

Het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening verricht speurwerk o.m. op de gebieden van verontreiniging van grond- en oppervlaktewater met organische stoffen en van waterzuiveringsmethodieken. De chemische, microbiologische en biologische aspecten hiervan zullen in het vervolg regelmatig in dit tijdschrift worden gepubliceerd.

SUMMARY

Selective concentration and tentative identification of taste and odour compounds from infiltrated riverwater

Taste and odour producing substances have been isolated from the used aeration air of the non submerged prefilter stage of a purification plant, treating river-infiltrated groundwater. The volatile compounds were isolated by a refrigerating process in which water vapour is condensed, followed by activated carbon adsorption of the so dried air. In this way, the volatile odour producing substances were sharply separated from all other water dissolved non-interesting organic compounds, such as humic acids. Extracts in different solvents have been examined by GLC. One of the two main polar compounds was identified as an iso C 5 fatty acid, which is supposed to be of bacterial origin. Three other polar compounds and 24 non-polar substances, among these several hydrocarbons, were found. The search for identification is continued.

Identificatie van reuk- en smaakstoffen in grondwater na selectieve ophoping

1. Inleiding

Het optreden en geleidelijk toenemen van reuk- en smaakbezwaren bij een grondwaterpompstation in het rivierengebied werd aanleiding tot een uitvoerig onderzoek naar de herkomst en de oorzaken hiervan.

De putten van het pompstation zijn op een afstand van 5 - 150 m gelegen van een aan het terrein grenzend havengebied en op een diepte van 17 - 27 m — m.v. afgewerkt, onder voldoende dikke afsluitende lagen. Toch wordt hier desondanks in belangrijke mate z.g. oeverinfiltraat onttrokken. Het onttrokken water is in bacteriologisch opzicht steeds volkomen betrouwbaar gebleken.

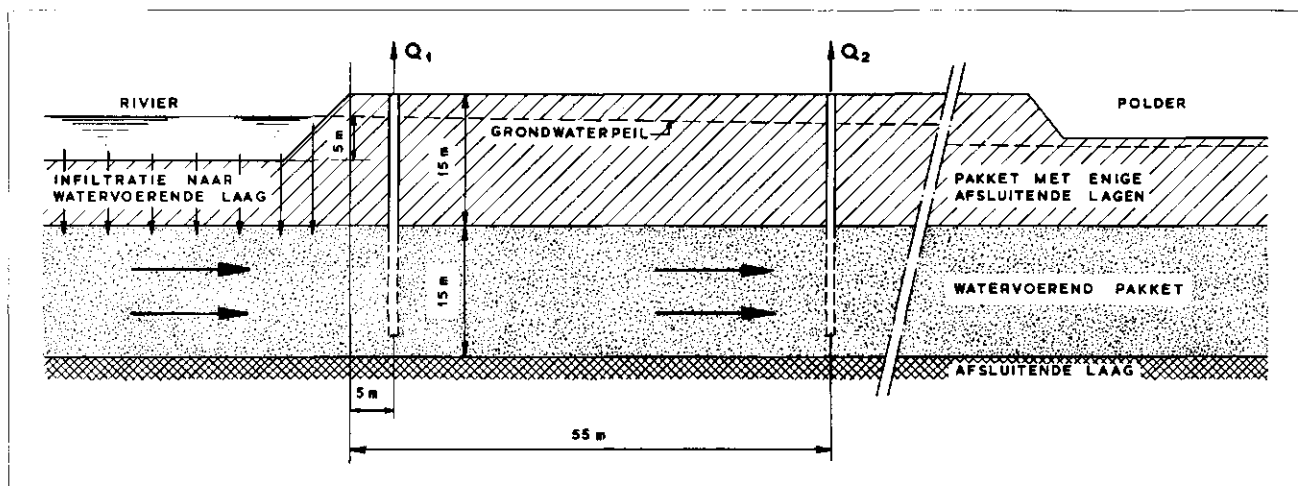
In verband met de vermoede aanwezigheid van uit het rivierwater afkomstige reuk- en smaakstoffen, werd tot het instellen van een onderzoek naar de verblijftijd van het rivierwater in de ondergrond besloten.

