

Relatief-doorbraakmoment: een snelle indicatie van de adsorptie-eigenschappen van bestrijdingsmiddelen bij actieve-koolfiltratie

S.G.J. HEIJMAN, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

W.G. SIEGERS, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

R. HOPMAN, KIWA ONDERZOEK EN ADVIES

In dit artikel wordt een nieuwe methode beschreven waarmee bestrijdingsmiddelen op een 'schaal' kunnen worden geplaatst. De plaats op de meetlat geeft een indicatie van de adsorptie-eigenschappen van dat bestrijdingsmiddel. De nieuwe index, die onafhankelijk is van procescondities, watertype en actieve-koolsoort voldoet in de praktijk beter dan indicaties op basis van de polariteit van het bestrijdingsmiddel.

Actieve-koolfiltratie is een belangrijke zuiveringsstap in de drinkwaterbereiding. De processtap is een uitstekende barrière voor de meeste bestrijdingsmiddelen. De standtijd van de actieve-koolfilters wordt bepaald door de organische-stof (humuszuren, fulvinezuren, e.d.) in het water en door de concentratie en de eigenschappen van het te verwijderen bestrijdingsmiddel. Omdat de standtijd van de actieve-kool ook voor een groot deel de kosten van het proces bepaalt, is het nuttig een eerste indicatie te hebben van deze standtijd voor de verschillende bestrijdingsmiddelen die in de ruwwaterbronnen voorkomen. In het verleden werd vooral de polariteit van het bestrijdingsmiddel gebruikt als eerste indicatie (Blum,

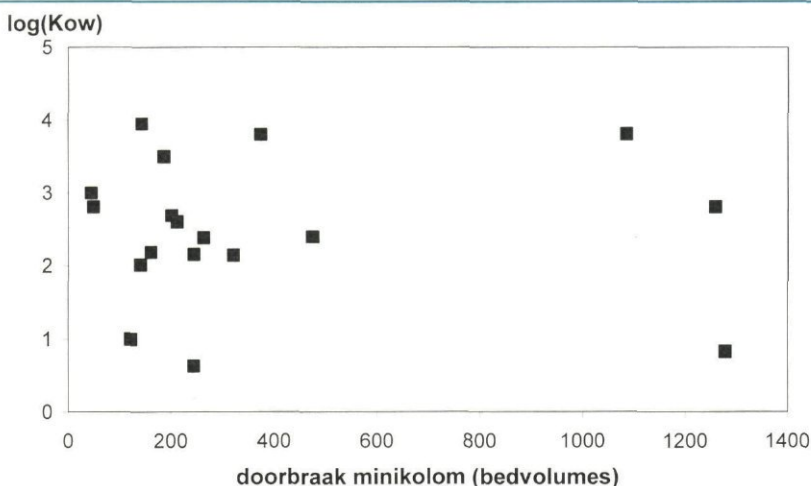
1992). Afbeelding 1 laat echter zien dat er geen verband bestaat tussen de octanol/water verdeling (K_{ow})¹⁾ en het moment van doorbraak²⁾ tijdens een minikolomexperiment.

Waarschijnlijk wordt de doorbraak van bestrijdingsmiddelen niet alleen bepaald door de polariteit maar ook door andere moleculaire eigenschappen als diffusiesnelheid, molecuul-grootte en de potentie om waterstofbruggen te vormen. Er is dus behoefte aan een 'overall' adsorptieparameter die al dit soort eigenschappen in één getal kan vangen.

Definitie relatief-doorbraakmoment

Minikolomexperimenten worden veelvuldig gebruikt voor onderzoek naar de verwij-

Afb. 1: Er bestaat geen relatie tussen polariteit van enkele bestrijdingsmiddelen, uitgedrukt als $\log(K_{ow})$ (Linders 1994, aangevuld met Bockting, 1993 en Hopman 1990) en de doorbraak van de aan het drinkwater in Nieuwegein toegevoegde bestrijdingsmiddelen in een minikolomexperiment.

