

drinkwater uit oevergrondwater



keuringsinstituut voor waterleidingartikelen kiwa n.v.

mededeling nr. 89

MEDEDELING NR. 89

DRINKWATER UIT OEVERGRONDWATER: HYDROLOGIE,
KWALITEIT EN ZUIVERING

Eindredactie: D. van der Kooij

Nieuwegein, mei 1985

Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V.

Correspondentieadres

Sir Winston Churchill-laan 273

Postbus 70

2280 AB RIJSWIJK

Telefoon (070) 90 27 20

Telex 32480

Postrekening 52 92 95

Speurwerklaboratorium

Groningenhaven 7

Postbus 1072

3430 BB NIEUWEGEIN

Telefoon (03402) 6 08 60

Omslagfoto : A. Brandt

INHOUD

	blz.
VOORWOORD	8
SAMENVATTING	10
VERANTWOORDING	22
1 INLEIDING	1.1
(D. van der Kooij)	
1.1 Oevergrondwaterwinning	1.1
1.2 Kwaliteitsproblemen	1.3
1.3 Onderzoek	1.5
1.4 Literatuur	1.8
2 HYDROLOGIE, HERKENNING EN DATERING	2.1
(P.J. Stuyfzand)	
2.1 Inleiding	2.1
2.2 Hydrologische aspecten	2.1
2.2.1 Hydrogeologische opbouw Rijnvlakte	2.1
2.2.2 Ontstaan en vóórkomen van Rijnsoever- grondwater	2.9
2.2.3 Winning van Rijnsoevergrondwater	2.11
2.3 Herkenning	2.19
2.3.1 Algemeen	2.19
2.3.2 Zuurstof-18 ($\delta^{18}\text{O}$)	2.23
2.3.3 Magnesium (Mg)	2.28
2.3.4 Chloride (Cl)	2.31
2.3.5 Fluoride (F)	2.34
2.3.6 Bromide (Br)	2.37
2.3.7 Lithium en borium (Li en B)	2.39
2.3.8 Barium (Ba)	2.42
2.3.9 Niet-natuurlijke tracers	2.45
2.3.10 Mangaan (Mn)	2.45
2.4 Datering	2.47
2.4.1 Algemeen	2.47

	blz.
2.4.2 Tritium (^3H)	2.48
2.4.3 Chloride (Cl)	2.54
2.4.4 Tritium en chloride	2.56
2.5 Conclusies	2.58
2.6 Aanbevelingen	2.60
Verantwoording	2.61
2.7 Literatuur	2.61
 3 ANORGANISCHE BESTANDDELEN (P.J. Stuyfzand)	 3.1
3.1 Inleiding	3.1
3.2 Rijnwater	3.3
3.2.1 Algemeen overzicht	3.3
3.2.2 Trends in kwaliteit	3.4
3.2.3 Belangrijke correlaties	3.9
3.2.4 Slibgebondenheid	3.11
3.3 Rijnsoevergrondwater	3.13
3.3.1 Algemeen overzicht	3.13
3.3.2 Classificatie en typering	3.17
3.3.3 Berekening van de kwaliteits- verandering	3.20
3.3.4 Tijdsafhankelijke variaties	3.22
3.3.5 Ruimtelijke variaties	3.30
3.3.6 Processen	3.34
3.3.7 Kwantificering	3.44
3.4 Drinkwater	3.47
3.5 Conclusies	3.49
3.6 Aanbeveling	3.53
Verantwoording	3.53
3.7 Literatuur	3.54
 4 GROEPPARAMETERS (L.M. Puijker, H.M.J. Janssen)	 4.1
4.1 Achtergrond	4.1
4.2 Onderzochte parameters	4.5

	Blz.
4.2.1 Totaalmeting aan organisch materiaal	4.6
4.2.2 Elementbepaling (totaal) in geïsoleerde fracties organische verbindingen	4.6
4.2.3 Bepaling op specifieke groepen	4.8
4.3 Onderzoekprogramma	4.8
4.4 Resultaten en discussie	4.9
4.4.1 Algemeen	4.9
4.4.2 Organische stof (DOC, KMnO_4 , UV)	4.11
4.4.3 Organochloorverbindingen (AOCl, EOCl, VOCl, XOCl)	4.14
4.4.4 Organostikstof, organofosfor en organozwavel (ON, OP, OS)	4.23
4.4.5 Cholinesteraseremmers, minerale olie, fenol-index	4.28
4.5 Conclusies	4.34
4.6 Literatuur	4.35
 5 ORGANISCHE VERBINDINGEN (A. Noordsij, A. Brandt, P. Speksnijder)	 5.1
5.1 Inleiding	5.1
5.2 Opzet van het onderzoek	5.7
5.2.1 Onderzochte pompstations	5.7
5.2.2 Uitgevoerde analyses	5.8
5.3 Resultaten	5.11
5.3.1 Vluchtige organische stoffen	5.11
5.3.2 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (Borneff)	5.16
5.3.3 Polychloorbifenylen en chloorpesticiden	5.17
5.3.4 Matig- en niet-vluchtige apolaire en zwak-polaire verbindingen in XAD-isolaten	5.17
5.3.5 Gemiddeld moleculair gewicht	5.25
5.3.6 Toelichting bij de diverse verbindingsklassen en individuele verbindingen	5.26
5.4 Discussie	5.48

	Blz.
5.4.1 Wat is analyseerbaar?	5.49
5.4.2 Hoeveel is aangetoond?	5.49
5.4.3 Toetsing aan wettelijke voorschriften	5.50
5.4.4 Aard van organische verbindingen in oevergrondwater en hun gedrag bij bodempassage en in de zuivering	5.52
5.4.5 Relatie tot de rivier	5.59
5.5 Conclusies en aanbevelingen	5.61
5.6 Literatuur	5.63
 6 MICROBIOLOGISCHE ASPECTEN (D. van der Kooij)	 6.1
6.1 Inleiding	6.1
6.1.1 Algemeen	6.1
6.1.2 Beïnvloeding van bacteriologische en virologische gesteldheid	6.1
6.1.3 Microbiologische omzettingsprocessen	6.3
6.1.4 Het AOC-gehalte	6.4
6.1.5 Doelstellingen van het onderzoek	6.5
6.2 Kwaliteitsparameters	6.5
6.2.1 Fecale verontreiniging	6.5
6.2.2 Aerobe heterotrofe bacteriën	6.6
6.2.3 AOC-bepaling	6.8
6.3 Resultaten en discussie	6.11
6.3.1 De bacteriologische gesteldheid van het oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater	6.11
6.3.2 Het AOC-gehalte	6.14
6.3.3 De invloed van het rivierwater op de samenstelling van het oevergrondwater	6.17
6.4 Conclusies en aanbevelingen	6.21
6.4.1 Conclusies	6.21
6.4.2 Aanbevelingen	6.22
6.5 Literatuur	6.23

		Blz.
7	SMAAK (J.T. Groennou)	7.1
7.1	Inleiding	7.1
7.2	Het smaakgetal en hoe dit te bepalen	7.1
7.3	Enkele aspecten van de uitvoering van de smaakbepaling	7.3
7.4	Berekenen van het smaakgetal	7.5
7.5	Selectie van het panel	7.8
7.6	Resultaten	7.9
7.7	Verband tussen smaakgetal en andere kwaliteitsparameters	7.14
7.8	Conclusies en aanbevelingen	7.21
7.9	Literatuur	7.22
8	MUTAGENITEIT (M.A. van der Gaag, J.P. Oranje en M.E.F. Bolman)	8.1
8.1	Inleiding	8.1
8.2	Opzet van het onderzoek	8.1
8.2.1	Bemonstering	8.1
8.2.2	Isolatie- en opwerkingsprocedure	8.2
8.2.3	Amestest	8.2
8.3	Resultaten	8.3
8.3.1	Mutagene activiteit van rivierwater	8.3
8.3.2	Verloop van de mutagene activiteit tijdens de bodempassage in Opperduit	8.4
8.3.3	Mutagene activiteit in onbehandeld (oever)grondwater	8.4
8.3.4	Mutagene activiteit in drinkwater bereid uit oevergrondwater	8.8
8.4	Discussie	8.11
8.4.1	Is de mutagene activiteit in oever- grondwater afkomstig uit rivierwater?	8.11
8.4.2	Invloed van de zuivering op mutage- niteit	8.15

	Blz.
8.4.3 Relatie met andere parameters	8.18
8.4.4 Betekenis van mutagene activiteit in de Amestest	8.19
8.5 Conclusies en aanbevelingen	8.21
8.6 Literatuur	8.22
 9 TOXICOLOGISCHE ASPECTEN (P.C. Noordam)	 9.1
9.1 Inleiding	9.1
9.2 Toxiciteitsonderzoek	9.2
9.3 De voor de mens aanvaardbare opname	9.3
9.4 De vaststelling van normen	9.5
9.5 Beoordelingscriteria voor aangetroffen verbindingen	9.6
9.6 Mutageniteit	9.7
9.6.1 Erfelijke afwijkingen bij de mens	9.7
9.6.2 Standpunt Gezondheidsraad	9.8
9.6.3 Grenswaarden voor mutagene stoffen	9.9
9.7 Carcinogeniteit	9.10
9.7.1 Chemische stoffen en kanker bij de mens	9.10
9.7.2 De werking van carcinogene stoffen	9.12
9.7.3 Onderzoeksmethoden	9.13
9.7.4 Grenswaarden voor carcinogene stoffen	9.13
9.7.5 Regelingen op drinkwatergebied	9.15
9.8 Informatiebronnen	9.18
9.8.1 Mutageniteit	9.19
9.8.2 Carcinogeniteit	9.19
9.9 Resultaten van het literatuuronderzoek	9.20
9.9.1 Carcinogeniteit	9.20
9.9.2 Mutageniteit	9.22
9.9.3 Aanwezigheid in drinkwater	9.26
9.10 Discussie	9.28
9.10.1 Individuele verbindingen	9.28
9.10.2 Combinatiewerking	9.31
9.10.3 Nog niet-geïsoleerde verbindingen	9.34

		Blz.
9.10.4	Bijdragen andere milieucompartimenten	9.35
9.10.5	Internationaal overleg over zwarte lijst stoffen	9.37
9.11	Conclusies en aanbevelingen	9.38
9.12	Dankwoord	9.39
9.13	Literatuur	9.39
10	ZUIVERINGSPROCESSEN VOOR DE BEREIDING VAN DRINKWATER UIT OEVERGRONDWATER (J.C. Kruithof)	10.1
10.1	Inleiding	10.1
10.2	Inventarisatie van zuiveringspro- cessen voor de berekening van drink- water uit oevergrondwater	10.2
10.3	Invloed van de klassieke zuivering op analytisch-chemische, biologische organoleptische en toxicologische parameters	10.6
10.4	Invloed van ozonisatie en actieve koolfiltratie op chemische, biolo- gische, organoleptische en toxicolo- gische parameters	10.9
10.4.1	Ervaringen te Zwijndrecht	10.9
10.4.2	Ervaringen te Hardinxveld-Giessendam	10.13
10.4.3	Ervaringen te Zwolle (Engelse Werk)	10.18
10.5	Samenvatting en conclusies	10.20

BIJLAGE 1 GEGEVENS OVER BEMONSTERING

VOORWOORD

In ons land wordt tot heden slechts in beperkte mate oevergrondwater voor de bereiding van drinkwater benut. Op 24 locaties wordt per jaar in totaal ongeveer 70.000.000 m³ van deze grondstof gewonnen en tot drinkwater gezuiverd. Dit is minder dan 10 % van de hoeveelheid grondwater die ten behoeve van de openbare drinkwatervoorziening aan de bodem wordt onttrokken.

Genoemd aandeel zou groter kunnen zijn en zal dat in de toekomst wellicht ook worden, omdat het aantal claims dat door andere belanghebbenden dan onze bedrijfstak op het gebruik van bodem en water wordt gelegd sterk toeneemt.

Bovendien heeft het gebruik van oevergrondwater enige voordelen. De winning ervan kan plaatsvinden in gebieden waar bedoelde claims minder worden gelegd, de te winnen hoeveelheden zijn relatief groot en de winning scoort gunstig waar het de schade aan landbouw, fauna, flora en recreatie betreft. Bij een goede opzet van het wingebied kan de schade als gevolg van bodemzetting binnen aanvaardbare grenzen worden gehouden.

Daarnaast kan niet worden ontkend dat de veiligheid van de winning en de doelmatigheid van de over het algemeen toegepaste traditionele zuiveringsmethode steeds vaker ter discussie staan.

Wanneer enerzijds aan uitbreiding van de winning van oevergrondwater wordt gedacht en anderzijds toch enige terughoudendheid ten aanzien van deze grondstof bestaat, is het noodzakelijk door middel van onderzoek materiaal in handen te krijgen op grond waarvan een verdere uitbreiding van deze win-

ning kan worden verdedigd of kan worden afgewezen.

In dit kader is het van belang dat in het VEWIN/-KIWA-speurwerkprogramma het project "Kwaliteits-eisen van drinkwater bereid uit oevergrondwater, in relatie tot de aard van de grondstof en de hierop toegepaste waterbehandelingsprocessen" werd opgenomen. Dit project kwam eind 1982 tot uitvoering en thans ligt de KIWA-mededeling nr. 89 getiteld "Drinkwater uit oevergrondwater" voor u, die de benodigde informatie over oevergrondwater in ruime mate verschaft.

Gezien de aard van het onderwerp kreeg de studie een multidisciplinaire opzet en de verantwoordelijkheid voor de inhoud van de afzonderlijke hoofdstukken ligt daarom bij de desbetreffende auteurs. Vanzelfsprekend is getracht de inhoud van de hoofdstukken goed op elkaar af te stemmen.

Dank is verschuldigd aan de auteurs en hun medewerkers, aan hen die de voortgang van het project stimuleerden en aan de waterleidingbedrijven die aan het onderzoek medewerking verleenden.

Ing. J. Leijssenaar,
voorzitter van de
Commissie Oevergrondwater

SAMENVATTING

Algemeen

Op 24 plaatsen gelegen aan de rivieren Lek, Waal en andere Rijntakken wordt jaarlijks in totaal ongeveer 70 miljoen m³ drinkwater bereid uit oevergrondwater, dat wil zeggen grondwater dat voor ten minste 10 % uit geïnfiltreerd rivierwater (oeverfiltraat) bestaat. Dit drinkwater voldoet aan de eraan gestelde eisen. Een uitzondering hierop vormt in enkele gevallen de smaak van het water. Om deze reden is de aanwezigheid van organische stoffen in het drinkwater uitvoerig onderzocht.