Zoals uit de in afb. 1 afgebeelde situatieschets blijkt kan het verblijf van het rivierwater in de ondergrond in twee fasen worden verdeeld. De eerste fase is die waarbij het rivierwater door verschillende afsluitende lagen tot in het watervoerende pakket infiltreert, terwijl onder de tweede fase het transport in het watervoerende pakket verstaan wordt van onder de rivierbedding tot aan het betreffende putfilter. De verblijftijd van het rivierwater in de eerste fase

werd bepaald door het tijdstip vast te stellen waarop een hoog chloridegehalte van het rivierwater in de voorafgaande periode het putfilter bereikte dat op 5 m afstand van de rivieroever ligt. Bij verwaarlozing van de tijd die het gefiltreerde rivierwater nodig heeft om de weg in het watervoerende pakket naar dit putfilter af te leggen, kon een verblijftijd in de eerste fase van ten minste 6 maanden worden afgeleid. In verband met de onbekende K_D -waarde van het watervoerende pakket werd voor de bepaling van de verblijftijd in de tweede fase een proef genomen met een zoutinjectie in de op 5 m afstand van de rivier gelegen put. Bij de op een afstand van ongeveer 50 m landinwaarts gelegen put werd, door bepaling van de chloridegehalten, een verblijftijd berekend van 7 - 9 maanden. Aangenomen mocht dus worden dat de totale verblijftijd van het rivierwater in de ondergrond, afhankelijk van de afstand van de pompputten tot de rivier, kan variëren van minimaal een half jaar tot drie jaar of langer. Overigens zal het percentage rivierwater in het opgepompte water geringer worden naarmate de pompputten meer landinwaarts gelegen zijn.

Enigszins verrassend zijn de gevonden relatief lange verblijftijden van het water in de bodem ten opzichte van de geleidelijk opgetreden en steeds sterker geworden smaakbezwaren van het water. In tabel I zijn de smaakverdunningsmetingen met smakeloos water aangegeven van het water uit de

Afb. 1 - Schematische situatie schets.



TABEL I - Reuk, smaak en smaakverduunningen van het ruwe water. De smaakverduunning is de hoeveelheid smakeloos water nodig om de smaak juist niet meer waarneembaar te maken.

Bronnummer	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reuk	gronderig	H ₂ S	H ₂ S	gronderig + H ₂ S	H ₂ S + phenol	olie + amine	olie + amine
Smaak	gronderig + H ₂ S	gronderig + H ₂ S	gronderig + H ₂ S	gronderig + H ₂ S	H ₂ S + phenol	gronderig	gronderig + wrang
Smaakverduunning	1 : 2	1 : 2	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 5

Bronnummer	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Reuk	H ₂ S + amine	H ₂ S + phenol + amine	H ₂ S + olie + phenol	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S + muf
Smaak	gronderig + wrang	gronderig + wrang	H ₂ S + phenol + wrang	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S + wrang	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S + gronderig
Smaakverduunning	1 : 3	1 : 3	1 : 2	1 : 3	1 : 2	1 : 3	1 : 3	1 : 2	1 : 2

verschillende putten. Praktisch heeft het water uit alle putten een smaak die niet alleen van het ijzergehalte afkomstig is.

Veel duidelijker zijn de smaakbezwaren in het gezuiverde water. De intensieve beluchting in de met geforceerde luchttoevoer uitgeruste droogfilters van dit pompstation was blijkbaar onvoldoende om de reuk- en smaakstoffen uit te blazen of door oxidatieprocessen te verwijderen. De doorgevoerde en naar buiten afgeleide lucht had echter een zeer sterke reuk die moeilijk is te beschrijven, doch reminiscenties verwekt met olieafval en afvalwaterzuiveringen.

De optredende smaakbezwaren van het water na een verblijftijd van een half jaar of langer zijn alleen dan te verklaren indien zij een gevolg zijn van de verontreiniging van het infiltrerende rivierwater met moeilijk aantastbare organische stoffen die anaeroob slechts uiterst langzaam bacterieel worden afgebroken, dan wel bestaan uit anaeroob niet verder afgebroken bacteriële oxidatieproducten van deze verontreinigingen.

Er treedt immers door adsorptie aan het slib van rivierbeddingen aan sterke accumulatie op van allerlei verontreinigingen zoals minerale oliën.