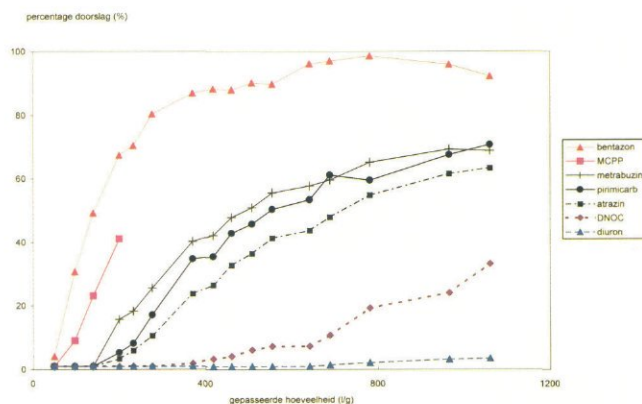


dering van bestrijdingsmiddelen door adsorptie. Hierbij worden mixen van bestrijdingsmiddelen (2 µg/l per bestrijdingsmiddel) aan natuurlijk water toegevoegd en over kolommetjes met gemalen actieve-kool geleid. De doorbraakcurven van de verschillende bestrijdingsmiddelen worden vervolgens online gemeten (Hopman 1994, Meerkerk 1995). In afbeelding 2 is het resultaat van een dergelijk minikolomexperiment met 'Mix-3' weergegeven.

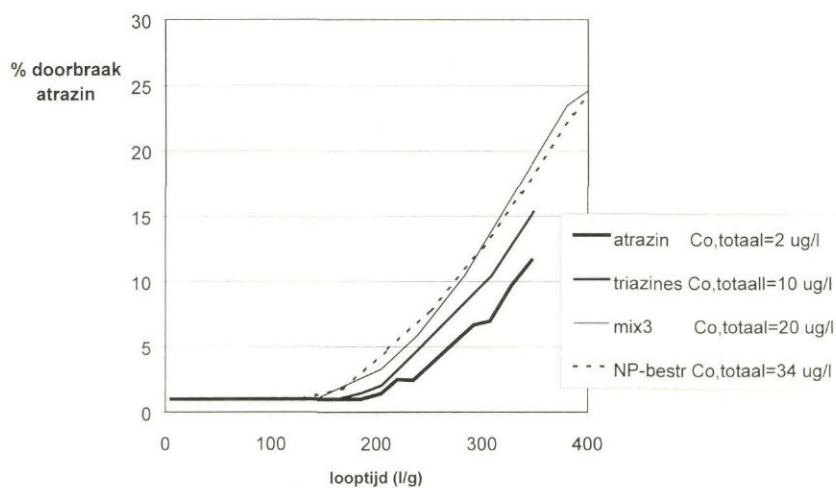
De bestrijdingsmiddelen in de mix beïnvloeden elkaar onderling nauwelijks. De opgeloste organische-stof is de grootste concurrent op het adsorptie-oppervlak omdat de concentratie daarvan vele malen hoger is (drinkwater in Nieuwegein ≈ 2800 µg/l). Het relatief-doorbraakmoment van een bestrijdingsmiddel wordt berekend uit het doorbraakmoment van

Tabel 1: Relatieve doorbraakmomenten gemeten in het drinkwater in Nieuwegein. De waarden zijn de gemiddelden van twee minikolomexperimenten met verschillende contacttijden.

Bestrijdingsmiddel	Relatief doorbraakmoment
Mix van triazines	
metribuzin	0,6
propazin	0,7
cyanazin	0,7
atrazin	1,0
simazin	2,1
Mix-3 negen bestrijdingsmiddelen	
bentazon	0,2
MCP	0,2
metribuzin	0,6
atrazin	1,0
pirimicarb	0,9
metamitron	> 6,0
diuron	5,6
MCPA	1,0
DNOC	2,0
Mix van NP-bestrijdingsmiddelen	
bromacil	0,6
chloorfenvinfos	1,7
cyanazin	0,7
desethylatrazin	1,1
desisopropyl-atrazin	2,1
desmetryn	1,3
atrazin	1,0
dimethoaat	1,0
ethoprofos	1,1
metribuzin	0,6
parathion-ethyl	> 5,1
terbutryn	0,9
terbutylazin	0,8
vamidothion	0,9



Afb. 2: Doorbraakcurves van bestrijdingsmiddelen (Mix-3) in het drinkwater van Nieuwegein gemeten gedurende één minikolomexperiment.