Ondanks de in de bodem en bij de zuivering optredende eliminatie bevat het drinkwater op een aantal plaatsen een grote verscheidenheid aan organische verbindingen die afkomstig zijn uit de rivier. Dit is met name het geval op plaatsen waar het oevergrondwater voor een groot deel uit recent geïnfiltreerd rivierwater bestaat.

Met behulp van de Amestest is bovendien de aanwezigheid van mutagene stoffen in het drinkwater bereid uit oevergrondwater aangetoond. Slechts een deel van deze mutagene stoffen blijkt echter afkomstig te zijn uit de rivier. In monsters van grondwater zonder oeverfiltraat zijn namelijk ook mutagene effecten waargenomen die sterk overeenkwamen met de effecten van oevergrondwater.

Van ongeveer 180 geïsoleerde stoffen is de chemische identiteit vastgesteld. Een aantal van deze geïdentificeerde verbindingen heeft carcinogene en/of mutagene eigenschappen. De concentraties in het onderzochte drinkwater zijn kleiner dan enkele microgrammen per liter. Het gezondheidsrisico per individuele verbinding is, voor zover aan te geven, gering. Over het risico als gevolg van de gecombi-

neerde werking van meerdere, waaronder ook niet-geïdentificeerde, stoffen met carcinogene en/of mutagene eigenschappen bestaat onduidelijkheid. De aanwezigheid van dergelijke stoffen in drinkwater wordt daarom toch als ongewenst beschouwd.

Het smaakgetal van het drinkwater bereid uit oevergrondwater bleek hoger te zijn naarmate dit water voor een groter deel uit recent geïnfiltreerd rivierwater bestond. Tussen de in het water aangetroffen, geïdentificeerde, organische stoffen en het smaakgetal is geen rechtstreeks verband aangetoond.

De zuiveringsprocessen beluchting en filtratie hebben nauwelijks effect op de gehalten van de in het oevergrondwater aanwezige organische verbindingen. De smaak van het water kan sterk verbeteren door toepassing van ozonisatie en/of filtratie door actieve kool. Organische verbindingen en mutageniteit kunnen worden verwijderd door actieve koolfiltratie.

Onderzoek

Bovenstaande gegevens zijn het resultaat van een uitvoerig onderzoek naar de situatie van de oevergrondwaterwinning in Nederland dat in opdracht van de VEWIN door het KIWA in de periode 1982-1984 is uitgevoerd. Bij dit onderzoek is aandacht besteed aan de hydrologische aspecten, de samenstelling van het gewonnen water, de kwaliteit van het daaruit bereide drinkwater en de effecten van de bodempassage en van de waterbehandeling. Aanleiding voor dit onderzoek waren de op een aantal plaatsen optredende smaakproblemen met het uit oevergrondwater bereide drinkwater. Bovendien was uit onderzoek naar de oorzaak van de smaakklachten gebleken dat

organische verbindingen afkomstig uit het rivierwater op enkele plaatsen in het drinkwater aanwezig waren. Het in deze mededeling gerapporteerde onderzoek had tot doel na te gaan in hoeverre sprake is van de aanwezigheid van geïnfiltreerd rivierwater (oeverfiltraat) in het grondwater, dat in het rivierengebied wordt gewonnen. Tevens is onderzocht welke effecten infiltrerend rivierwater op de kwaliteit van het bereide drinkwater heeft.

Hydrologie, herkenning en datering

De mate waarin geïnfiltreerd rivierwater aanwezig is in het gewonnen water kan onder meer worden vastgesteld aan de hand van de waterkwaliteitskenmerken zuurstof-18, chloride, bromide en magnesium (hoofdstuk 2). In totaal liggen 51 pompstations in de buurt van de rivieren Waal, Lek en andere Rijn-takken. Op 24 locaties is het aandeel oeverfiltraat meer dan 10 % van het gewonnen water en is er derhalve volgens de in deze mededeling gehanteerde definitie sprake van oevergrondwaterwinning. In 1981 werd door deze oevergrondwaterpompstations in totaal circa 70 miljoen m³ drinkwater geproduceerd. Op 17 van deze locaties is het percentage oevergrondwater hoger dan 50 %, bij 8 meer dan 85 %.

De ouderdom van het gewonnen water kan worden vastgesteld met behulp van het tritiumgehalte en ook met het verloop van het chloridegehalte. In 12 van 15 pompstations, waarbij dit werd onderzocht, bedroeg het percentage jong water (< 21-22 jaar) meer dan 50 %, bij 5 meer dan 85 %.

Anorganische bestanddelen

Het gehalte aan anorganische bestanddelen in het gewonnen water is sterk afhankelijk van lokale hydrologische factoren zoals diepte winning, afstand

tot de rivier en de geohydrochemie van het watervoerend pakket (hoofdstuk 3). In onttrokken (ruw) oevergrondwater zijn de gehalten aan zware metalen laag; alleen op zeer korte afstand van de rivier (tot 15 à 45 m) is sprake van een enigszins verhoogd arseengehalte. Concentraties van sulfaat, fluor, borium, lithium en zware metalen zijn in het Rijnsoevergrondwater in het algemeen lager dan in de rivier, concentraties van calcium, bicarbonaat, silicaat, ijzer, mangaan, ammonium, methaan en zwavelwaterstof in het algemeen hoger.

Rijnsoevergrondwater is geclassificeerd op basis van (a) het percentage oeverfiltraat, (b) het percentage water jonger dan 22 jaar (c) de totale hoeveelheid opgeloste anorganische koolstof ($\text{TIC} = \text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}_3$) en (d) de voedende Rijntak waarbij onderscheid gemaakt is tussen Oude Rijn en Waal + Lek + IJssel.

Afhankelijk van plaatselijke omstandigheden verandert het oevergrondwater in de loop der tijd. Hierbij spelen de kwaliteitsontwikkeling van de Rijn, hydrologische factoren zoals damping en vertraging, en geohydrochemische factoren een rol. Tevens is sprake van fysisch-chemische en microbiologische processen. Drinkwater bereid uit oevergrondwater voldoet wat betreft de anorganische bestanddelen aan de gestelde eisen. Dit geldt op enkele plaatsen niet voor de gehalten aan chloride, sulfaat en kalium. Hierop kan echter ontheffing worden verleend.

Groepparameters

Met behulp van bepaalde groepparameters kan de aanwezigheid van groepen van milieuvreemde organische verbindingen snel worden aangetoond (hoofdstuk 4). Voor de bepaling van deze parameters zijn organische verbindingen geïsoleerd met de volgende tech-

nieken: gasstrip, extractie met petroleumether en adsorptie op XAD-hars bij heersende pH en bij pH 2. Op 9 van de 16 onderzochte locaties was het gehalte aan adsorbeerbare organochloorverbindingen (AOCl) van het drinkwater hoger dan de detectiegrens (5 µg/l) en bedroeg maximaal circa 20 µg/l. Op een locatie waar het uitgaande water werd gechloord bedroeg het AOCl-gehalte 90 µg Cl/l. In grondwater zonder oeverfiltraat ligt het AOCl-gehalte beneden de detectiegrens. De hoogte van het AOCl-gehalte is duidelijk gerelateerd aan het aandeel van recent geïnfiltreerd rivierwater in het gewonnen water. Ook de gehalten aan extraheerbare organochloorverbindingen (EOCl) en vluchtige organochloorverbindingen (VOCl) zijn op een aantal locaties hoger dan in grondwater zonder oeverfiltraat. Maximaal werden enkele microgrammen per liter waargenomen.

De gehalten van de parameters extraheerbaar organofosfor (EOP), organostikstof (EON) en organozwavel bleken in de meeste gevallen niet of nauwelijks hoger dan de detectiegrens van de bepaling. De fractie organische stoffen geïsoleerd met XAD-hars bevatte wel verbindingen met de elementen stikstof (N) of zwavel (S). Het betrof hier echter hoogstwaarschijnlijk voornamelijk stoffen van natuurlijke herkomst. Incidenteel zijn verhoogde gehalten aan minerale olie en fenolachtige verbindingen (fenol-index) waargenomen zonder dat dit op basis van individuele componenten kon worden verklaard. Met name naar de betekenis van de fenol-index is nader onderzoek nodig.

Organische stoffen

Op 18 locaties is onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van organische verbindingen in het drinkwater (hoofdstuk 5). Op enkele locaties is tevens

het ruwe water onderzocht. Ook is grondwater in 2 situaties waarbij geen sprake is van infiltrerend rivierwater bij het onderzoek betrokken.

Bij gaschromatografisch en massaspectrometrisch (GC-MS) onderzoek van de geïsoleerde vluchtige verbindingen bleek dat deze fractie verbindingen bevat die zeer karakteristiek zijn voor oevergrondwater. Aangetroffen werden vluchtige aromaten (meestal $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$); vluchtige zuurstofverbindingen (waaronder tetrahydrofuraan) in concentraties tussen 1 en $30 \mu\text{g/l}$, vluchtige chlooralkanen ($\leq 0,02\text{--}10 \mu\text{g/l}$) vluchtige chloorbenzenen ($\leq 0,02\text{--}0,2 \mu\text{g/l}$). De concentraties van deze stoffen kwamen overeen met de huidige concentraties in rivierwater, met uitzondering van bichloorisopropylether. Deze verbinding blijkt thans in het rivierwater niet of nauwelijks meer aanwezig te zijn. Polycyclische aromaten, polychloorbifenylen en chloorpesticiden zijn niet aangetroffen in het drinkwater (concentratie $\leq 0,01 \mu\text{g/l}$). Ze blijken zeer goed door de bodem te worden tegengehouden.

In de met XAD-hars geïsoleerde mengsels van organische stoffen zijn met behulp van GC-MS circa 600 verschillende componenten aangetoond. Hiervan konden er 180 (30 %) worden geïdentificeerd. Door het ontbreken van informatie over isolatierendement en respons bij gaschromatografie konden de concentraties van deze verbindingen in het water niet worden aangegeven. Op basis van schattingen wordt aangenomen dat de concentraties van de individuele verbindingen meestal kleiner dan $1 \mu\text{g/l}$ was. Het gemiddelde moleculair gewicht van de verbindingen geïsoleerd bij de heersende pH was 700 à 800; bij pH 2 was dit 1000–1200. Dit betekent dat het overgrote deel van de geïsoleerde verbindingen niet met behulp van gaschromatografie kan worden aangetoond.

De volgende (groepen van) verbindingen zijn onder meer aangetroffen: chlooranilines, chloor(iso)propylethers; trialkylfosfaten; trimethyloxindool, diacetonglucose, alifatische verbindingen, terpenoïden, aromatische carbonzuren, mono- en dichloorfenoxy-azijn(propion)zuren en sulfonen. De aanwezigheid van een aantal (groepen van) verbindingen kon duidelijk in verband worden gebracht met de aanwezigheid van oeverfiltraat in het gewonnen water. De concentraties (piekhoogten) van de (niet-afbreekbare) verbindingen vertoonden een duidelijke correlatie met het tritiumgehalte i.e. het gehalte recent geïnfiltreerd rivierwater. Metingen in water uit putten dicht bij de rivier (Opperduit) verschaften veel inzicht in het gedrag van stoffen bij infiltratie. Met name nitro-aromaten, chlooraromaten en alifatische carbonzuren bleken relatief snel te verdwijnen bij bodempassage. Duidelijk is dat afhankelijk van de mate waarin relatief recent geïnfiltreerd rivierwater bijdraagt aan het gewonnen water, het hieruit bereide drinkwater een grotere verscheidenheid en hogere concentraties van organische verbindingen bevat die afkomstig zijn uit de rivier.

Microbiologie

Uit het bacteriologisch onderzoek van het grondwater en het daaruit bereide drinkwater kwam naar voren dat het ruwe water reeds voldoet aan de bacteriologische kwaliteitseisen voor drinkwater (hoofdstuk 6). Desinfectie is dus niet nodig wanneer bij de bereiding met de klassieke zuivering (beluchting en filtratie(s)) wordt volstaan. Soms bevat het afgeleverde water enigszins verhoogde koloniegetallen, mogelijk als gevolg van de biologische processen in filters waarin organische stof, ammoniak en

methaan worden omgezet. Het gehalte aan gemakkelijk assimileerbare organische koolstof (AOC) van het oevergrondwater is meestal laag ($< 10 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l). Beluchting en filtratie zijn hierop nauwelijks van invloed. Optimalisatie van de filtratieprocessen met betrekking tot verwijdering van bacteriën en AOC is wellicht mogelijk. Bij één pompstation waar ozonisatie wordt toegepast is een relatief hoog AOC-gehalte geconstateerd ($70 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l). Dit hoge AOC-gehalte gaat gepaard met nagroei in het distributiesysteem. Het verdient aanbeveling na te gaan in hoeverre een door ozonisatie verhoogd AOC-gehalte van oevergrondwater kan worden verlaagd door filtratie.

Aan de aanwezigheid van virussen is in het kader van dit onderzoek geen aandacht besteed. Daar waterwinputten op sommige plaatsen slechts enkele tientallen meters van de rivier staan wordt aanbevolen nader onderzoek te verrichten naar het gedrag van virussen bij oeverinfiltratie van rivierwater.

Smaak

Van het drinkwater afkomstig van een vijftiental locaties zijn smaakgetallen bepaald (hoofdstuk 7). Voor dit onderzoek werd een panel van ongeveer 10 geselecteerde personen samengesteld. Met behulp van de zogenaamde driehoekstest is nagegaan bij welke verdunningen met referentiewater, het te onderzoeken water nog kan worden herkend. Het smaakgetal (de mate van verdunning waarbij 50 % van het panel nog juist verschil met het referentiewater waarneemt) lag voor de onderzochte monsters tussen 1 en 5. Duidelijk bleek dat het smaakgetal hoger was naarmate het aandeel recent geïnfiltreerd rivierwater in het water groter was. Dit betekent dat de smaakstoffen uit de rivier afkomstig zijn. Tus-

sen de diverse individuele organische stoffen en groepen van verbindingen (inclusief groepparameters) bleek echter geen significante relatie te bestaan. Vermoedelijk zijn niet-geïdentificeerde verbindingen verantwoordelijk voor de verhoogde smaakgetallen.

Amestest

Alle XAD-monsters, geïsoleerd bij pH 7, van watertypen met oeverfiltraat en ook van grondwatertypen zonder oeverfiltraat waren mutageen voor bacteriën in de Amestest (hoofdstuk 8). Deze mutageniteit was echter beduidend lager dan die van het rivierwater. De met XAD bij pH 2 geïsoleerde fracties waren alleen mutageen op plaatsen waar het gewonnen water voor een belangrijk deel uit recent geïnfiltreerd rivierwater bestond. Deze mutageniteit was gecorreleerd met de aanwezigheid van een aantal stoffen die echter niet-mutageen zijn. In het mutagene grondwater zijn met GC-MS vrijwel geen verbindingen aangetoond. Nader onderzoek naar de aard en de herkomst van deze mutageniteit lijkt gewenst.