Er is bij de isolatie van reuk- en smaakstoffen uit het grondwater (van oorsprong gedeeltelijk rivierwater) uitgegaan van de nog niet eerder toegepaste gedachte, dat reuk- en smaakstoffen vluchtig moeten zijn en dus uit de beluchtingslucht moeten zijn te isoleren, waarbij deze reukstoffen tevens worden gescheiden van de, bij de analyse storende, niet vluchtige organische stoffen van plantaardige of dierlijke oorsprong zoals de humuszuren. Polaire vluchtige omzettingsproducten van bacteriële aard worden hierbij eveneens geïsoleerd.

Uit de continu doorgeblazen lucht van de droogfilterinstallaties die deze voorscheiding tussen vluchtige en niet vluchtige bestanddelen bewerkt, werd nu het vocht gecondenseerd via een koelsysteem, zoals in afb. 2 is afgebeeld, waarna tenslotte de zo gedroogde lucht door een actief koolfilter werd geleid, dat voordien met het later toe te passen extractiemiddel vrij was gemaakt van extraheerbare geadsorbeerde organische stoffen.

Het condensaat en het actieve koolextract vormden de uitgangspunten voor het onderzoek van de in het water aanwezige vluchtige organische stoffen.

2. Instrumentatie

De fysische scheiding van de in het actieve koolextract en het condensaat aanwezige stoffen werd uitgevoerd met een GLC gaschromatograaf, bestaande uit een Philips oven en analysetop PV 4050 + 4055, temperatuurcontrole-apparaat PV 4066 en Ionisatie Amplifier PV 4075.

De gebruikte kolommen waren van roestvrijstaal, 2 m lang, 2 mm doorsnee en gevuld met Apiezon L; als elutiegas werd stikstof of argon gebruikt, waardoor de vluchtige componenten ongeveer volgens opklimmend kookpunt werden gescheiden.

Na de scheiding werden de vluchtige stoffen gedetecteerd met een vlamionisatie detector (FID) PV 4111 of een electron capture detector (ECD) PV 4077. Het door de detector afgegeven signaal werd na versterking geregistreerd door een Flatbed recorder PM 8.000.

Gebruikte gassen waren voor FID:

Spoelgas : 25 ml stikstof/min.

Detectorgassen: 25 ml waterstof/min.
250 ml lucht/min.

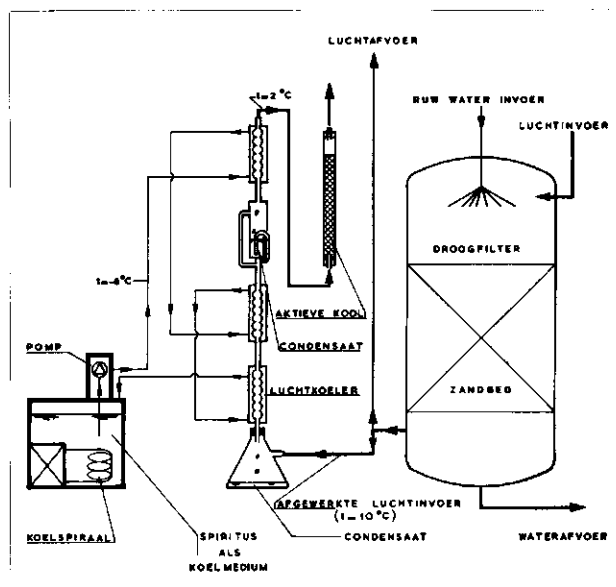
en voor ECD :

