

Nitraatreducerende bacteriën zetten bromaat om in bromide

Ozonisatie en bromaatvorming bij de drinkwaterbereiding

Ozonisatie wordt toegepast bij de drinkwaterbereiding voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen [Meijers *et al.*, 1993], de verwijdering van kleur en smaak, het vergroten van de afbreekbaarheid van de organische stof [Graveland, 1993] en voor de inactivatie van micro-organismen (desinfectie).



W. A. M. HIJNEN
Kiwa NV Onderzoek en Advies



R. VOOGT
Kiwa NV Onderzoek en Advies



D. VAN DER KOOIJ
Kiwa NV Onderzoek en Advies

Ozon is een effectiever desinfectiemiddel dan chloor. Dit is met name van belang voor de inactivatie van de ziekteverwekkende protozoa *Giardia* en *Cryptosporidium* [Jarroll, 1988; Finch *et al.*, 1993]. Nadelen van ozonisatie zijn onder meer de vorming van gemakkelijk afbreekbare verbindingen (AOC) uit moeilijk afbreekbare humus- en fulvinezuren, en vooral ook de vorming van bromaat (BrO_3^-) bij aanwezigheid van bromide [Haag and Hoigné, 1983]. Bromaat kan ook worden gevormd bij het gebruik van chloor en chloordioxyde [Kruithof *et al.*, 1992]. Onderzoek heeft aangetoond dat bromaat een genotoxische carcinogene verbinding is [Kurokawa, 1990]. Geschat wordt dat het risico van één extra geval van kanker per 100.000 personen bij levenslange blootstelling, volgens de WHO verwaarloosbaar, niet wordt overschreden als de bromaatconcentratie beneden $3 \mu\text{g/l}$ blijft [WHO, 1993]. Om analytisch-technische redenen en vanwege het belang van ozon als desinfectiemiddel heeft de WHO een voorlopige richtwaarde van $25 \mu\text{g/l}$ voor drinkwater gedefinieerd. In het voorstel voor de herziening van de EG-richtlijn voor drinkwater wordt een waarde van $10 \mu\text{g/l}$ genoemd [EG, 1994].

Ozonisatie is vanwege de eerder genoemde redenen van grote betekenis voor de drinkwaterbereiding in Neder-

Samenvatting

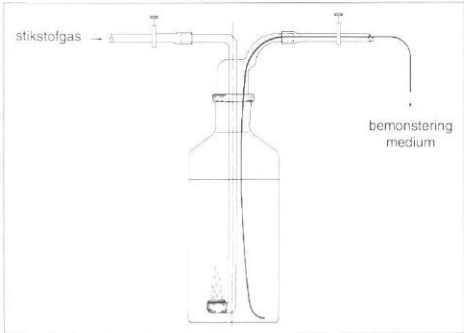
Bromaat kan onder anaërobe condities door bacteriën volledig worden omgezet in bromide. Deze biologische bromaatomzetting kan worden benut bij de drinkwaterbereiding, met name bij bodempassage en mogelijk ook in een biologisch werkend filter (bioreactor). Het definiëren van de procescondities waarbij een effectieve omzetting optreedt vergt nader onderzoek.

land. Daarom voert Kiwa in samenwerking met waterleidingbedrijven onderzoek uit naar de beperking van bromaatvorming bij oxydatieprocessen [(Kruithof *et al.*, 1994] en naar de verwijdering van bromaat door fysisch-chemische en biologische processen. Hieronder worden de resultaten van het onderzoek naar de biologische omzetting van bromaat vermeld en wordt ingegaan op de betekenis van de bevindingen.