Toxicologische betekenis

De in de literatuur beschikbare gegevens over de toxiciteit van organische stoffen die zijn aangetroffen in het oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater zijn verzameld met als doel de gezondheidkundige betekenis van de aanwezigheid van deze verbindingen in het drinkwater te evalueren (hoofdstuk 9). Vanwege de lage concentraties (meestal $< 1 \mu\text{g/l}$) waarin de verbindingen zijn aangetroffen is geconcludeerd dat het slechts zinvol is om die typen toxiciteit bij de beoordeling te betrekken waarvoor geen "no toxic effect level" wordt aangenomen, namelijk mutageniteit en carcinogeni-

teit. Twintig van de 180 in het oevergrondwater/ drinkwater aangetroffen en geïdentificeerde verbindingen zijn door het International Agency for Research on Cancer (IARC) met betrekking tot carcinogeniteit geëvalueerd. In elf gevallen is sprake van duidelijke of beperkte aanwijzingen voor carcinogene eigenschappen. Het betreft de verbindingen benzeen, styreen, 1,1-dichlooretheen, tetrachloormethaan, chloroform, trichlooretheen, tetrachloorethaan, 1,2-dichloorethaan, o-toluïdine, benzidine en carbazol.

Voor 96 van de 180 geïdentificeerde verbindingen bleken gegevens over mutagene eigenschappen voor lagere (bacteriën) of hogere (gisten, schimmels, fruitvliegjes, zoogdiersystemen) organismen voorhanden. Ongeveer de helft van de 96 verbindingen bleek slechts getest met betrekking tot mutageniteit voor bacteriën. Negenentwintig stoffen zijn mutageen in een of meer testsystemen. Een drietal verbindingen, namelijk bis(2-chloorisopropyl)ether, styreen en 1,2-dichloorethaan, moet op basis van de door de Gezondheidsraad gehanteerde criteria als mogelijk mutageen voor de mens worden beschouwd. Aangenomen mag worden dat, vanwege de lage concentraties, het risico voor de gezondheid van de aanwezigheid van de genoemde carcinogene en mutagene verbindingen gering is.

Uit het onderzoek met de Amestest (zie hierboven) is eveneens gebleken dat mutagene stoffen in het water aanwezig zijn. Van de geïdentificeerde verbindingen is echter minder dan 10 % mutageen in de Amestest. Zoals hierboven reeds vermeld zijn met name niet-geïdentificeerde verbindingen verantwoordelijk voor de met de Amestest waargenomen mutageniteit. Het ontbreken van gegevens over de toxicologische eigenschappen van een groot deel der geï-

dentificeerde verbindingen, alsmede onbekendheid ten aanzien van de identiteit van de met behulp van de Amestest gedetecteerde mutagene stoffen, en onvoldoende inzicht in de gecombineerde werking van aanwezige carcinogene stoffen en mutagene stoffen maken het onmogelijk om drinkwater bereid uit oevergrondwater gezondheidkundig eenduidig te karakteriseren.

Met het oog op genoemde onzekerheden verdient het aanbeveling stoffen met carcinogene en mutagene eigenschappen uit het drinkwater te weren. Daarnaast verdient het aanbeveling nader onderzoek uit te voeren naar de mutagene werking van concentraten en de ermee geassocieerde gezondheidsrisico's.

Zuivering

Uit het onderzoek naar de aanwezigheid van organische stoffen in het oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater blijkt dat de klassieke zuiveringsprocessen (beluchting en filtratie) nauwelijks in staat zijn om de aangetroffen verbindingen te verwijderen (hoofdstuk 10). Op enkele locaties is ervaring opgedaan met waterbehandelingen die wel een duidelijk effect hebben op de aanwezigheid van organische verbindingen in water, namelijk ozonisatie en filtratie door actieve kool.

Ozonisatie verbetert sterk de smaak van het water. Een nadeel van ozonisatie blijkt echter de vorming van gemakkelijk assimileerbare organische koolstofverbindingen (AOC) die sterk nagroeibevorderend zijn. Deze verbindingen kunnen door middel van snelfiltratie worden verwijderd. Bij eindstandige ozonisatie dient echter ter voorkoming van nagroei te worden gehoord. Een nadeel hiervan is, zoals bekend, de vorming van organochloorverbindingen (onder andere trihalomethanen) en de verhoging van

de mutageniteit. Met het oog hierop is het niet aan te bevelen ozon als laatste stap in de zuivering te plaatsen, maar te doen volgen door snelfiltratie. Filtratie door actieve kool blijkt te leiden tot een duidelijke verbetering van de smaak, terwijl ook mutagene verbindingen en voor het oevergrondwater karakteristieke organische stoffen effectief uit het water worden verwijderd. Filtratie door actieve kool kan tijdelijk een verhoging van de aantallen bacteriën in het water tot gevolg hebben. Met uv-desinfectie kan dit verschijnsel afdoende worden bestreden.

Verder onderzoek

Het onderzoek naar de technologische aspecten van filtratie door actieve kool, al dan niet in combinatie met ozonisatie, zal worden uitgebreid om na te gaan op welke wijze een optimale bereiding van drinkwater uit oevergrondwater mogelijk is. Tevens zal nader onderzoek worden uitgevoerd naar de relatie tussen hydrologische en geohydrochemische factoren enerzijds en de samenstelling van het grondwater anderzijds om een uitspraak te kunnen doen over in de toekomst te verwachten veranderingen in watersamenstelling.

VERANTWOORDING

Deze mededeling bevat de onderzoeksresultaten verkregen bij de uitvoering van de eerste fase van het speurwerkproject "Kwaliteitsaspecten van drinkwater bereid uit oevergrondwater in relatie tot de aard van de grondstof en de hierop toegepaste waterbehandelingsprocessen". Dit project maakt deel uit van het door de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (VEWIN) aan het Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V. opgedragen speurwerkprogramma.

Het onderzoek naar de kwaliteit van het oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater is uitgevoerd in de periode van eind 1982 tot eind 1984. Het onderzoek werd begeleid door de KIWA-Commissie Oevergrondwater. Deze Commissie werd op 23 december 1982 geïnstalleerd door de directeur van het KIWA, ir. Th.G. Martijn. De samenstelling van de Commissie is als volgt:

ing. J. Leijssenaar (voorzitter)	, "De Drinkwaterleiding Al- blasserwaard en de Vijf- heerenlanden"
ir. M.G.M. den Blanken	, KIWA N.V.
drs. C.J. Hemker	, "De Drinkwaterleiding Al- blasserwaard en de Vijf- heerenlanden"
ing. O.H. ten Hof	, Gemeentelijk Energiebe- drijf Alphen aan de Rijn
ir. A.N. Hulsman	, N.V. Waterleiding Maat- schappij Gelderland
dr.ir. D. van der Kooij	, KIWA N.V.
dr. J.C. Kruithof (secretaris)	, KIWA N.V.

ir. C.R. Meinardi	, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
ir. W.P. Nelisse	, De Goudse Waterleiding Maatschappij N.V.
A. Noordsij	, KIWA N.V.
ing. J. Smit (sinds medio 1984)	, Waterleidingbedrijf Oost-IJsselmonde
drs. J.C. Sybrandi	, Waterleidingmaatschappij "Overijssel" N.V.
dr. T. Trouwborst	, Directie Drink- en Industriewatervoorziening, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
ing. C.J. Willems	, Stichting Bronwaterleiding Hoekse Waard
M.G. Zandee (tot medio 1984)	, Waterleidingbedrijf Oost-IJsselmonde

Het onderzoek omvatte een aantal verschillende disciplines met als gevolg dat vele medewerk(st)ers van het KIWA hieraan een bijdrage hebben geleverd.

1 INLEIDING

D. van der Kooij

1.1 Oevergrondwaterwinning

In Nederland wordt ten behoeve van de drinkwatervoorziening op een aantal locaties in de nabijheid van een Rijntak (Figuur 1) grondwater gewonnen dat in meer of mindere mate bestaat uit in rivierbodem en oever geïnfiltreerd rivierwater.

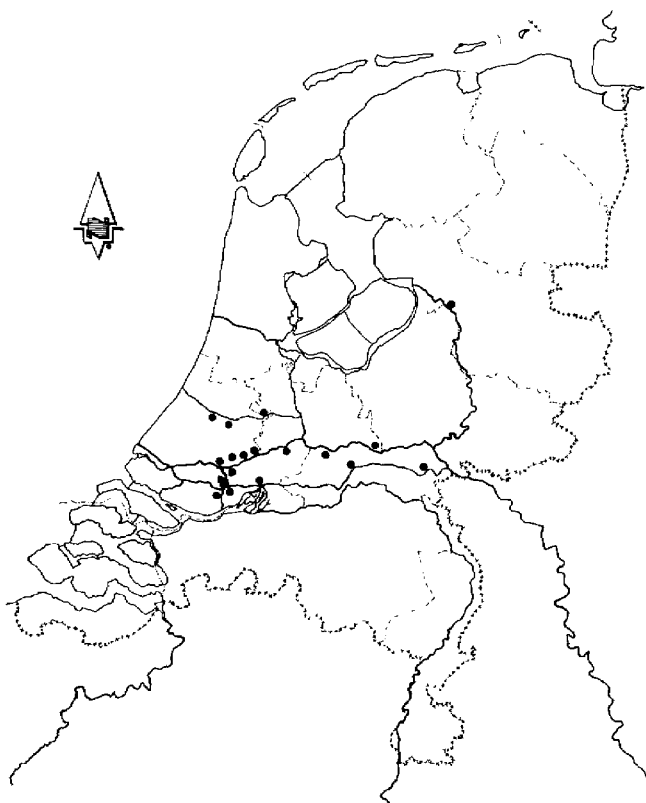


Fig. 1.1 - Pompstations met oevergrondwaterwinning

De totale produktie van drinkwater uit grondwater, dat voor ten minste 10 % uit oevergrondwater bestaat, bedroeg in 1981 circa 70 miljoen m³ (zie hoofdstuk 2). Deze hoeveelheid vormt slechts een

gering deel van de totale hoeveelheid drinkwater (circa 1000 miljoen m³) die in Nederland jaarlijks wordt geproduceerd. In het betreffende rivierengebied is men voor de drinkwatervoorziening echter aangewezen op dit oevergrondwater. Vroeger werd op een aantal plaatsen in dit gebied het drinkwater rechtstreeks uit rivierwater bereid. Dit was het geval te Alblasserdam, Dordrecht, Zwijndrecht, 's-Gravendeel en Gouda. De verslechtering van de kwaliteit van het rivierwater, vooral door de toegenomen industriële activiteiten in het stroomgebied van de Rijn, had tot gevolg dat men overging op gehele of gedeeltelijke winning van oevergrondwater. Voor details met betrekking tot bovengenoemde situatie en ontwikkelingen zij verwezen naar hoofdstuk 2 van deze mededeling.

Als gevolg van de bij bodempassage optredende kwaliteitsverbetering en het aanvankelijk geringe aandeel van recent geïnfiltreerd rivierwater (oeverfiltraat) in het gewonnen grondwater, kon bij de bereiding van het drinkwater worden volstaan met behandelingen die gebruikelijk zijn bij de productie van drinkwater uit zuurstofloos grondwater. De toegepaste zuiveringstechnieken richtten zich derhalve vooral op de verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium uit het water en omvatten ook nu nog gewoonlijk een beluchtingsfase en een snelle filtratie door zand (of een droogfiltratie). In een aantal gevallen wordt een tweede beluchting en een tweede snel- (of droog-)filtratie toegepast. Desinfectie is bij deze wijze van behandelen overbodig. De zuiveringsprocessen worden nader beschreven in hoofdstuk 10.

1.2 Kwaliteitsproblemen

Bij een aantal pompstations gelegen in de nabijheid van de rivieren Waal, Lek en andere Rijntakken bleek in de loop der tijd een verslechtering van de smaak van het op bovenstaande wijze bereide drinkwater op te treden. Bij het te Zwolle aan de IJssel gelegen pompstation Engelse Werk werd vanaf 1964 waargenomen dat het water een fenolachtige smaak kreeg. Deze smaak was het sterkst in het water gewonnen uit de putten die het dichtst bij de rivier lagen. De smaakintensiteit bleek samen te hangen met een toename van het chloridegehalte van het gewonnen oevergrondwater. Duidelijk was, dat een toename van het aandeel van recentelijk geïnfiltreerd rivierwater aan het gewonnen oevergrondwater verantwoordelijk was voor de smaakbezwaren. Een bewijs hiervoor vormde tevens de waarneming van een groot aantal organische microverontreinigingen in het gewonnen water. Op grond van de identiteit van deze verbindingen kon worden vastgesteld dat ze uit het rivierwater afkomstig waren (De Groot en Visser, 1976). Op andere locaties werden overeenkomstige waarnemingen gedaan. Soms werd echter de toenemende verslechtering van de smaak van het drinkwater geweten aan nagroei van bepaalde bacteriesoorten in het leidingnet.

Bij het onderzoek naar de aanwezigheid en de betekenis voor de volksgezondheid van organische microverontreinigingen in het drinkwater van een twintigtal steden stelde Zoeteman (1978) vast dat met name de smaak van het drinkwater bereid uit oevergrondwater op een aantal locaties sterk te wensen overliet. Bovendien werd een groot aantal (meer dan 200) verschillende organische verbindingen in het oevergrondwater aangetroffen. Sommige verbindingen

waaronder bis-2-chloorisopropylether, chlooraniline (m,p), dimethylbenzaldehyde en triethylfosfaat waren aanwezig in concentraties van enkele microgrammen per liter (Piet and Morra, 1979). Zoeteman (1978) concludeerde dat enkele organochloorverbindingen een chloorachtige smaak kunnen veroorzaken maar dat een aantal verbindingen met een intensieve reuk/smaak niet kon worden geïdentificeerd. In een onderzoek aansluitend op het hierboven genoemde stelde Kool (1980) vast, dat in het drinkwater bereid uit oevergrondwater stoffen aanwezig zijn die mutaties veroorzaken bij bacteriën (in de zogenaamde Amestest).