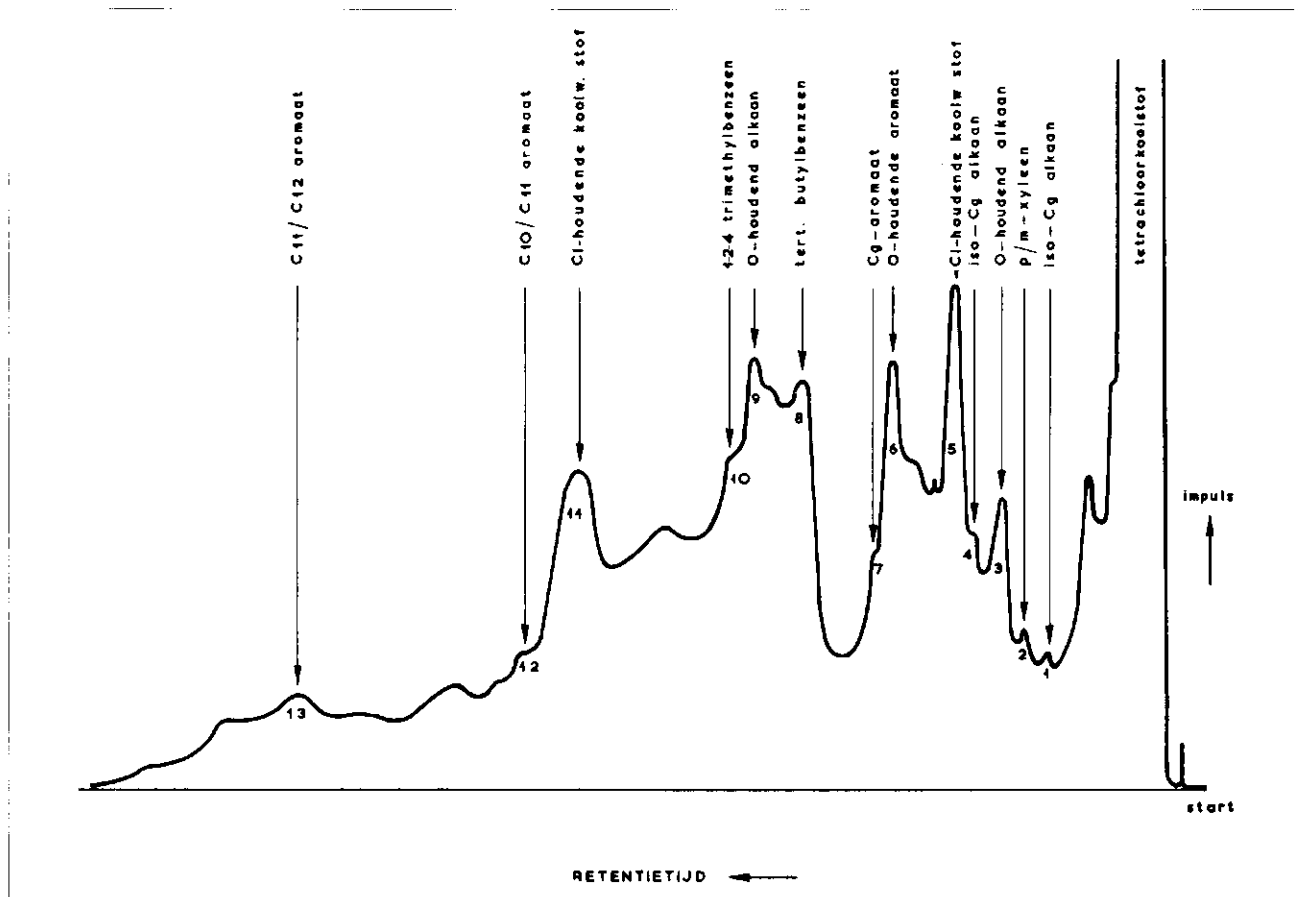
Spoelgas : 10 ml argon met 10 % methaan/min.

Detectorgas : 100 ml argon met 10 % methaan/min.

Kwantitatieve berekeningen aan de chromatogrammen werden uitgevoerd door triangulatie van de piekoppervlakken of door opmeting met een Kipp-Integrator BC-699 N.

Afb. 2 - Schematische weergave van het toegepaste principe van selectieve reuk- en smaakstof ophoping naar vluchtigheid, uit ruw grondwater door middel van uitblazing met lucht in gelijkstroom.





Afb. 3 - Gaschromatogram van het actieve kool-tetra-extract.

3. Vluchtige stoffen uit de afgewerkte lucht in de actieve koolextracten

3.1. Detectie van de vluchtige organische stoffen in de actieve koolextracten

Na een beluchtingsperiode van 2-4 weken werd 50 gram actieve kool geëxtraheerd met resp. 150 ml pentaan, tetrachloorkoolstof, toluen of aceton. Na concentreren van de extracten door afdestilleren van het extractiemiddel tot een 10 maal zo klein volume werd van elk extract een chromatogram opgenomen bij een oventemperatuur van 100° C. Het chromatogram van het geconcentreerde tetra-extract is in afb. 3 weergegeven.