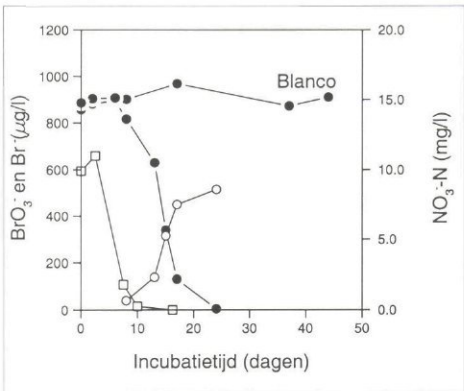
Biologische omzetting van bromaat

Rodgers [1986] toonde aan dat bromaat in bodemmateriaal onder experimentele condities kan worden gereduceerd tot bromide. Hij schreef deze omzetting echter toe aan chemische processen. Al enkele tientallen jaren is bekend dat chloraat (ClO_3^-), een anion met eigenschappen die sterk overeenkomen met die van bromaat, onder experimentele condities door micro-organismen kan worden gereduceerd tot chloride [o.a. Hackenthal, 1965; Pichinoty, 1969; Malmqvist *et al.*, 1991 en 1992]. Tevens is aangetoond dat chloraat wordt afgebroken bij infiltratie onder zuurstofloze (anaërobe) condities, waarbij ook nitraat wordt gereduceerd tot stikstof (denitrificatie) bij temperaturen tussen 5 en 19°C [Hrubec *et al.*, 1991;1992]

Om na te gaan of bromaat onder denitrificerende condities kan worden omgezet zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd met nitraatomzettende (denitrificerende) bacteriën. Water, waaraan $10 \text{ mg/l NO}_3^- \text{-N}$, 50 mg/l ethanol en $1000 \mu\text{g/l BrO}_3^-$ was toegevoegd, werd beënt met het effluent van een denitrificatie reactor [Kappelhof *et al.*, 1991], en vervolgens onder aërobe en anaërobe condities (afb. 1) geïncubeerd bij 20 en 25°C . Bromaat werd onder aërobe condities met ethanol en nitraat niet omgezet. Anaëroob zonder ethanol en nitraat werd ook geen afbraak waargenomen (afb. 2, Blanco). In aanwezigheid van nitraat en ethanol werd afbraak van bromaat gesignaleerd nadat nitraat volledig was afgebroken. Na 23 dagen was bromaat niet meer aantoonbaar. Gelijktijdig met de afname van de bromaatconcentratie nam het bromidegehalte toe. Uit $1 \mu\text{g BrO}_3^-$ kan theoretisch $0,63 \mu\text{g Br}^-$ worden gevormd. De Br^- /



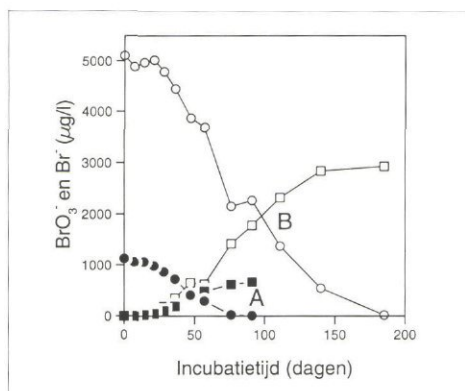
Afb. 1 - Experimentele opzet voor onderzoek naar bromaatomzetting onder anaërobe condities.



Afb. 2 - De concentraties van nitraat (□), bromaat (●) en bromide (○) in water zonder (blanco) en met ethanol en NO_3^- .

BrO_3^- -verhouding die in het experiment werd waargenomen was $0,69 (\pm 0,13)$. Dit betekent dat bromaat volledig werd omgezet in bromide. Ook zonder een voorafgaande denitrificatie (bij afwezigheid van nitraat) werd onder anaërobe condities bromaat door de bacteriën met ethanol omgezet (afb. 3). De omzettingssnelheid van bromaat was onder de verschillende proefomstandigheden 10 à $100 \mu\text{g/l BrO}_3^-$ per dag (afb. 2 en 3) en verliep minstens $100\times$ langzamer dan de reductie van nitraat. Voor nadere informatie over de opzet en de resultaten van het onderzoek naar de biologische omzetting van bromaat wordt verwezen naar de uitvoerige publikatie [Hijnen *et al.*, 1995]. Samenvattend kan worden geconcludeerd dat:

- bacteriën in aanwezigheid van een energie- en koolstofbron onder anaërobe condities bromaat kunnen omzetten in



Afb. 3 - De concentraties bromaat (●,○) en bromide (■,□) in water met (A; ●, ■) en zonder denitrificatie (B; ○, □).

bromide, met of zonder een voorafgaande nitraatreductie;

- bij aanwezigheid van zuurstof en nitraat geen omzetting optreedt;
- bromaatreductie trager verloopt dan nitraatreductie;
- geen aanwijzingen voor vorming van tussenproducten (bijv. BrO_2^-) zijn gevonden.

Toepassing van biologische bromaat-reductie bij de drinkwaterbereiding

Biologische omzetting van bromaat gevormd door ozonisatie bij de drinkwaterbereiding is niet eenvoudig toepasbaar in een filtratieproces. Zuurstof en nitraat moeten afwezig zijn, en mogelijk is een relatief lange contacttijd nodig om een voldoende lage bromaatconcentratie te verkrijgen.

Toch kan door een denitrificerende biomassa in een filter (bioreactor) waarschijnlijk een veel snellere omzetting van bromaat worden gerealiseerd dan onder de omstandigheden van de hierboven beschreven ladingsgewijze experimenten. In een bioreactor kan namelijk een relatief hoge biomassaconcentratie op het dragermateriaal worden gehandhaafd, terwijl stofoverdrachtsprocessen sneller verlopen dan in ladingsgewijze proeven. Nader onderzoek kan uitwijzen dat de bromaatconcentraties die na ozonisatie zijn gesignaleerd (8 - 180 µg/l; [Kruithof *et al.*, 1992]) onder bepaalde condities in een filterbed biologisch kunnen worden omgezet.

Aannemelijk is dat bromaat onder anaërobe omstandigheden kan worden omgezet bij bodempassage van water waaruit nitraat volledig is verdwenen. Bodempassage is vooralsnog het enige proces waarmee bromaat biologisch kan worden verwijderd bij de bereiding van drinkwater. Voorwaarde is dat het water voldoende lange tijd wordt blootgesteld

aan condities waarbij bromaatreducerende bacteriën zich kunnen handhaven. Voor waterleidingbedrijven die een bodempassage toepassen is een biologische omzetting van bromaat van belang wanneer (i) oxydatieprocessen vóór een bodempassage worden toegepast om persistente organische microverontreinigingen te elimineren en/of (ii) bromaat in het aangevoerde oppervlaktewater voorkomt.

Conclusies

Bromaat wordt onder anaërobe condities, in aanwezigheid van een geschikte energie- en koolstofbron, en in afwezigheid van nitraat door denitrificerende bacteriën volledig omgezet in bromide. Gezien deze specifieke condities, is een biologische bromaat verwijdering uit geozoniseerd water met behulp van een bioreactor niet eenvoudig te realiseren. Bij anaërobe bodempassage is de kans groot dat bromaat wordt verwijderd. Nader onderzoek is nodig om te bepalen onder welke omstandigheden (watersamenstelling, verblijftijd, temperatuur) een biologische omzetting van bromaat kan worden gerealiseerd in een filtratieproces, en bij bodempassage.

Verantwoording

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het door de VEWIN aan Kiwa opgedragen onderzoekprogramma en vormt een onderdeel van het aandachtsveld 'Verwijdering van Bestrijdingsmiddelen'. Technische ondersteuning werd verleend door H. van der Jagt, W. G. Siegers, J. C. van der Dussen en H.W. van der Klift.