Afb. 3: Doorbraak van atrazin in het drinkwater van Nieuwegein vergeleken met de doorbraak van atrazin in de drie mixen. In de legenda is de totale concentratie bestrijdingsmiddelen aangegeven.

het betreffende bestrijdingsmiddel gedeeld door het doorbraakmoment van atrazin tijdens hetzelfde experiment. De relatieve doorbraakmomenten zoals gemeten voor drie mengsels van bestrijdingsmiddelen in het drinkwater in Nieuwegein zijn samengevat in tabel 1.

De invloed van de mix van bestrijdingsmiddelen op de individuele doorbraak van bestrijdingsmiddelen is weliswaar klein ten opzichte van de invloed van de overige organische verbindingen in het water, maar de invloed is zeker niet verwaarloosbaar. In afbeelding 3 is de doorbraak van atrazin als enig bestrijdingsmiddel in het drinkwater van Nieuwegein en atrazin in de drie mengsels (Mix-triazines, Mix-3 en Mix-NP, zie ook tabel 1) weergegeven. Duidelijk is te zien dat indien er meer bestrijdingsmiddelen in de mix aanwezig zijn, de doorbraak eerder plaatsvindt. De gedachte is dat dezelfde (extra) concurrentie dezelfde gevolgen heeft voor de andere bestrijdingsmiddelen en dat het relatief-doorbraakmoment daardoor onafhankelijk is van het gebruikte mengsel. Dat deze aanname in ieder geval niet tot grote fouten leidt, blijkt uit het feit dat voor het relatief-doorbraak-

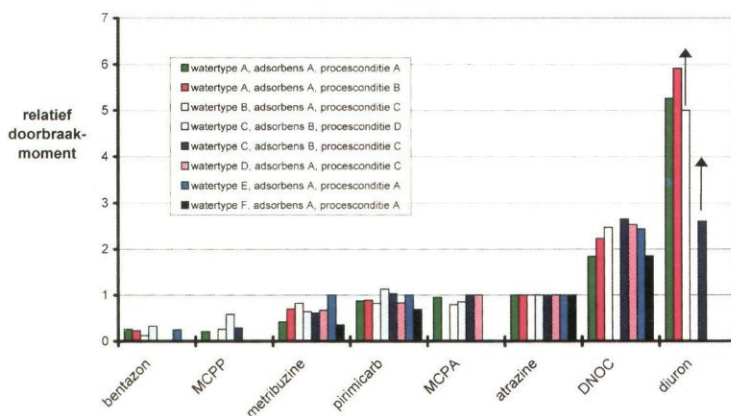
moment van metribuzin steeds 0,6 wordt gevonden onafhankelijk van de mix (zie tabel 1). Ook het relatieve doorbraakmoment gevonden voor cyanazin in het mengsel van triazines is gelijk aan de waarde gemeten in het mengsel van NP-bestrijdingsmiddelen.

Doordat de doorbraak van individuele bestrijdingsmiddelen genormeerd wordt naar de atrazin-doorbraak is de index redelijk ongevoelig voor verschillen in watertypes, adsorptie en procescondities (zie afbeelding 4). De nauwkeurigheid van de parameter is redelijk, en voor een eerste indicatie acceptabel.

Biologische afbraak van bestrijdingsmiddelen

De in tabel 1 opgenomen waarden zijn gemeten onder omstandigheden waar biologische afbraak van bestrijdingsmiddelen vrijwel is uitgesloten. In praktijkfilters moet echter, afhankelijk van het bestrijdingsmiddel, rekening gehouden worden met biologische afbraak en zal doorbraak in die gevallen veel later optreden dan op basis van het relatieve-doorbraakmoment wordt ingeschat. Het relatieve-doorbraakmoment is dan ook een 'worst-case' benadering.





Afb. 4: Relatieve-doorbraakmomenten gemeten in minikolomexperimenten met mix-3. Doorbraak van metamitron is in geen van de experimenten waargenomen. In twee experimenten is het experiment stopgezet voordat doorbraak van diuron kon worden vastgesteld (aangegeven met een pijl in de grafiek).

relatieve doorbraakmomenten

	Minikolom experiment (zie tabel 1)	Proefkolom contacttijd = 7 min	Proefkolom contacttijd = 10 min	Proefkolom contacttijd = 15 min	Proefkolom contacttijd = 20 min
bentazon	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4
pirimicarb	0,9	0,8	1,0	0,8	1,0
metamitron	> 6,0	> 4,6	–	–	–
diuron	5,6	> 4,6	–	–	–
DNOC	2,0	4,6	–	–	–

Tabel 2: Resultaten proefkolommen met actieve-kool (F400) in de proefhal in Vechterveerd.

relatieve doorbraakmomenten

	Minikolom experiment (zie tabel 1)	Proefkolom contacttijd = 6 min	Proefkolom contacttijd = 13 min	Proefkolom contacttijd = 25 min
bentazon	0,2	0,4	0,5	0,5
diuron	5,6	> 3,8	–	–
DNOC	2,0	1,6	–	–

Tabel 3: Resultaten proefkolommen met actieve-kool (F400) in de proefhal van De Punt.