3.2. Aard van de aan actieve kool geadsorbeerde organische stoffen

Om na te gaan of de aan de kool geadsorbeerde stoffen een

polair dan wel een apolair karakter bezaten werd 0,5 ml van het geconcentreerde tetra-extract uitgeschud met 5 ml aangezuurd (pH = 1) en met 5 ml alkalisch gemaakt (pH = 13) water. Voor de hier beschouwde laagmoleculaire verbindingen is zodoende in het algemeen een scheiding te bewerken.

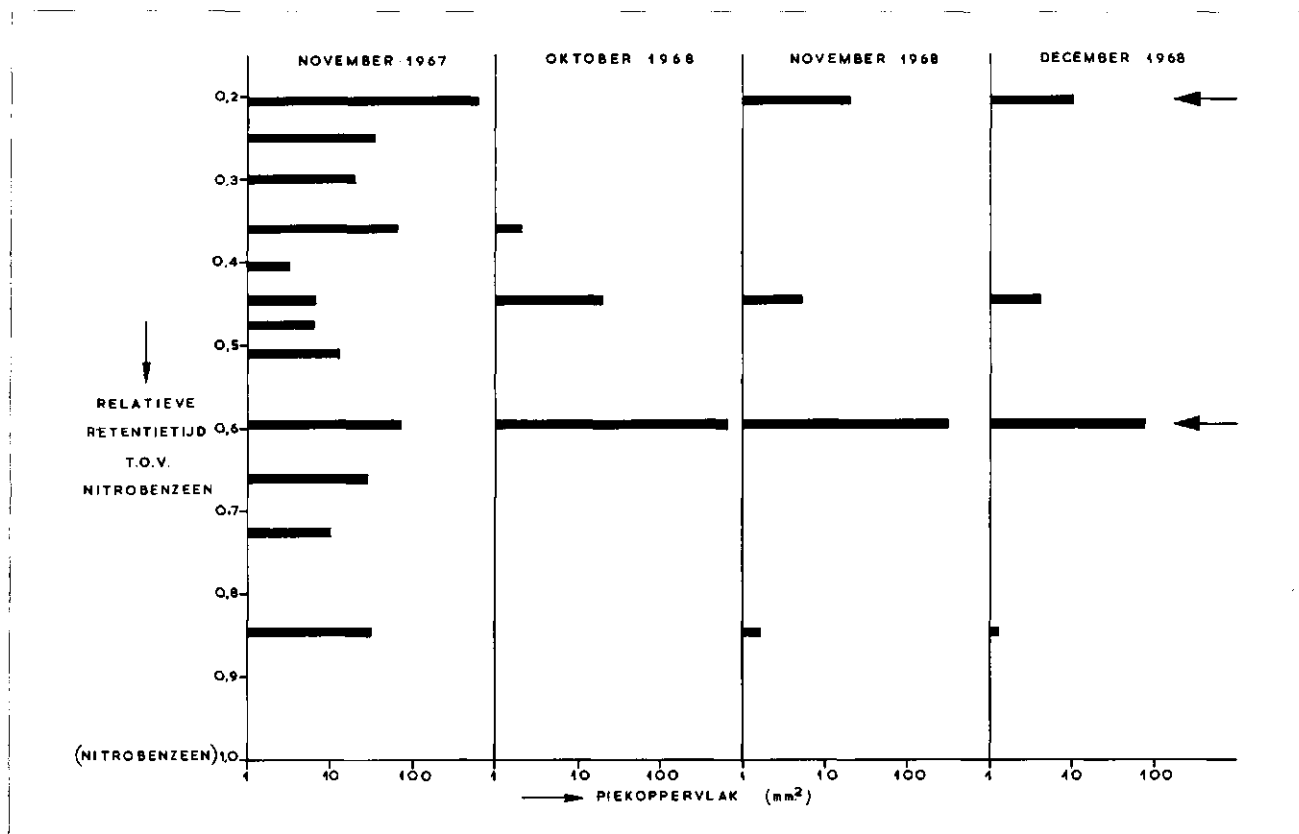
In het aangezuurde water zullen nu amines en in het alkalische water fenolen en zuren van de tetra naar de waterfase overgaan. Bij geen van de gedetecteerde organische stoffen werd echter een dergelijk polair karakter waargenomen. Dit toont aan dat aanwezige polaire stoffen zoals amines, alcoholen en vetzuren in het condensaat en niet in de actieve kool opgehoopt worden.