Bovengenoemde waarnemingen sluiten aan op bevindingen in het buitenland. Met name in West-Duitsland is reeds lange tijd duidelijk dat de kwaliteit van het oevergrondwater voor wat betreft de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in sterke mate wordt beïnvloed door het rivierwater (Brinkhaus, 1967, Hopf, 1960; Koppe, 1965). Als gevolg van de bodemgesteldheid is daar de verblijftijd van het water in de ondergrond relatief kort. Hierdoor lijken de problemen in West-Duitsland eerder en in sterkere mate te zijn opgetreden dan in Nederland. Bij een groot aantal pompstations langs de Rijn zijn inmiddels de zuiveringssystemen uitgebreid, onder andere door toepassing van ozonisatie en/of filtratie door actieve kool; technieken die gebruikelijk zijn voor de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater (Hopf, 1970, Bohnsack, 1983, Engels, 1981, Sontheimer, 1980).

Op grond van de waarnemingen in Nederland kan worden geconcludeerd dat zelfs bij langere verblijftijden van het geïnfiltreerde rivierwater in de bodem, de in het rivierwater aanwezige verbindingen

onvolledig worden tegengehouden of verwijderd ondanks het optreden van fysische, chemische en biologische eliminatieprocessen. Hierdoor ontstaan niet alleen smaakproblemen die het water in esthetisch opzicht onacceptabel maken doch rijzen ook vragen over de mate waarin het drinkwater verbindingen bevat die schadelijk kunnen zijn voor de gezondheid van de consument.

Voor het oplossen van genoemde problemen en het beantwoorden van de gestelde vragen is onderzoek uitgevoerd. De resultaten van dit onderzoek kunnen tevens een rol spelen bij het vaststellen van het beleid betreffende de positie van oevergrondwater voor de drinkwatervoorziening in de toekomst.

1.3 Onderzoek

In het kader van het VEWIN-Speurwerkprogramma is door het KIWA de kwaliteit van het Rijnsoevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater in Nederland onderzocht. Dit onderzoek richtte zich op de samenstelling van dit oevergrondwater en de betekenis daarvan voor de kwaliteit van het drinkwater. Ook werd de hydrologische situatie van de betrokken pompstations bestudeerd om vast te stellen welke invloed recent geïnfiltreerd rivierwater op de geconstateerde samenstelling uitoefent. Het in beeld brengen van de samenstelling van het oevergrondwater gaat vooraf aan een onderzoek naar de wijze waarop het zuiveringssysteem zou moeten worden aangepast. Het hydrologisch onderzoek kan informatie opleveren over in de toekomst te verwachten kwaliteitsveranderingen van het oevergrondwater en over een optimale inrichting van oevergrondwaterwinningen. Dit rapport bevat de resultaten van het onderzoek naar de samenstelling van het Rijn-

oevergrondwater en de betekenis hiervan voor de drinkwaterbereiding, alsmede de relatie tussen deze samenstelling en de hydrologische situatie.

Een aantal vakgebieden zijn bij dit onderzoek betrokken geweest, met name hydrologie en geohydrochemie, analytische chemie, toxicologie, microbiologie, procestechnologie en statistiek. In de periode voorafgaande aan het onderzoek zijn met name op het gebied van de kwaliteitsbepaling van het (drink)water een aantal werkwijzen ontwikkeld die voor de uitvoering van het onderzoek onmisbaar waren. De betreffende werkwijzen zijn onder meer:

- isolatie- en identificatietechnieken voor het aantonen van lage concentraties van individuele organische verbindingen (Noordsij et al., 1983);
- de bepaling van organochloor-, organofosfor-, organostikstof- en organozwavelverbindingen (Veenendaal, 1978, Puijker et al., 1981);
- de bepaling van de aanwezigheid van mutagene stoffen door middel van de zogenaamde Amestest (Van der Gaag, 1984);
- de bepaling van de concentratie van organische stoffen, die de groei van bacteriën kunnen bevorderen, de zogenaamde gemakkelijk assimileerbare organische koolstof (AOC) (Van der Kooij, 1979).

De bepalingen van individuele verbindingen, groepparameters en mutagene activiteit kunnen parallel aan elkaar worden uitgevoerd in de fracties organisch materiaal verkregen met de ontwikkelde isolatietechniek. Door deze aanpak kan het inzicht in de betekenis van de resultaten van de diverse meetmethoden worden vergroot.

Bovengenoemde nieuwe technieken zijn naast een groot aantal reeds gebruikelijke werkwijzen toegepast bij het in dit rapport beschreven onderzoek dat een inventariserend karakter had. In een eerste

fase is bij een negental locaties (pompstations) de samenstelling van het drinkwater bereid uit oevergrondwater uitvoerig onderzocht. Op een vijftal van deze locaties is tevens een zelfde onderzoek uitgevoerd aan het ruwe oevergrondwater om zuiveringseffecten vast te stellen. Op grond van de verkregen resultaten werd besloten het onderzoek uit te breiden tot de belangrijkste locaties waar Rijnsoevergrondwater wordt gewonnen. Op een aantal locaties is volstaan met een onderzoek van het drinkwater. Gebaseerd op de ervaringen is hierbij met een analysepakket van geringere omvang volstaan. Voornamelijk is geanalyseerd op groepen van verbindingen die karakteristiek voor oevergrondwater blijken te zijn.

Ten einde de herkomst van bepaalde (groepen van) verbindingen te kunnen verklaren, zijn ook monsters genomen in situaties waarin geen sprake is van infiltrerend rivierwater. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen een grondwatertype met een laag gehalte aan organische koolstof en een met een hoog gehalte aan organische koolstof. Tevens is een in het rivierengebied gelegen pompstation, waarbij geen sprake is van recent (minder dan circa 40 jaar geleden) geïnfiltreerd rivierwater, bij het onderzoek betrokken. Om een relatie te kunnen leggen tussen de samenstelling van het rivierwater en oevergrondwater is ook enkele malen het water van Waal, Lek en Oude Rijn onderzocht. Bijlage 1 van deze mededeling geeft een overzicht van alle locaties waar monsters zijn genomen. Hierin zijn ook de data van bemonstering vermeld en zijn gegevens opgenomen over de tijdens de bemonstering in gebruik zijnde pompputten.

De ligging en inrichting van de grondwaterwinplaatsen ten opzichte van de Rijntak(ken), de hydrogeo-

logische opbouw van de ondergrond en de historische ontwikkeling van de omvang van de winning bepalen in welke mate het opgepompte grondwater afkomstig is van geïnfiltreerd rivierwater. Daarom is de op dit gebied aanwezige informatie verzameld en uitgewerkt (hoofdstuk 2). Bovendien is in samenwerking met het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) onderzoek verricht naar het stromingspatroon bij diverse Rijnsoevergrondwater onttrekkende pompstations. Een onderzoek naar het effect van bodempassage op de watersamenstelling is eveneens in samenwerking met het RIVM uitgevoerd. Hiervoor zijn watermonsters genomen uit putten te Opperduit die, ten behoeve van het onderzoek, op verschillende afstanden van de rivier zijn geboord. In de hierna volgende hoofdstukken zijn de verschillende deelonderzoeken beschreven. Tevens wordt melding gemaakt van oriënterend onderzoek naar het effect van een uitgebreide behandeling. Op grond van deze onderzoeken zijn conclusies en aanbevelingen opgesteld.

1.4

Literatuur

1. Bohnsack, G. (1983). Versuche zur Optimierung der Aufbereitung von Rheinuferfiltrat zu Trinkwasser. Vom Wasser, 61; 319-335.
2. Brinkhaus, T. (1967). Erfahrungen mit uferfiltriertem Grundwasser am Mittelrhein. GWF (Wasser-Abwasser), 108: 135-138.
3. Engels, C. (1981). Eliminierung von Schadstoffen bei der Uferfiltration und der Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle. Vom Wasser 57: 147-155.

4. Van der Gaag, M.A. en J.P. Oranje (1984). Gebruik van de Amestest bij het mutageniteitsonderzoek van water. *H₂O*, 17: 257-260.
5. De Groot, R. en A.J. Visser (1976). Smaakbezwaren van het leidingwater in Zwolle en omstreken. *H₂O*, 9: 52-56.
6. Hopf, W. (1960). Versuche mit Aktivkohle zur Aufbereitung des Düsseldorfer Trinkwassers. *GWF (Wasser-Abwasser)*, 101: 330-336.
7. Hopf, W. (1970). Zur Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle (Düsseldorfer Verfahren). *GWF (Wasser-Abwasser)*, 111: 156-164.
8. Kool, H.J. (1983). Organic mutagens and drinking water in The Netherlands. Dissertatie.
9. Kölle, W., Koppe, P., Sontheimer, H. (1970). Taste and odour problems with river Rhinewater. *Water Treatm. Exam.* 2: 120.
10. Van der Kooij, D. (1979). Ontwikkeling van een methode om de nagroeimogelijkheid van bacteriën in drinkwater te bepalen. *H₂O*, 12: 164-167.
11. Koppe, P. (1965). Identifizierung der Hauptgeruchsstoffe im Uferfiltrat des Mittel- und Niederrheins. *Vom Wasser* 32: 33-68.
12. Noordsij, A., J. van Beveren and A. Brandt (1983). Isolation of organic compounds from water for chemical analysis and toxicological testing. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 13: 205-217.

13. Piet, G.J., Morra, C.F. (1979). Behaviour of micropollutants in river water during bank filtration. Oxidation techniques in drinking water treatment. Drinking water pilot project Report IIA, Advanced Treatment Technology, ed. Kuhn, W. and Sontheimer, H.. Karlsruhe, 1979.
14. Puijker, L.M., G. Veenendaal, H.M.J. Janssen and B. Griepink, 1981. Determination of organophosphorus and organosulphur at the sub-ng-level for use in water analysis. Fresenius Z. Anal. Chem. 306: 1-6.
15. Sontheimer, H. (1980). Experience with river-bank filtration along the Rhine river. J. Am. Water Works Assoc. 72: 386-390.
16. Veenendaal, G. (1979). Somparameters. In: Methodenontwikkeling ten behoeve van waterkwaliteitsmetingen, KIWA N.V., Rijswijk.
17. Zoeteman, B.C.J. (1978). Sensory assessment and chemical composition of drinking water. Dissertatie, Van der Gang B.V., 's-Gravenhage.

2 HYDROLOGIE, HERKENNING EN DATERING

P.J. Stuyfzand

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden diverse hydrologische aspecten behandeld met betrekking tot het vóórkomen en de winning van Rijnsoevergrondwater in Nederland (par. 2.3), alsmede hoe Rijnsoevergrondwater als zodanig herkend (par. 2.3) en gedateerd (par. 2.4) kan worden. Het percentage Rijnsoeverfiltraat in en de ouderdom van het water, dat in het kader van het in deze mededeling gemelde onderzoek bemonsterd en uitvoerig geanalyseerd is, komt ter sprake in respectievelijk par. 2.3 en 2.4.

Dwarsverbanden tussen hydrologische aspecten en (an)organische bestanddelen, de smaak, micro-organismen en toxische eigenschappen worden gelegd in hoofdstuk 3 tot en met 8. In dit hoofdstuk worden meer pompstations beschouwd dan in overige hoofdstukken. Enerzijds om een compleet beeld te krijgen van de winning van zowel oevergrondwater als "grondwater" langs Rijntakken, anderzijds om een duidelijk onderscheid te maken tussen beide watersoorten.

2.2 Hydrologische aspecten

2.2.1 Hydrogeologische opbouw Rijnvlakte

Tot de Rijnvlakte wordt hier gerekend het vlakke gebied waarin Rijntakken gelegen zijn (zie fig. 2.1). Zandige heuvelachtige gebieden begrenzen deze vlakte.

Ter illustratie van de hydrogeologische opbouw is

een viertal profielen getekend langs de 4 belangrijkste Rijntakken (zie fig. 2.2 t/m 2.5) en wel zoveel mogelijk over actieve of inmiddels verlaten (oever)grondwaterpompstations (zie fig. 2.1).

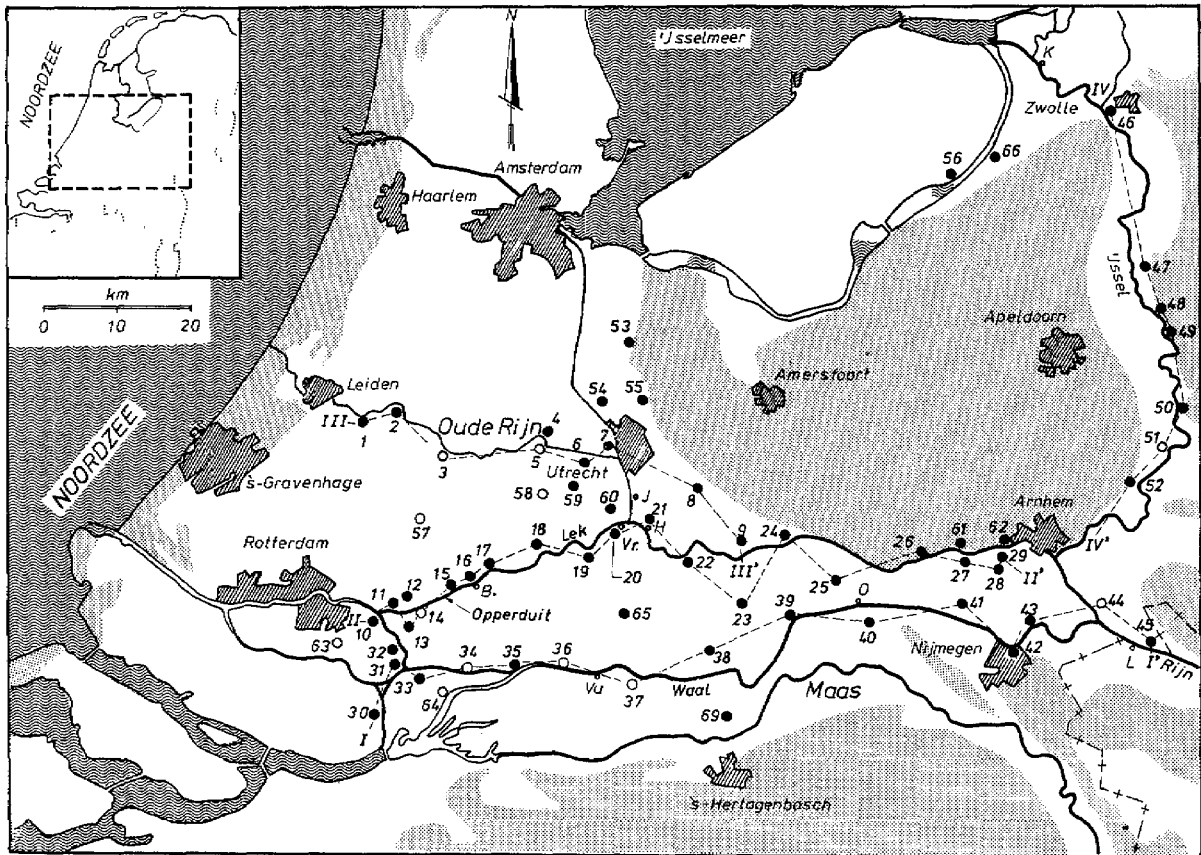
De hierin onderscheiden bovenste drie watervoerende pakketten (voortaan afgekort WVP's) en slecht doorlatende pakketten (voortaan afgekort SDP's) verdienen een korte toelichting in verband met hun belang voor de (oever)grondwaterwinning. Voor geologische informatie zij verwezen naar Zagwijn & Van Staalduinen (1975) en voor meer hydro(geo)logische details naar de grondwaterkaart van Nederland door de Dienst Grondwaterverkenning van de Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (DG-TNO, 1975-1980).