Literatuur

- EG commissie (1994). *Proposal for a council directive concerning the quality of water intended for human consumption*.
 Finch G. R., Black, E. K., Gyürék, L. and Belosevic, M. (1993). *Ozone inactivation of Cryptosporidium parvum in demand free phosphate buffer determined by in vitro excystation and animal infectivity*. *Appl. Environ. Microbiol.* 59:4203-4210.
 Graveland, A. (1993). *Biologisch actieve koolfiltratie in Weesperkarspel in gebruik*. *H₂O* 26:312-315.
 Hackenthal, E. (1965). *Die Reduktion von Perchlorat durch Bakterien-II. Die Identität der Nitratreduktase und des Perchlorat reduzierenden Enzyms aus B. Cereus*. *Biochem. Pharmac.* 14:1313-1324.
 Haag, W. R. and Hoigné, J. (1983). *Ozonation of bromide-Containing waters*. *Envir. Sci. & Technol.* 17:5261.
 Hrubec, J. en Koot, W. (1992). *Verwijderbaarheid van chloriet en chloraat tijdens infiltratie van rivierwater*. *H₂O* 25:204-208.
 Hrubec, J. en Bom, C. M. (1991). *Verwijderbaarheid van chloraat tijdens infiltratie van rivierwater*. RIVM rapport 714701003.
 Hijnen, W. A. M., Voogt, R., Veenendaal, H. R., Jagt, H. van der en Kooij, D. van der (1995). *Bromate reduction by denitrifying bacteria*. *Appl. Environ. Microbiol.* 61:239-244.
 Jarroll, E. L. (1988). *Effect of disinfectants on Giardia cysts*. *Cri. Rev. in Environ. Control.* 18 (1):1-28.

- Kappelhof, J. W. N. M., Hoek, J. P. van der en Hijnen, W. A. M. (1991). *Experiences with fixed bed denitrification using ethanol as substrate for nitrate removal from groundwater*. *Int. Workshop IWSA 'Inorganic nitrogen compounds and water supply'*, Hamburg, 27-29 November 1991.
 Kruithof, J. C., Dijk-Looyaard, A. M. van, Genderen, J. van, Jagt, H. van der en Schippers, J. C. (1992). *Bromaatvorming bij ozonisatie en toepassing van andere desinfectiemiddelen*. Kiwa rapport SWE 92.007.
 Kruithof, J. C. and Meijers, R. T. (1994). *Bromate Formation by Ozonation and Advanced Oxidation and Potential Treatment Options in Drinking Water Treatment*. in IWSA-syllabus 'Disinfection of Potable Water', maart 1994, Skukuza, Zuid-Afrika.
 Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M. and Hayashi, Y. (1990). *Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate: a new renal carcinogen*. *Environ. Health Perspect.* 87:309-335.
 Malmqvist, Å., Welander, T. and Gunnarsson, L. (1991). *Anaerobic growth of microorganisms with chlorate as an electron acceptor*. *Appl. Environ. Microbiol.* 57:2229-2232.
 Malmqvist, Å. and Welander, T. (1992). *Anaerobic removal of chlorate from bleach effluents*. *Wat. Sci. Tech.* 25:237-242.
 Meijers, R. T., Veer, A. J. van der en Kruithof, J. C. (1993). *Desinfectie en afbraak van bestrijdingsmiddelen door ozonisatie en geavanceerde oxydatie*. *H₂O* 26:779-784.
 Pichinoty, F. (1969). *Quelques observations concernant la mesure de l'activité chlorate-réductase des extraits enzymatiques bactériens par une méthode manométrique*. *Arch. Microbiol.* 66:315-320.
 Rodgers, G. A. (1980). *Evaluation of potential substrates to monitor respiratory nitrate reductase activity in soils*. *Journ. of Soil Sci.* 31:387-395.
 WHO (1993). *Guidelines for Drinking Water Quality vol. 1, Geneva*.

• • •

Rectificatie

In het artikel 'Op weg naar een preventief integraal rioleringsbeheer?' van mr. drs. H. van den Heuvel (*H₂O* nr. 12, pagina 363 e.v.) is abusievelijk de verkeerde pasfoto geplaatst. De afgebeelde pasfoto is van zijn naamgenoot ing. H. van den Heuvel (RIZA). Hieronder wordt het abusievelijk hersteld.



MR. DRS. H. VAN DEN HEUVEL