In de actieve kool zullen nu in hoofdzaak onderstaande klassen van organische verbindingen aanwezig kunnen zijn.

a. Koolwaterstoffen (alkanen en aromaten);

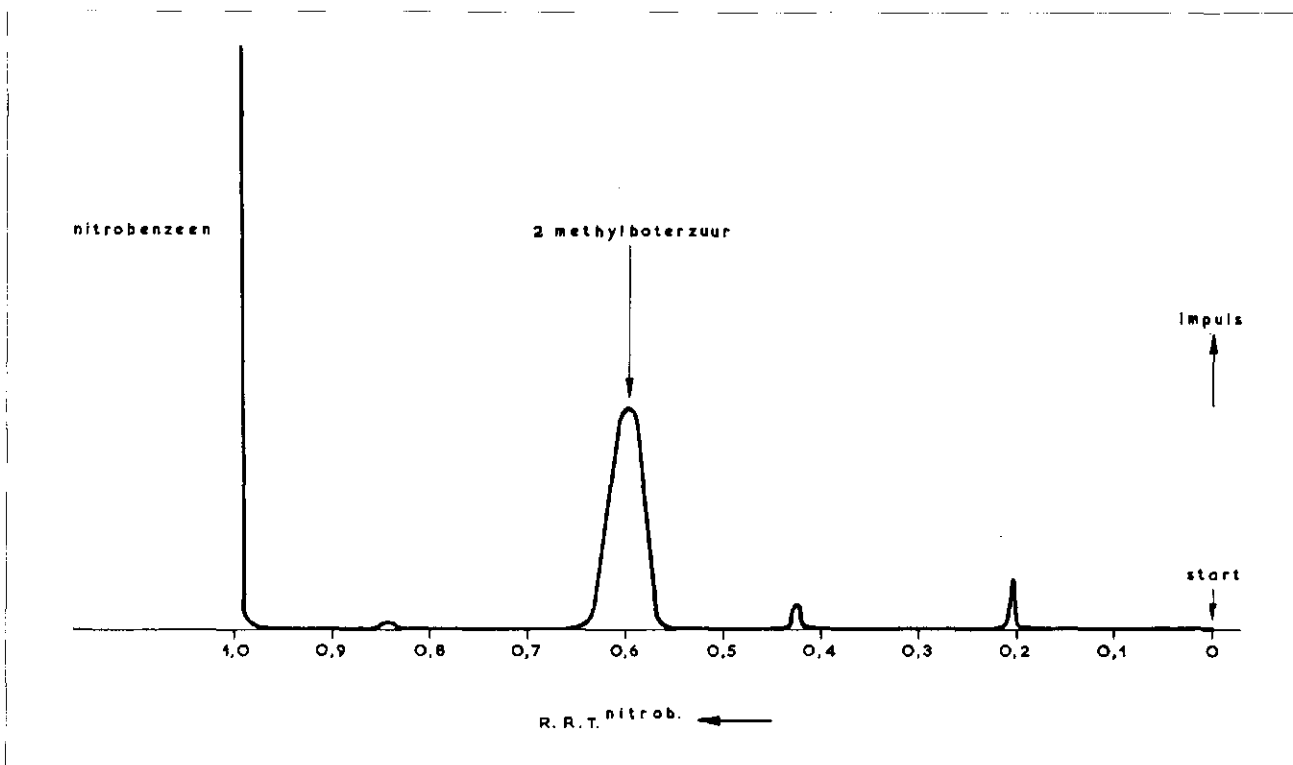
TABEL II - Overzicht van het karakter van enige chromatografisch aantoonbare organische stoffen (zie afb. 3) in het actieve kool-tetra-extract.