Het 1e SDP:

Dit afdekkende pakket bestaat voornamelijk uit Holocene klei en veen, behorende tot de Westland en Betuwe Formatie. Stroomopwaarts langs de Rijntakken nemen de dikte en het veen-aandeel globaal af. Benedenstrooms is de dikte langs de Waal (fig. 2.2) en Lek (fig. 2.3) groter dan langs de Oude Rijn (fig. 2.4) en IJssel (fig. 2.5).

De dikte en aard van het 1e SDP onder de rivierbodem wijken altijd af van die op enige afstand van de waterloop, ten gevolge van respectievelijk insnijding door de rivier en dikwijls een zandiger ontwikkeling van het SDP in het rivierbed. Dit manifesteert zich onder andere in een veel lagere c-waarde (weerstand tegen verticale stroming) ter plaatse van de rivier. Benedenstrooms onder de Lek en Waal vonden Meinardi & Hey (1978) en Hey & Kester (1980) c-waarden variërend van 10-200 dagen, terwijl deze in de belendende polders 500-2500

Fig. 2.1 - Locatie van actieve (●) en verlaten (○) grondwaterpompstations (voor de Nederlandse drinkwatervoorziening) langs Rijntakken. Gearceerd zijn de hoge zandgronden, niet-gearceerd zijn lage klei- en veengronden

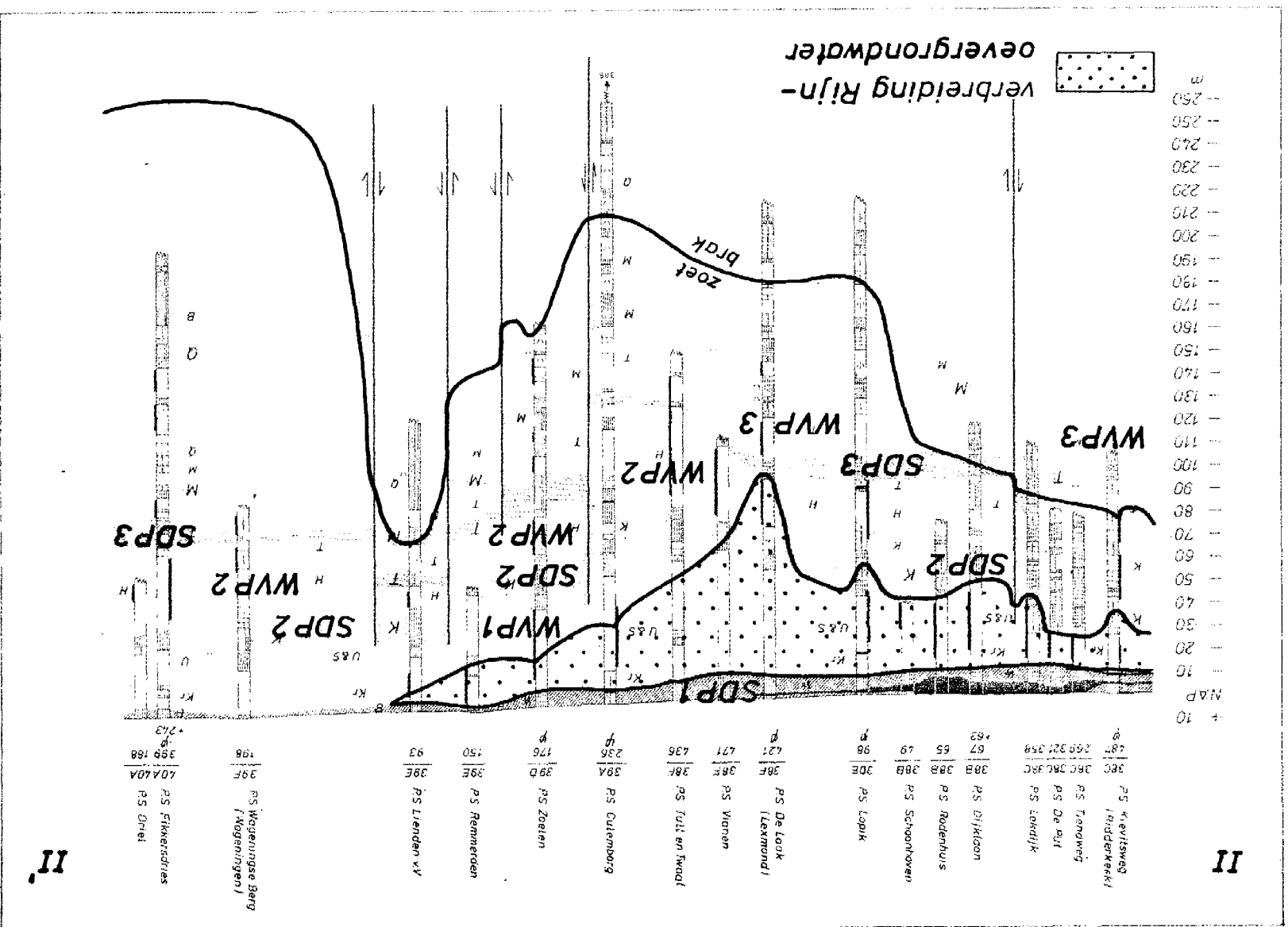


dagen bedragen. Zeer lage c-waarden zijn te verwachten vooral onder de IJssel, de Waal stroomopwaarts van Vuren en de Lek stroomopwaarts van Vreeswijk.

Het 1e WVP:

Dit pakket bestaat westelijk van de lijn Nijmegen-Arnhem voornamelijk uit Pleistocene, matig grove zanden, opgebouwd uit de Formaties van Kreftenheye, Urk en Sterksel (langs de Oude Rijn tevens de For-

Fig. 2.3 - Geohydrologisch profiel II-II' langs de Lek van Riddaerkerk t/m Arnhem (zie fig. 2.1) met de ligging van het zoet-brak grensvlak ($Cl = 300 \text{ mg l}^{-1}$) en verbreiding van het oevergrondwater. Voor een legenda van geologische formaties en boorkolommen zie respectievelijk fig. 2.4



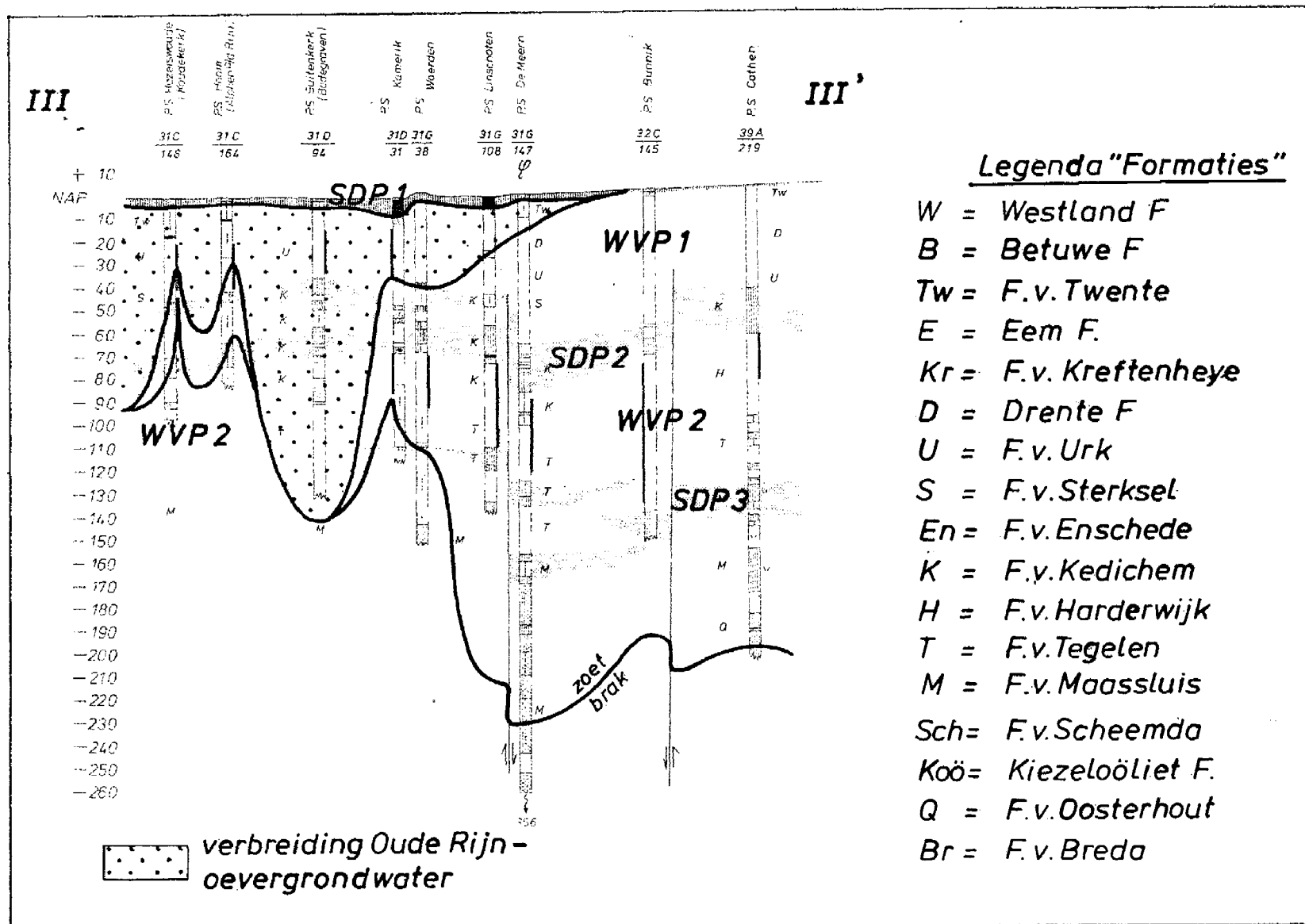


Fig. 2.4 - Geohydrologisch profiel III-III' langs de Oude Rijn van Koudekerk t/m Cothen (zie fig. 2.1) met de ligging van het zoet-brak grensvlak ($Cl = 300 \text{ mg l}^{-1}$) en verbreiding van het oevergrondwater. Voor een legenda van de boorkolommen zie fig. 2.5.

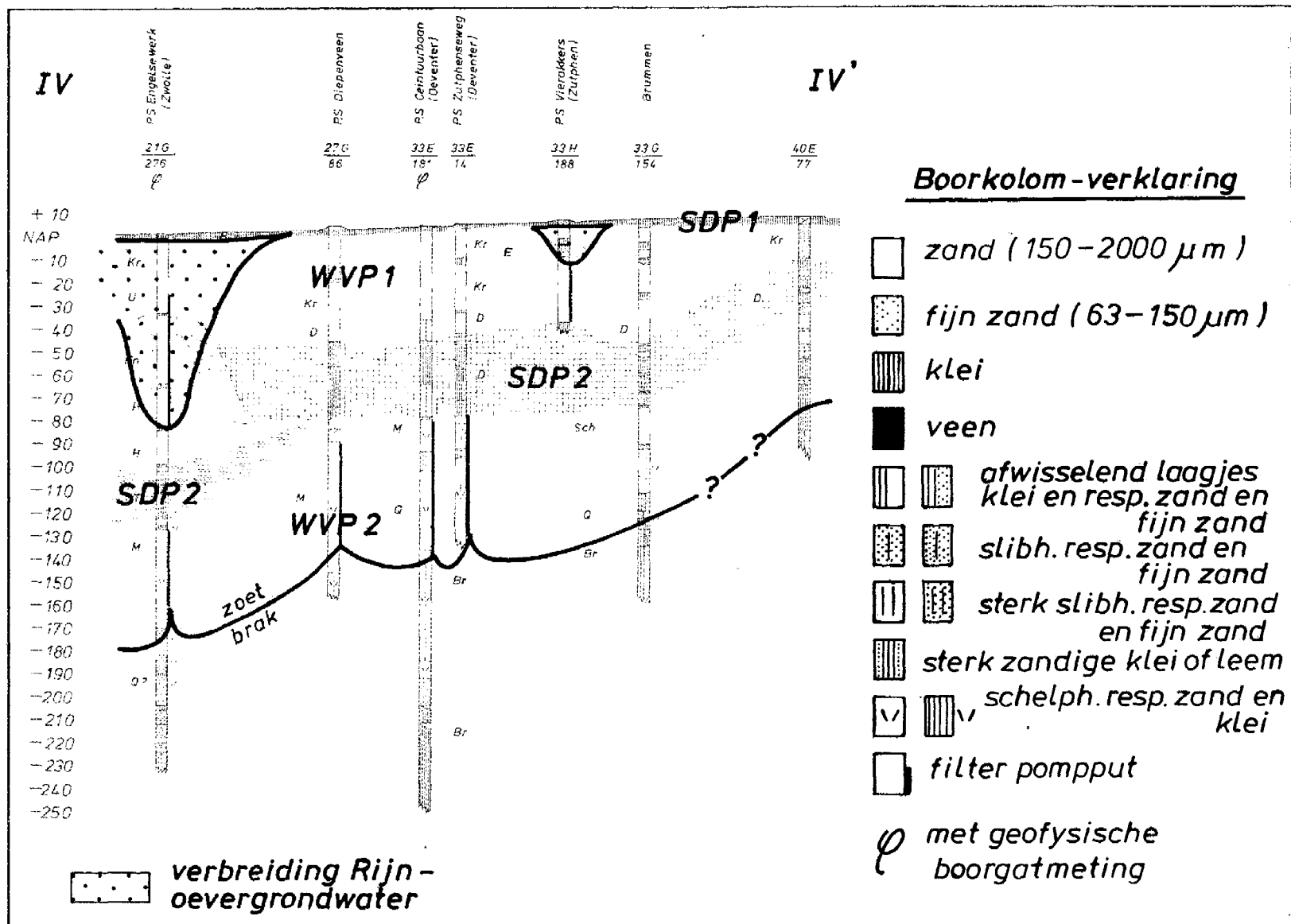


Fig. 2.5 - Geohydrologisch profiel IV-IV' langs de IJssel van Zwolle t/m Doesburg (zie fig. 2.1) met de ligging van het zoet-brak grensvlak ($Cl = 300 \text{ mg l}^{-1}$) en verbreiding van het oevergrondwater. Voor een legenda van geologische formaties zie fig. 2.4.

maties van Twente en Drente). Oostelijk van deze lijn bestaat het voornamelijk uit de matig grofzandige Formaties van Twente, Kreftenheye en Drente. De dikte van het 1e WVP varieert van 8-50 m, vooral ten gevolge van verschillen in diepteligging van het 2e SDP onder andere samenhangende met op- en afschuiwingsbreuken leidend tot horsten en slenken. De doorlatendheidscoëfficiënt (K) varieert globaal van 30 tot 100 m d⁻¹.