Gebruik van de nieuwe index

Bedrijf X heeft in een oevergrondwaterwinning al jaren last van bentazon in een concentratie van ongeveer 0,4 µg/l. Voor de verwijdering van bentazon worden actieve-koolfilters ingezet. Voorspellingen geven aan dat diuron in vergelijkbare concentraties als bentazon 'onderweg' is naar de winningsputten. Is de huidige contacttijd voldoende en/of gaat de regeneratiefrequentie omhoog? Het relatieve-doorbraakmoment geeft aan dat er waarschijnlijk weinig aan de hand is: het relatieve-doorbraakmoment van bentazon en diuron verschillen een factor 28 (5,6/0,2). De kolommen worden dus vrijwel zeker geregenereerd lang voordat diuron-doorbraak optreedt. Uiteraard dient het reinwater wel regelmatig op diuron gecontroleerd te worden!

Vergelijking relatief-doorbraak-moment met doorbraak in proefinstallaties

In proeffilters van de WMO (Vechterveerd) en Waterbedrijf Groningen (De Punt) zijn experimenten uitgevoerd met duurdoseringen van mixen van bestrijdingsmiddelen. Atrazine was in beide gevallen in de mixen aanwezig zodat ook hier berekening van relatieve-doorbraakmomenten mogelijk was. De resultaten zijn weergegeven in tabel 2 en 3. De conclusie is dat de relatieve doorbraakmomenten gemeten in minikolomexperimenten redelijk correleren met relatieve-doorbraakmomenten in proeffilters. Hoewel de nauwkeurigheid niet zeer groot is, is de nieuwe index een eenvoudig en snel hulpmiddel om adsorptie-eigenschappen van bestrijdingsmiddelen in te schatten.

Conclusies

- Polariteit in de vorm van log(K_{ow}) zegt weinig over doorbraak van bestrijdingsmiddelen in actieve- koolfiltratie.
- Het relatief-doorbraakmoment is een nieuwe index die uitsluitend afhankelijk is van eigenschappen van bestrijdingsmiddelen en onafhankelijk van het type actieve-kool, watertype of procescondities.
- Het relatief-doorbraakmoment geeft snel een eerste indicatie voor de verwijdering van een bestrijdingsmiddel.
- De nieuwe index correleert met waarnemingen in proeffilters.

1) Polaire stoffen hebben een lage K_{ow}, apolaire stoffen hebben een hoge K_{ow}

2) Het doorbraak-moment wordt gedefinieerd als het moment, uitgedrukt in bedvolumes of dagen, waarbij de effluentconcentratie bestrijdingsmiddel de norm van 0,1 µg/l overschrijdt

LITERATUUR

- Blum, D.J.W., Suffet, I.H., 'Development of a method to predict the adsorption of organic chemicals on activated carbon' chapter 4 in: Influence and removal of organics in drinkingwater', editor: J. Mallevialle, Lewis Publishers, CRC-press Boca Raton, Florida 1992.
- Bockting, G.J.M., e.a., 'Soil-water Partition Coefficients for Organic Compounds', RIVM-rapport 679101013, december 1993.
- Hopman, R., e.a., 'Eigenschappen en gegevens van bestrijdingsmiddelen', Kiwa SWI 90.168, december 1990.
- Hopman, R., e.a., 'Minikolom tests for the evaluation of pesticide removal by adsorption', Water Supply Vol.14, Amsterdam, p 49-60, 1994.
- Linders, J.B.H.J., e.a., 'Pesticides: Benefaction or Pandora's Box', RIVM-rapport 679101014, maart 1994.
- Meerkerk, M.A. en Siegers, W.G., 'De minikolomopstelling', Kiwa-rapport SWI 95.112, Nieuwegein 1995.