verricht of moet gaan verrichten zou overwogen kunnen worden een zo volledig mogelijke automatisering door te voeren. Een voorbeeld hiervan is het Technicon-Autoanalyse systeem, waarbij het doseren van het monster, het toedienen van de benodigde reagentia, de verwijdering van storende ionen en het colorimetrisch waarnemen en registreren van de uiteindelijke kleurconcentratie volledig geautomatiseerd zijn (zie schema).

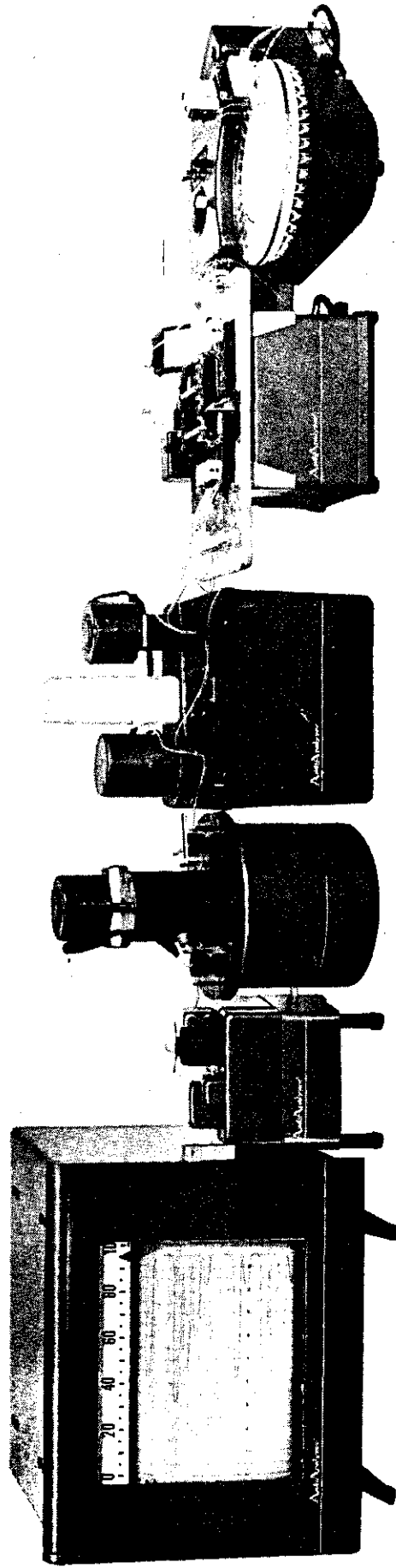
De monsters kunnen met aantallen van 20, 40 of 60 per uur aangeboden worden. Door het opbouwen van een meer-kanalen systeem kunnen verschillende stoffen gelijktijdig worden geanalyseerd. Zo worden bijvoorbeeld nitraat, nitriet, ammoniak en fosfaat gelijktijdig onderzocht bij een voedingsstoffenanalyse van het water in de grote Amerikaanse meren en bij oceanografisch onderzoek.

Een autoanalyse apparaat (1 kanaal) kost ongeveer f 45.000,-, zodat dit systeem alleen in aanmerking komt bij een zeer groot en continu aanbod van monsters. Ook met de kosten van monsternamen en de verwerking en opslag van de gegevens (computer) zal rekening gehouden moeten worden.

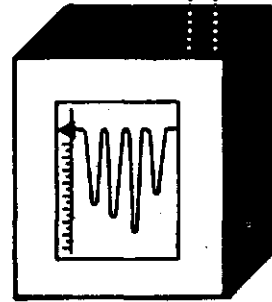
De meest efficiënte werkwijze in het laboratorium zal niet alleen afhangen van het continue, periodieke of incidentele aanbod van monsters, van het aantal monsters en van aantal en aard van de te onderzoeken elementen of verbindingen, doch ook van de vereiste nauwkeurigheid, die weer afhankelijk is van de aan oppervlaktewateren te stellen normen.

Al deze factoren zullen uiteindelijk de keuze van het te gebruiken instrumentarium, van de verdere technische outillage en van de personeelsbezetting in het laboratorium bepalen.