Het 2e SDP:

Dit pakket scheidt het 1e van het 2e WVP. Het bestaat ten westen van de lijn Nijmegen-Arnhem uit Pleistocene klei- en in mindere mate veenhoudende afzettingen behorende tot de Formatie van Kedichem. Ten oosten van deze lijn bestaat het voornamelijk uit glaciolacustrine klei (warvenklei) en/of keileem, deel uitmakend van de Formatie van Drente. Bij Zwolle neemt de Formatie van Tegelen de rol van de Formatie van Drente over.

Door een frequente fijnzandige ontwikkeling van de Formatie van Kedichem is de c-waarde, ondanks de soms grote dikte, niet erg hoog (200-2000 dagen). De c-waarde van de Formatie van Drente in het glaciële bekken van de IJssel is daarentegen zeer hoog (> 10.000 dagen).

Het 2e WVP:

Hiertoe worden ten westen van de lijn Nijmegen-Arnhem de Pleistocene, zandige Formaties van Kedichem, Harderwijk (vooral in het oostelijke deel) en Tegelen gerekend. In het westelijke deel bevat de Formatie van Kedichem meerdere SDP's (hier ongenummerd). Oostelijk van deze lijn is het 2e WVP opgebouwd uit Pleistocene en Tertiaire zanden van de Formatie van Maassluis, Formatie van Scheemda,

Kiezeloöliet Formatie en Formatie van Oosterhout.

Het 3e SDP:

Dit pakket scheidt het 2e van het 3e WVP. Het bestaat ten westen van de lijn Nijmegen-Arnhem uit Onder-Pleistocene, kleihoudende afzettingen van de Formatie van Tegelen. Ten oosten van deze lijn is het niet duidelijk welke laag consistent genoeg is om te spreken van het 3e SDP.

Het 3e WVP (westelijk van de lijn Nijmegen-Arnhem):

Hiertoe worden de Onder-Pleistocene en Tertiaire, zandige Formaties van Tegelen, Maassluis, Oosterhout en Breda gerekend. Laatste drie Formaties bevatten enkele ongenummerde SDP's.

2.2.2 Ontstaan en vóórkomen van Rijnsoevergrondwater

Ontstaan

In de hydrologisch maagdelijke situatie, waarschijnlijk vóór 1200 na Chr., zal er van oevergrondwater in Nederland weinig sprake zijn geweest (zie fig. 2.6). De rivieren hadden immers vrijwel uitsluitend een drainerende functie, zowel in West als Oost Nederland. Alleen rivierwater, dat tijdens overstromingen buiten het rivierbed geraakte, kan uiteindelijk geïnfiltreerd zijn en zich eventueel met geïnfiltreerd regenwater vermengd hebben.

Vanuit de zandige, heuvelachtige gebieden als de Utrechtse Heuvelrug, de Veluwe, het Overijsselse dekzandgebied, de stuwwallen van Montferland en Nijmegen en het Brabantse dekzandgebied moet een zeer krachtige voeding zijn uitgegaan van het grondwater, dat lateraal zeer ver in het vlakke rivierengebied kon doordringen (onder andere dankzij het voorkomen van SDP's).

Vooraf sinds 1200 is de mens gaan sleutelen aan de hydrologische kringloop, telkens ten gunste van het ontstaan c.q. de verdere verbreiding van oevergrondwater. Het begon met het aanleggen van dijken langs de grote rivieren, hetgeen omstreeks 1400 voltooid werd (De Gans & Schoute, 1973). Intussen was men reeds gestart met het ontwateren van de veenwildernissen. Daarop volgde de afgraving van veen voor de winning van turf, leidend tot grote waterplassen. Deze werden in de periode 1612-1852 grotendeels drooggelegd. Rond 1900 kwam de grondwaterwinning pas goed op gang, zowel in het rivierengebied als in de aangrenzende gebieden.

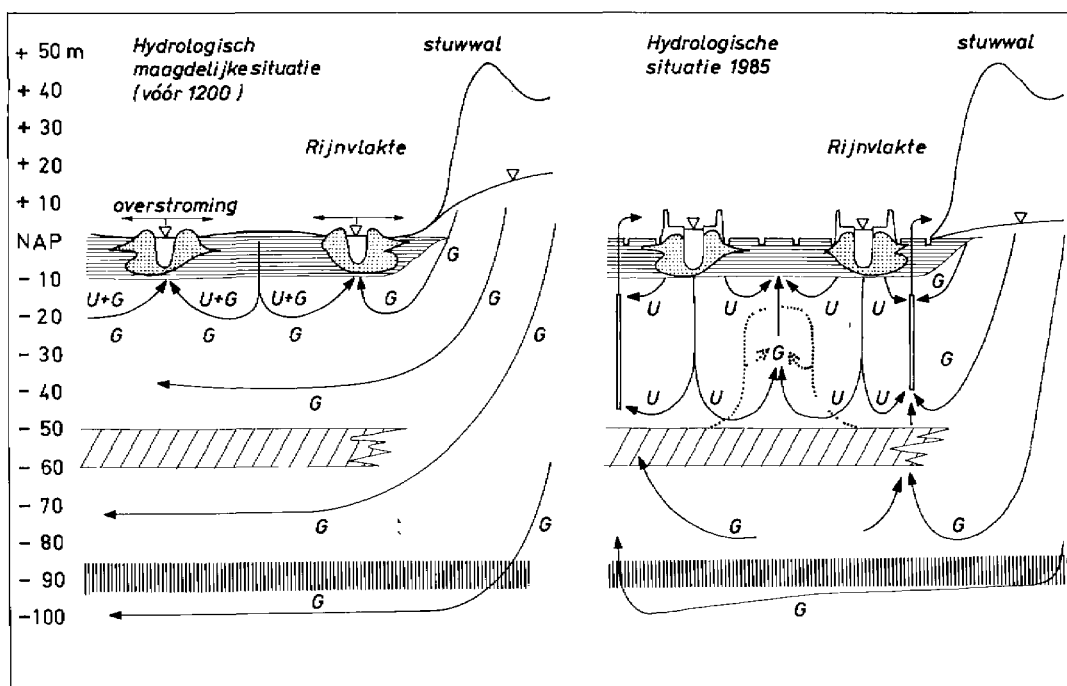
De bedijking resulteerde in een stijging van het gemiddelde rivierpeil, terwijl door ontwatering, drooglegging of grondwaterwinning het grondwaterpeil achter de dijken daalde. De eens drainerende rivier ging derhalve omstreeks 1200 infiltreren, hetgeen nog steeds tot een verdere verbreiding van oevergrondwater leidt (zie fig. 2.6).

Vóórkomen

Waar thans Rijnsoevergrondwater voorkomt, is reeds aangegeven in de lengteprofielen (fig. 2.2 t/m 2.5). In het algemeen kan worden gesteld, dat het wordt aangetroffen in het 1e WVP in een enkele kilometers brede strook aan weerszijden van de benedenloop van Rijntakken. Regionaal hydrochemisch onderzoek door Engelen (1969), Geirnaert (1969, 1970, 1973) bevestigt dit. De rivieren infiltreren hier ook zonder grondwaterwinning.

In de bovenloop draineren de rivieren doorgaans nog steeds, zodat hier oevergrondwater in het 1e WVP wordt aangetroffen alleen indien de locale grondwaterwinning tot een dusdanige afpompingskegel leidt,

Fig. 2.6 - Schema van het ontstaan c.q. de verdere verbreiding van oevergrondwater. U = oevergrondwater; G = grondwater



dat de rivier lokaal infiltreert. Dit is onder andere bij Nijmegen (Stuyfzand, 1984a) en mogelijk Zutphen het geval.

2.2.3 Winning van Rijnsoevergrondwater

Algemeen

Relevante gegevens met betrekking tot de winning van grondwater langs Rijntakken in het algemeen en Rijnsoevergrondwater in het bijzonder zijn in tabel 2.1 opgenomen. Deze tabel bevat van alle in fig. 2.1 geïndiceerde grondwaterpompstations de naam van de locatie en het pompstation (indien deze afwijkt van de locatienaam), het behorende waterleidingbedrijf, het topografische kaartblad 1 : 25.000, waarop de winning gesitueerd is, de diepte van de putfilters, de totale onttrekking in 1976 en 1982,

Tabel 2.1 - Diverse gegevens met betrekking tot de in fig. 2.1 aangegeven en gelijkgenummerde (oever)grondwaterpompstations langs Rijntakken. Het kaartbladnummer, de winningsdiepte en onttrekking in 1976 zijn ontleend aan Van Duyvenboden & Busz (1978). De met een stip gemerkte pompstations zijn in de periode 1982-1984 door het KIWA uitvoerig onderzocht

nr.	locatie	pompstation	waterlei- dingbedrijf	kaart- blad	diepte winning (m-mv; globaal)	onttrekking in 10 ⁶ m ³		winning		opp. water t/m	classifi- catie winning	uitvoerig KIWA- onderzoek				VEWIN- nr. pompstation
						1976	1982	start	einde			ruw	rein	zuiv.	n	
• 1	Hazerswoude-dijk	Hazerswoude	Rijnstreek	31C	20-40	2,3		1909	-	-	U1	•	•	1	51-1	
• 2	Alphen a/d Rijn	Hoorn	Ge-Alphen	31C	20-40	3,1	2,4	1903	-	-	U1	•	•	1	52-1	
3	Bodegraven	Buitenkerk	Elf Gem.	31D	15-35	0,9	0,1	1907	1985	-	U1				53-1	
• 4	Kamerik	Hooge Boom	Elf Gem.	31D	15-35 en 67-85	1,2	3,0	1931	-	-	G+U1	•	•	1	53-3	
5	Woerden		Elf Gem.	31G	70-94	0,4	0	1906	1979	-	G(+U1?)				53-2	
6	Linschoten		WMN	31G	70-135	5,1	5,6	1965	-	-	G				29-9	
7	De Meern		WMN	31G/H	90-120	1,4	1,9	1927	-	-	G				29-10	
8	Bunnik		WMN	32C	75-135	1,2	0,8	1961	-	-	G				29-6	
9	Cooten		WMN	39A	60-80	0,5	1,1	1972	-	-	G				29-4	
10	Ridderkerk	Kievitsweg	GN. Ridd. ^β	38C	15-25 en 40-110	2,2	2,4	1906	-	1961	G+U23				71-1	
• 11	Lekkerkerk	Schuwacht	GWM	38C	15-30		0,9	1910	-	1963	U2		•	1	58-4	
• 12	Lekkerkerk	Tiendweg	GWM	38C	15-30		2,2	1969	-	-	U2					
• 13	N. Lekkerland	Middelweg ^δ	A & V	38C	15-30	2,7	3,3	1964	-	-	U23		•	1	57-1	
14	N. Lekkerland	Lekkijk	A & V	38C	15-45	0,7	0	1922	1978	1960	U2				57-2	
• 15	Bergambacht	Dijklaan	GWM	38B	40-50	0,8	0,8	1936	-	-	U2	•	•	1	58-3	
• 16	Bergambacht	C. Rodenhuis	GWM	38B	15-40	8,7	8,9	1968	-	-	U2	•	•	1	58-2	
• 17	Schoonhoven		GWM	38B	30-40	0,6	0,1	1901 ^α	-	-	U2	•	•	1	58-1	
18	Lopik		WMN	38E	25-45 en 75-95	0,8	0,6	1961	-	-	G(+U2?)				29-7	
• 19	Lexmond	De Laak	A & V	38F	18-43 en 70-120	4,1	7,1	1936	-	-	G+U2	•		1	57-4	
20	Vianen	Hofplein	GW Vianen	38F	80-110	0,9	0,9 ^c	1909	-	-	G				55-1	
21	Tull en 't Waal (Schalkwijk)		WMN	38F	95-145	1,9	4,3	1936	-	-	G				29-2	
22	Culemborg		WMG	39A	15-45	0,9	0,7	1911	-	-	U2				19-1	
23	Zoelen		WMG	39D	10-85	2,2	2,5	1970	-	-	G+U				17-14	
• 24	Remmerden		WMN	39E	4-19	0		1977	-	-	U2	•		1	-	
25	Lienden	Van Verschuier	WMG	39E	5-15	0,7	0,6	1941	-	-	G				17-16	
26	Wageningen	Wageningse Berg	GW Wag.	39F	55-80	3,2	3,3	1897	-	-	G				24-1	
27	Heteren		WMG	40A	51-58	0(0,1)	0	1949	1975	-	G				-	
28	Elst	Fikkersdries	WMG	40A	40-150	4,8	8,2	1961	-	-	G				17-18	
29	Driel		WMG	40A	51-58	0(0,1)	0	1949	1975	-	G				-	
• 30	's-Gravendeel	Kilwaterleiding	Hoeksche W.	44A	10-20 en 50-120	3,7	4,1	1928	-	1962	G+U3	•	•	1	76-1	
• 31	Zwijndrecht	Ringdijk+Noordpark	GW Zwij. ^β	38C	15-25 en 105-125	3,6	3,3	1897	-	1954	U23	•	•	•	74-1	
• 32	Hendrik-Ido-Ambacht	Veerweg ^γ	GW HIA ^β	38C	15-25 en -100	0,7	0,9	1912	-	1948	U23	•	•	1	73-1	
• 33	Dordrecht	Oranjelaan	GE Dor.	38C	15-25 en 60-130	3,0		1893	-	1946	G(+U3)	•	•	1	75-1	
34	Sliedrecht		A & V	38D	10-30	0(1,1)	0	1886	1973	1928	U3				-	
• 35	Hardinxveld-Giessendam	't Kromme Gat	A & V	38D	15-35	0,8	0,8	1924	-	-	U3	•	•	•	57-3	
36	Gorinchem	Visserlaan	A & V	38C	10-35	2,4	0	1886	1980	1932	U3				-	
37	Brakel (Velp)		WMG	38H	40-45	0,1	0	1951	1978	-	U3				-	
38	Waardenburg	Kolff	WMG	39C	10-30	4,0	2,8	1958	-	-	U3				17-12	
• 39	Tiel		WMG	39D	45-145	1,7	1,3 ^γ	1890	-	-	U3	•	•	2	17-15	
40	Druten		WMG	39H	10-30	2,9	2,8	1953	-	-	G+U3				17-17	