Piekn.	Oplosbaar in			Aceton	ECD	Karakter van de organische stof
	Tetra	Pentaan	Tolueen			
1	±	++	--	±	—	alkaan
2	+	+	++	±	—	aromaat
3	++	++	+	++	—	O-houdend alkaan
4	+	++	+	+	—	alkaan
5	+++	+	±	+	+++	Cl-koolwaterstof
6	+++	+	+++	+++	—	O-houdende aromaat
7	±	±	++	±	—	aromaat
8	++	+++	+++	±	—	aromaat
9	++	++	+	+++	—	O-houdend alkaan
10	±	±	+++	±	—	aromaat
11	+++	+++	++	+	+++	Cl-koolwaterstof
12	±	+	+++	+	—	aromaat
13	+	+++	+++	++	—	aromaat



Afb. 4 - Blokgrafieken van enige gaschromatogrammen van condensaten (zie voor verklaring tekst).

Afb. 5 - Gaschromatogram van condensaat november 1968 — nitrobenzeen-extract.



- b. Zuurstofhoudende, weinig polaire koolwaterstofprodukten (aldehyden, ketonen, aethers en esters);
- c. Gechloreerde koolwaterstoffen.

Teneinde deze klassen van verbindingen te kunnen onderscheiden werd voor elke piek in het chromatogram de relatieve piekoppervlakte in de vier extracten (pentaan, tetra, toluen en aceton) vergeleken. Zo zullen in het pentaan-extract vooral de alkanen, in het toluenextract de aromaten, in het tetra-extract gechloreerde koolwaterstoffen en in het aceton-extract vooral de zuurstofhoudende verbindingen in relatief grote hoeveelheden aanwezig zijn.

Voor zover met deze methode een duidelijke indicatie werd verkregen, is het resultaat van de relatieve oplosbaarheid van de opgehoopte organische stoffen in de verschillende extractiemiddelen samengevat in tabel II. Van het tetra-extract werd tevens een chromatogram met electron capture detectie (ECD) opgenomen, waarmee speciaal gehalogeneerde verbindingen duidelijk gedetecteerd kunnen worden. Het resultaat hiervan is tevens in tabel II vermeld.

De in afb. 3 weergegeven gedeeltelijke analyse van het tetra-extract is behalve uit datgene wat in tabel II vermeld is, verkregen door deze gegevens te combineren met het uit de plaats in het chromatogram te schatten kookgebied en controle van de aangegeven aromatische verbindingen (p/m xyleen, tert. butylbenzeen, 1-2-4-trimethylbenzeen) door deze als sporen aan het extract toe te voegen, waarna de betreffende pieken hiermee identiek bleken.

De aard van de in de actieve kool opgehoopte vluchtige organische stoffen bevestigt dus het op reuk en smaakproeven gegronde vermoeden dat aardolieprodukten, zoals alkanen en aromaten, via de rivierbodem infiltreren in het grondwater. Daar het geïnfiltrerde rivierwater in het begin nog zuurstof bevat zullen gedurende deze periode koolwaterstoffen door microbiologische oxidatie afgebroken worden. Sommige koolwaterstoffen met vertakte ketens zijn echter zeer moeilijk aantastbaar waardoor tussenprodukten van de oxidatieve afbraak zoals alcohollen, aldehyden en carbonzuren zich in deze gevallen kunnen ophopen. Dergelijke ophopingsprodukten zullen gedurende de anaerobe fase van het verblijf in de grond geconserveerd blijven voor zover zij inert zijn voor methaangistingsprocessen.

Daar de ophopingsprodukten van deze moeilijk afbrekbare koolwaterstoffen een polair karakter bezitten zullen dergelijke stoffen indien zij vluchtig zijn, opgehoopt worden in het condensaat van de afgewerkte beluchtingslucht.

4. Vluchtige stoffen uit de afgewerkte lucht in de condensaten

4.1. Detectie van de vluchtige organische stoffen in de condensaten

Van het condensaat werd 25 ml uitgeschud met 0,5 ml nitrobenzeen waarvan 1 microliter geïnjecteerd werd in de gaschromatograaf bij 125° C.