Basic AutoAnalyzer System



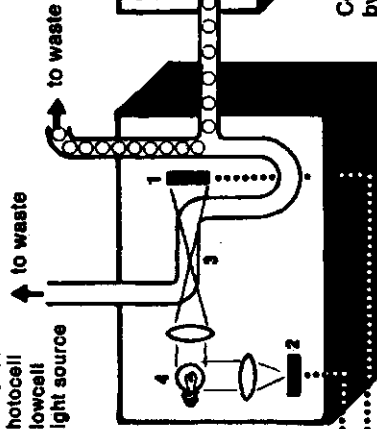
RECORDER



Samples recorded as a series of peaks.

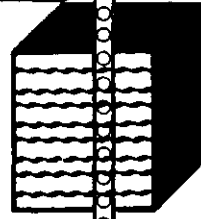
COLORIMETER

1. Sample photocell
2. Reference photocell
3. Flowcell
4. Light source



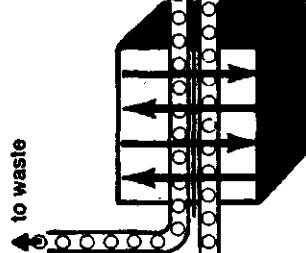
Air bubbles removed before colored solution enters flowcell, where color intensity is monitored.

HEATING BATH



Color developed by constant temperature heating bath.

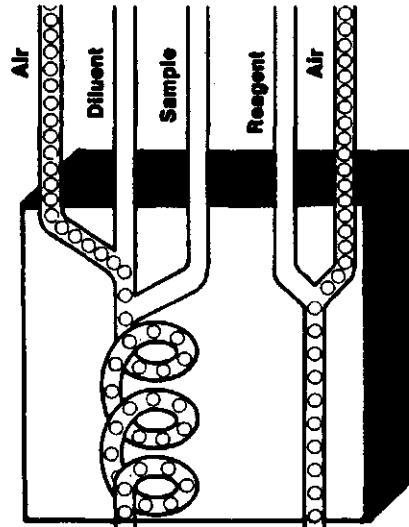
DIALYZER



Diffusible constituents pass through membrane to be picked up by flowing reagent stream.

PROPORTIONING PUMP SAMPLER AND MANIFOLD

Typical Flow Schematic



Fluids are aspirated, proportioned, mixed.

LITERATUUR

D e e l I.

- ALGRA, S. 1970. De invloed van de landbouw op het natuurlijk milieu. Landbouwk. Tijdschrift (82) nr 4, 155-164.
- BIEMOND, C. 1970. Normen aan oppervlaktewateren te stellen. H₂O (3), nr 13, 282-285.
- FOHR, P.G. 1970. Techniek en milieu. Landbouwk. Tijdschrift (82) nr 5, 185-188.
- GOLTERMAN, H.L. 1970. Mogelijke gevolgen van de fosfaateutrofiëring van het oppervlaktewater. H₂O (3) nr 10, 209-215
- HOFLER, Tj. 1970. Open buffering. H₂O (3) nr 13, 286-293.
- JANSEN, Ph. 1969. Onderzoek naar de kwaliteit van het Maaswater in Frankrijk en België. Water (53) nr 4, 179-186.
- COLENBRANDER, G.J. 1969. Nitrate content and nitrogen loss in drain-water. Neth. J. Agr. Sci. 17, 246-255.
- KUENEN, D.J. 1970. Biologische problemen van ons milieu. Landbouwk. Tijdschrift (82) nr 5, 181-184.
- LEENTVAAR, P. 1963. Resultaten van het hydrobiologisch onderzoek van oppervlaktewater in 1960. Water (47) nr 16, 203-207.
- 1970. Het probleem van de eutrofiëring. H₂O (3) nr 5, 100-103.
- REPORT of the Committee on water quality criteria. U.S. Dept. Interior, 1968.
- O.E.C.D. 1968. Water management research.
- SLUYSMANS, C.H.J. en G.J. COLENBRANDER, 1970. De rol van kunstmest bij de vervuiling van oppervlaktewater. Landbouwk. Tijdschrift (82) nr 7, 259-260.

D e e l II.

- GOLTERMAN, H.L. 1970. Methods for chemical analysis of fresh waters. I.B.P. Handbook nr 8, 2nd ed.
- METHODEN voor het fysisch en chemisch onderzoek van drinkwater. Nederlands Normalisatie Instituut, 1967.

RAINWATER, F.J. and L.L. THATCHER, 1960. Methods for collection and analysis of water samples. Geological survey water supply, Paper 1454.

STANDARD METHODS for the examination of water and waste water. 12th ed., 1966. Am. Public. Health Ass.

INVENTARISATIE RAPPORT van de analytisch chemische werkgroep 'Kromme Rijn Project', 1970.