Tabel 2.1 - Vervolg

nr.	locatie	pompstation	waterlei- dingbedrijf	kaart- blad	diepte winning (m-mv; globaal)	onttrekking in 10 ⁶ m ³		winning		opp. water t/m	classifi- catie winning	uitvoerig KIWA- onderzoek				VSWIN- nr. pompstation
						1976	1982	start	einde			ruw	rein	zuiv.	n	
41	Andelst		WMG	39H	42-51	0(0,1)	0	1949	1975	-	G					-
42	Nijmegen	Nieuwe Marktstraat	ONN	40C	30-80	3,7	2,6	1879	-	-	G+U3					18-1
• 43	Lent (Eist)		WMG	40C	40-105	2,0	1,2	1935	-	-	U3	•			1	17-19
44	Rannerden		WOG	40D	80-90	0(0,05)	0	1954	1975?	-	G					-
45	Tolkamer (Lobith)		WOG	40G	60-70	0,03	0,08 ^c	1944	-	-	G					-
• 46	Zwolle	Engelse Werk	WOZ	21G	25-95 en 130-160	7,6	8,9	1952	-	-	U4	•			1	1-1
47	Diepenveen		WMO	27G	95-140	2,7		1934	-	-	G					9-8
48	Deventer	Centuurbaan	GE. Dev.	27G	80-145	1,7		1893	-	?	G					10-1
49	Deventer	Zutphenseweg	GE. Dev.	33E	70-135	1,9		1954	-	-	G					10-2
50	Zutphen	Vierakkers + De Hoven	WOG	33H	15-45	1,7	2,1 ^c	1889	-	?	G(+U4?)					15-10
51	Brummen		WMG	33G	25-40	0(0,01)	0	1950	197	-	G					-
52	Ellecom	Velzoom	WMO-Veluwez.	33G	30-80	4,0		1951	-	-	G					11-1
53	Loosdrecht		WMN	31F	55-135	3,3	3,4	1928	-	?	G					29-19
54	Maarsse		WMN	31H	20-40 en 64-105	0(0,8)	0	1911	1975	-	G					-
55	Maartensdijk	Groenekan	WMN	31H	60-115	10,0	7,1	1961	-	-	G					29-15
56	Branerberg		RIJJP	26F	40-105	4,6	5,1 ^c	1962	-	-	G(+U5)					30-1
57	Gouda		GWM	38A	15-30	0	0	1883	1968	?	G+U6					-
58	Oudewater		WMN	38B	70-95	0	0	1911	1970	-	G					-
59	Montfoort		WMN	31G	65-90	0,2	0,4	1926	-	?	G					29-8
60	IJsselstein		GW. IJssel.	38F	70-110	1,3		1911	-	-	G					28-1
61	Heesum (Renkum)		GW Renkum	40A	85-105	0,1		?	-	-	G					23-1
62	Oosterbeek		GW Renkum	40A	55-75	1,1		1908	-	-	G					23-2
63	Barendrecht		GW Bar.	37H	35-65	0,9		1912	1981?	?	G					72-1
64	Dubbeldam	Heerenweg	GW Dubb.	44B	115-145?	0	0	1916	1972?	-	G(+U3?)					-
65	Leerdam	Oud Schaik	A & V	38H	40-50 en 85-100	2,4	1,2	1900	-	-	G(+U3?)					56-1
66	Elburg		WMG	27A	25-65	0,2	0,2	1949	-	-	G					-
• 67	Blanco lage TOC				80-115			-	-	-	G	•			1	-
• 68	Blanco hoge TOC				90-195			-	-	-	G	•			1	-
69	Velddriel		WMG	45A	25-70	0		1977	-	-	G+U3					17-13

α = verplaatst in 1955; β = sinds 1984 Oost-IJsselmonde; γ = ook Crezeepolder genoemd; δ = ook De Put genoemd; c = 1981

waterleidingbedrijven:

A & V = Drinkwaterleiding de Alblasserwaard en de Vijfheerenlanden

GE = Gemeentelijk Energie (en Waterleiding)bedrijf ...

GN = Gemeente Nutsbedrijven ...

GM = Gemeentelijk (Gas en) Waterleidingbedrijf ...

GWM = De Goudse Waterleiding Mij. N.V.

ONN = Openbare Nutsbedrijven Nijmegen

RIJJP = Rijkdienst IJsselmeerpolders

WOZ = Stichting Waterwinningsbedrijf Zwolle en Omgeving

WMG = N.V. Waterleiding Mij. Gelderland

WMN = Waterleidingbedrijf Midden-Nederland

WMO = N.V. Waterleiding Mij. Overijssel

WOG = N.V. Waterleidingmij. Oostelijk Gelderland

classificatie winning: G = grondwater (natuurlijk gefiltreerd regenwater) met % U < 10; G+U = grondwater met Rijnsoevergrondwater (10 < % U < 50); U = Rijnsoevergrondwater met % U > 50; U1 = U langs Oude Rijn; U2 = U langs de Lek; U3 = U langs de Waal, Merwede (Boven-, Beneden-, Nieuwe), Noord, Wantij of Dordtse Kil; U4 = U langs de IJssel; U5 = U in het Veluwezeer; U6 = Hollandse IJssel; U23 = U2 + U3 of langs de Nieuwe Maas;

het jaar waarin het pompstation in bedrijf werd genomen en eventueel verlaten is, het laatste jaar van eventuele oppervlaktewaterwinning, een classificatie van de winning (wel of geen oevergrondwater, welke waterloop) en op welke punten en hoe vaak in de periode 1982-1984 uitvoerig wateronderzoek is verricht door het KIWA.

Van de 67 onderscheiden pompstations (afgezien van 2 anonieme "blanco's") winnen c.q. wonnen er 31 in meerdere of mindere mate Rijnsoevergrondwater. Hoe dit is vastgesteld, wordt uiteengezet in par. 2.3. Het eerste oevergrondwater werd waarschijnlijk in 1890 langs de Waal door het toen in bedrijf genomen pompstation Tiel gewonnen. In 1915 beliep het totaal aan opgepompt oevergrondwater (met bijmenging van grondwater) 350.000 m^3 , te verdelen over de pompstations Tiel, Schoonhoven en Hoorn (Alphen a/d Rijn).

In 1950 pompten 15 stations 11.10^6 m^3 oevergrondwater (gedeeltelijk vermengd met grondwater) op. In 1981 zorgden 26 stations voor 70.10^6 m^3 oevergrondwater plus bijmengsel, hetgeen circa 7 % uitmaakt van de totale drinkwaterproduktie in Nederland tijdens dat jaar.

Situering van puttenvelden

Tussen puttenvelden (van de pompstations), waar oevergrondwater gewonnen wordt, bestaat een grote diversiteit in situering ten opzichte van de rivier.

Dit blijkt uit tabel 2.2, waarin het gemiddelde van en spreiding in afstanden van pompputten afzonderlijk tot de oever van de voedende rivier zijn gerubriceerd, alsmede het aantal in bedrijf zijnde putten in 1982, de oriëntatie van het puttenveld ten

Tabel 2.2 - Gegevens met betrekking tot de situering van puttenvelden, waar oevergrondwater wordt gewonnen. De puttenvelden zijn gerangschikt volgens toenemende afstand tot de rivieroever.

A = vrijwel geen oriëntatie (cirkelvormig puttenveld bijvoorbeeld); B = loodrecht op rivier; C = parallel aan rivier.

locatie pompostation	afstand tot de rivier* (m)		aan- tal put- ten* ^β	oriën- tatie t.o.v. rivier*	onttrek- king aan WVP:	percen- tage diepe winning
	x	min- max				
• Remmerden	30	30- 40	2	B	1	-
• Zwijndrecht	130	21- 280	20	A	1,3	50
• Alphen a/d Rijn	170	55- 310	15	A	1	-
• 's-Gravendeel	175	95- 420	17	C	1,2,3	70
• Hendrik-Ido-A	300	200- 490	4	C	1,3	25
• Schoonhoven	310	290- 325	3	A	1	-
• Tiel	340	320- 360	3	C	(1),(2),3	100
• Lent	350	295- 425	6	A	2,3	100
• Hardinxveld-G	350	230- 475	5	B	1	-
• Hazerswoude-dijk	350	30- 750	29	C	1	-
• Bergamb.-Dijklaan	580	550- 600	6	A	1	-
• Nieuw Lekkerland	630	580- 720	12	C	1	-
• Lekkerkerk	785 ^α	160-1460	18	A+B	1	-
• Bergamb.-Rodenh.	810	570-1060	23	C	1	-
• Zwolle	815	600-1000	23	A	1,2	15
• Ridderkerk	940	500-1500	12	B	1,2	60
• Lexmond	1300	1000-1700	30	A	(1),2,3	100
• Culemborg	2000	1950-2050	3	A	1	-
• Druten	2980	2900-3100	13	A	1	-
• Waardenburg	3110	2600-3600	17	B	1	-

* = alleen putten in bovenste WVP met uitzondering van Tiel, Lent en Lexmond; afstand tot oever; α = Schuwacht = 205 en Tiendweg = 1250; β = (periodiek) in bedrijf zijnde

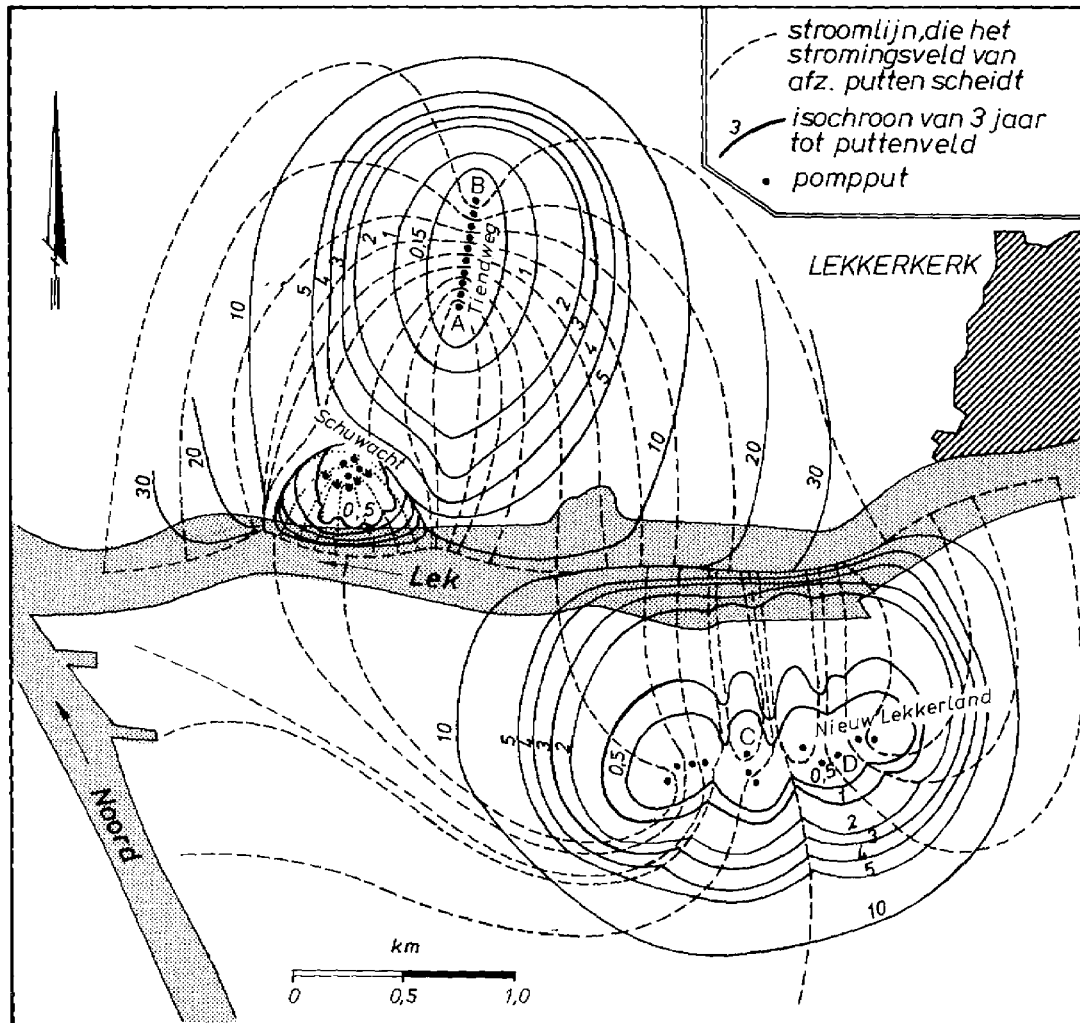
opzichte van de rivier en het WVP c.q. de WVP's waaraan onttrokken wordt. Een vrij grote spreiding in globale diepten van onttrekking tussen puttenvelden blijkt uit tabel 2.1.

Grondwaterstromingspatronen en verblijftijdspreiding

In belangrijke mate worden het grondwaterstromingspatroon en de verblijftijdspreiding in onttrokken oevergrondwater gedicteerd door de situering van het puttenveld ten opzichte van de rivier. De geohydrologische opbouw, de grootte van bodemconstanten en onttrekking, het schakelschema van het puttenveld, waterstandsfluctuaties in de rivier, verschil in polder- en rivierpeil, onttrekking door anderen, etc. spelen hierin uiteraard ook een grote rol. Door het grote aantal variabelen in drie dimensies verdient voor de berekening van het stromingspatroon en de verblijftijdspreiding het gebruik van een numeriek grondwatermodel de voorkeur. Grakist (RIVM) heeft met het model FEMFLO van Leynse (1981) het stromingspatroon met isochronen (= lijnen waarlangs de reistijd gelijk is) rond 11 oevergrondwater onttrekkende puttenvelden berekend. Een fraai voorbeeld hiervan geeft fig. 2.7 (zijn rapport wordt eind 1985 verwacht). Het bevat tevens de uit het stromingspatroon afgeleide verblijftijdspreiding van onttrokken oevergrondwater, in de vorm van een cumulatieve frequentieverdeling (zie fig. 2.8 en 2.9).