De gaschromatografische analyses van het condensaat verkregen in resp. november 1967 en oktober, november en december 1968, zijn in een blokgrafiek verwerkt (zie afb. 4). In de blokgrafiek is verticaal de relatieve retentietijd (RRT) t.o.v. nitrobenzeen (RRT = 1,0) uitgezet en horizontaal het gemeten piekoppervlak in mm² van de betreffende component op een logaritmische schaal.

Ter verduidelijking is in afb. 5 een gaschromatogram van het in november 1968 verkregen nitrobenzeen-condensaat-extract afgebeeld.

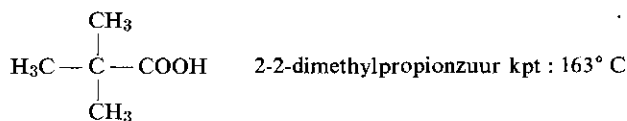
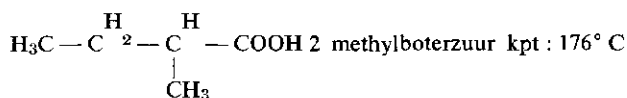
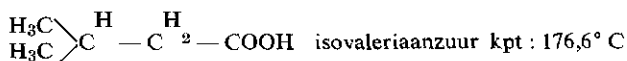
De twee hoofdkomponenten in de condensaten hebben een relatieve retentietijd (RRT) van 0,205 en 0,595. De eerste component met RRT = 0,205, overweegt sterk in de maand november 1967 terwijl eind 1968 vooral de component met RRT = 0,595 domineert.

4.2. Aard van de vluchtige organische stoffen in de condensaten

De eind 1968 optredende hoofdkomponent met RRT = 0,595 bleek in nitrobenzeen 7 x beter op te lossen dan in toluen en 20 x beter dan in cyclohexaan. Het piekoppervlak bleef even groot wanneer de waterfase voor extractie met nitrobenzeen werd aangezuurd. Alkalisch maken van de waterfase deed de piek echter tot 5 % van het oorspronkelijke oppervlak afnemen. Combinatie van deze gegevens met het feit dat phenol dezelfde RRT bezit deed het vermoeden rijzen dat de component hiermee identiek was.

Bij papierchromatografisch onderzoek en identificatie met ferrichloride kon echter geen phenol aangetoond worden. Een andere mogelijkheid was dat de component een vetzuur is met aan de carbonzuurgroep een vertakte alifatische staart. Wegens de RRT waarde van 0,595 moet het kookpunt van deze component ongeveer 175° C zijn.

In dit gebied koken enige iso C5-vetzuren zoals



Wegens het lage kookpunt met 2-2-dimethylpropionzuur als mogelijkheid uitgesloten worden. Van de twee overige vetzuren (isovaleriaan- en 2-methylboterzuur) is bekend dat isovaleriaanzuur, dat een β-methylcarbonzuur is, bacteriologisch aantastbaar is [lit. 1 en 2] terwijl dit niet het geval is met 2-methyl boterzuur (een α-methylcarbonzuur). Deze laatste stof is dus het meest waarschijnlijk als ophopingsprodukt van bacteriële oxidatie van vertakte koolwaterstofketens die aan één uiteinde aan het C3-atoom een methyl-vertakking bezitten.

Definitieve bevestiging van de aanwezigheid van een iso C5-vetzuur werd op het Laboratorium voor Chemische Technologie van de Technische Hogeschool te Delft met behulp van een massaspectrometer door ir. A. P. Meijers gevonden.

Uit het massaspectrogram bleek dat de component een molekulgewicht van 102 bezat, terwijl tevens de aanwezigheid van een carbonzuurgroep kwam vast te staan. De hoofdkomponent in de periode eind 1968 is dus een iso C5-vetzuur, met 2-methylboterzuur als meest waarschijnlijke mogelijkheid.

Op de aard van ophopingsprodukten na bacteriologische oxidatie van moeilijk aantastbare koolwaterstoffen hopen wij bij een volgende publicatie nader in te gaan.

Literatuur

1. Linden, A. C. v. d. en Thijsse, G. J. E. C. H. Oppenheimer, *Symposium on Marine Microbiology*, Thomas Springfield, III (1963), 475-480.
2. Thijsse, G. J. E. en Linden, A. C. v. d. *Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. Serol.* 27 (1961) 171-179.