In deze verblijftijdspreiding is niet verdisconteerd de resultante van hydrodynamische dispersie (= menging in het poreuze medium zelf, in tegenstelling tot (kunstmatige) menging in het putfilter en de verzamelkelder). Met een longitudinale dispersiviteit van het medium van 0,02-0,04 m, zoals

Fig. 2.7 - Grondwaterstroombanen en isochronen van reistijden tot onttrekkingspunten voor de puttenvelden Schuwacht + Tiendweg (Lekkerkerk) en Nieuw-Lekkerland (gewijzigd naar Meinardi & Grakist, 1984)



bepaald door Maas (1980), kan deze dispersie inderdaad verwaarloosd worden.

Het stromingsbeeld in fig. 2.7 visualiseert de (zeer) grote verblijftijdspreiding in het onttrokken oevergrondwater door de pompstations Schuwacht, Tiendweg en beide gemengd (3:7) en Nieuw-Lekkerland (fig. 2.8).

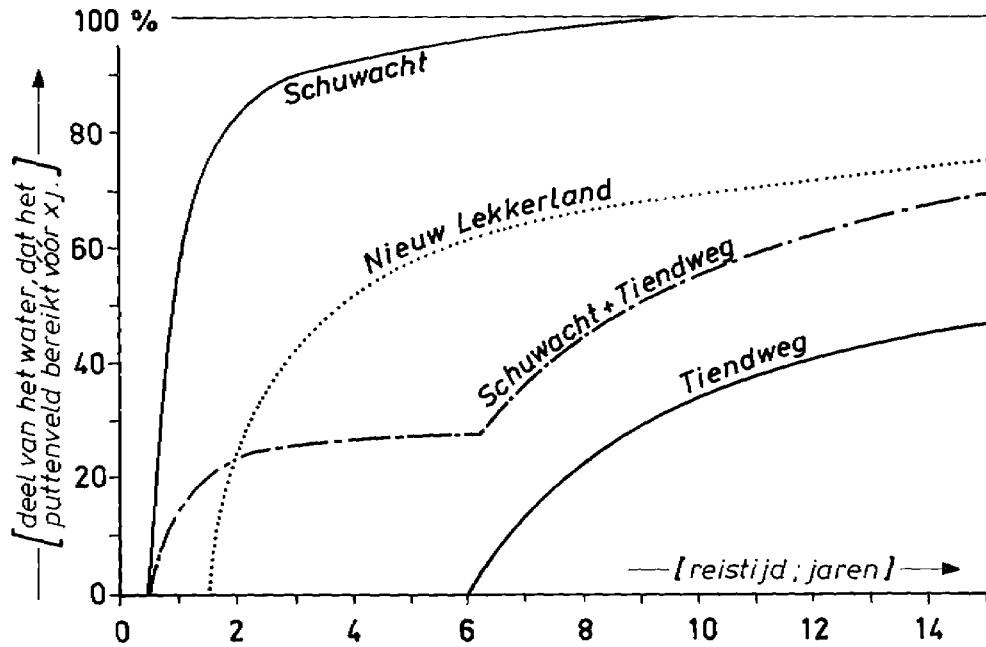


Fig. 2.8 - Cumulatieve frequentieverdeling van reistijden van rivierwater (Lek c.q. Noord) tot de 3 puttenvelden in fig. 2.7 (gewijzigd naar Meinardi & Grakist, 1984)

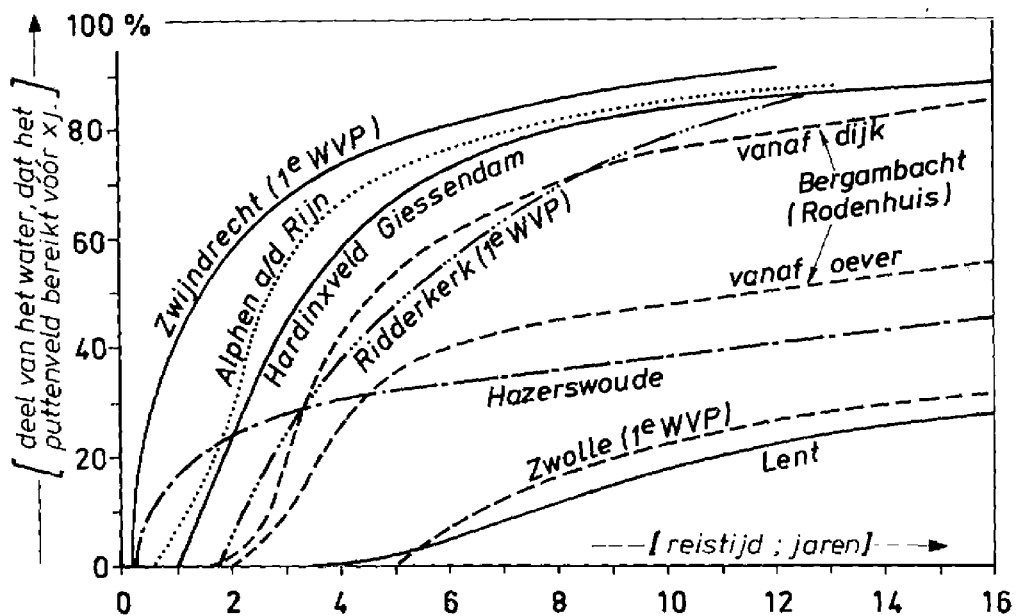


Fig. 2.9 - Cumulatieve frequentieverdeling van reistijden van rivierwater tot 8 puttenvelden in 1981 (collage van curves berekend en ter beschikking gesteld door G. Grakist (RIVM))

De relatief geringe verblijftijdspreiding van Schuwacht houdt onder andere verband met de ligging aan de loefzijde van Tiendweg, leidend tot vrijwel geen ontvangst van stroombanen vanuit een ver achterland.

Binnen een puttenveld leidt deze "loefzijdigheid" eveneens tot een relatief geringe verblijftijdspreiding. Vergelijk bijvoorbeeld de zeer nauwe stroombaan van de rivier naar put A van Tiendweg en put C van Nieuw-Lekkerland met de brede baan van respectievelijk put B van Tiendweg en put D van Nieuw-Lekkerland.

Worden fig. 2.8 en 2.9 bekeken, dan valt een grote variatie in verblijftijdverdelingen op.

Voor een groot deel kan deze variatie verklaard worden door verschillen in het gemiddelde van en de spreiding in afstand van putten afzonderlijk tot de voedende rivier (zie tabel 2.2). Uit tabel 2.3 en de op basis hiervan samengestelde fig. 2.10 blijken de minimale en mediane reistijd van rivier tot het puttenveld redelijk te correleren met respectievelijk de minimale en gemiddelde afstand van rivieroever tot het puttenveld.

Uitbijters op dit beeld vormen Hazerswoude en Zwolle. Laatstgenoemde ten gevolge van de grote diepte van onttrekking en gedeeltelijke winning onder een scheefgestelde kleilaag.

2.3 Herkenning

2.3.1 Algemeen

De beste, reeds aanwezige tracers van Rijnsoever-filtraat vormen uiteraard die bestanddelen van Rijnwater, die zich bij bodempassage conservatief gedragen, dat wil zeggen in de waterfase blijven zonder verliezen of winsten onderweg bijvoorbeeld

nr.	puttenveld	afstand tot oever (m)		reistijd (j)		fractie met $T < 21 \text{ j}$
		x	min - max	$T_{\min}$	T_{50}	
31	Zwijndrecht	130	21 - 280	0,15	1,5	0,95
2	Alphen a/d Rijn	170	55 - 310	0,6	2,8	0,93
11	Lekkerkerk-Schuwacht	205	160 - 260	0,4	0,8	1,00
43	Lent	350	295 - 425	6,0	50	0,31
35	Hardinxveld-G.	350	230 - 475	1,0	3,4	0,93
1	Hazerswoude	350	30 - 750	0,25	22	0,49
13	Nieuw Lekkerland	630	580 - 720	1,5	3,6	0,79
11+12	Lekkerkerk-totaal	785	160 - 1460	0,4	6,8	0,69
16	Bergambacht-Rodenhuis	810	570 - 1060	2,0	10	0,57
46	Zwolle	815	600 - 1000	5,0	60	0,34
10	Ridderkerk	940	500 - 1500	1,8	5,2	0,95
12	Lekkerkerk-Tiendweg	1250	1020 - 1460	6,0	17	0,56

Tabel 2.3 - Diverse parameters voor puttenvelden uit fig. 2.8 en 2.9 met betrekking tot de ligging ten opzichte van de rivier en de verblijftijdsverdeling van onttrokken oevergrondwater. $T_{\min}$ = minimale reistijd; T_{50} = mediane reistijd

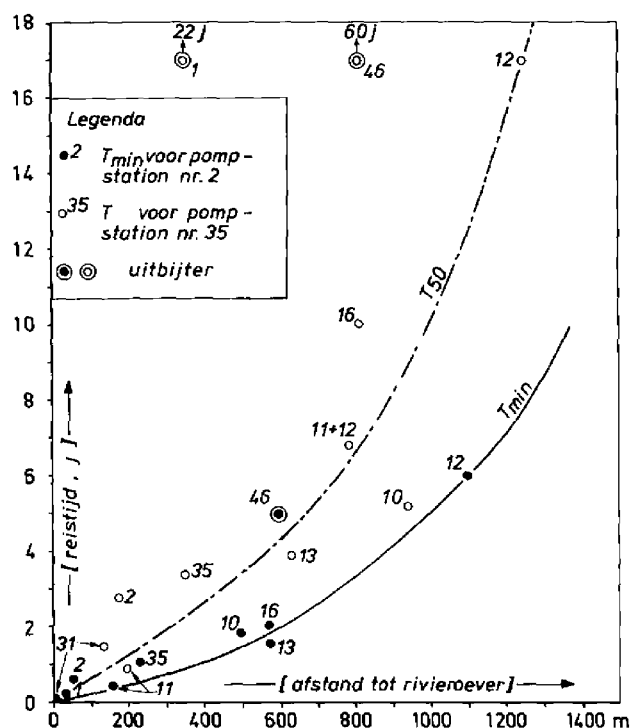


Fig. 2.10 - Verband tussen de minimale afstand en reistijd ($T_{\min}$) van rivieroever tot puttenveld en tussen de gemiddelde afstand en mediane reistijd (T_{50}), gebaseerd op gegevens in tabel 2.3.

door sorptie, precipitatie c.q. oplossing of omzetting. Daarnaast dienen zij ten opzichte van grondwater een dusdanig afwijkende concentratie te vertonen dat deze de analysefout veruit overtreft.

Bekende en tevoren onbekende tracers van Rijnsoever-filtraat zijn in tabel 2.4 vermeld en geclassificeerd. Tevens is hierin voor elke tracer aangegeven (a) welk bestanddeel tevens geanalyseerd moet worden ten behoeve van een eenduidiger interpretatie, (b) de globale concentratie in recent Rijnwater, recent Rijnsoever filtraat en relatief oud grondwater, (c) de analytische nauwkeurigheid, (d) kosten van analyse, (e) beperkingen in het gebruik door vermelding van mogelijke complicaties en tenslotte (f) een beoordeling van de toepasbaarheid. Door hun ligging in (voormalige) kwelgebieden onttrekken de meeste pompstations langs Rijntakken oud grondwater. Dit reduceert de complicaties bij het gebruik van Rijnsoevergrondwatertracers tot de in tabel 2.4 vermelde.

Tot de onderscheiden natuurlijke, semi-natuurlijke en niet-natuurlijke tracers worden bestanddelen van Rijnwater gerekend, die respectievelijk (a) altijd (dus ook zonder verontreiniging) in die concentratie voorkomen, (b) altijd, doch in een verontreinigingsafhankelijke concentratie worden aangetroffen en (c) uitsluitend ten gevolge van verontreiniging aanwezig zijn. De Mn-concentratie, die gedomineerd wordt door oplossing van Mn- (en Fe-)verbindingen van het poreuze medium, vormt een zogenaamde hydro-geochemische indicator van Rijnsoevergrondwater.

De in tabel 2.4 gerubriceerde labels van Rijnsoever-filtraat zullen, afgezien van deuterium ($\delta^2\text{H}$; vergelijkbaar met $\delta^{18}\text{O}$) en het elektrisch geleidingsvermogen (K_{20}) achtereenvolgens in par. 2.3.2 t/m 2.3.10 worden besproken. Dit gebeurt groten-

deels aan de hand van analyses van het ruwe en reine water onttrokken door vele, zo niet alle pompstations langs Rijntakken (zie fig. 2.1 en tabel 2.1).

Voor een overzicht van de concentraties van onder andere Mg, K₂O, Cl, F, Br, B, Li, Ba, Mn en Fe in het ruwe (c.q. reine) water van de 69 pompstations zij verwezen naar tabel 3.6. De concentratie van deze en andere stoffen in Rijntakken is te vinden in tabel 3.3-3.4. Niet-natuurlijke tracers zijn afgeleid uit gegevens in hoofdstukken 4 en 5.

		in combinatie met	globale concentratie		anal. nauwkeurigheid	kosten analyse* (1985) Hfl.	complicaties bij: (zie voetnoten)	beoordeling toepasbaarheid
			Rijn	Rijn-oevergrondw.	grondwater			
<u>Natuurlijke tracers</u>								
$\delta^2\text{H}$	‰	V-SMOW	72	72	50	1,0	1	+++
$\delta^{18}\text{O}$	‰	V-SMOW	9,85	9,85	7,65	0,1	85,—	+++
Mg	mg l ⁻¹		11,7	11,7	3	0,2	20,85	++
<u>Semi-natuurlijke tracers</u>								
K ₂ O	µS cm ⁻¹		800	850	300	5	16,68	+
Cl ⁻	mg l ⁻¹		148	148	12	1,0	16,68	+ / ++
F ⁻	µg l ⁻¹	Cl ⁻ + Ca ⁺⁺	230	140	55	20	29,19	-
Br ⁻	µg l ⁻¹	Cl ⁻	225	225	50	10	125,10	++
B	µg l ⁻¹	Cl ⁻ + Li ⁺	125	80	18	5	54,21	-
Li ⁺	µg l ⁻¹	Cl ⁻ + B	18,5	7	2,5	1	54,21	-
Ba ⁺⁺	µg l ⁻¹	Cl ⁻ + SO ₄ ⁻⁻	85	80	15	5	54,21	++
<u>Niet-natuurlijke tracers (µg l⁻¹)</u>								
vluchtig organochloor (VOCl)			4α	4α	0,5	0,1	145,95	+
bis-chloor(iso)propylethers			2α	2α	0,1	0,1	375,30	++
diacetonglucose			0,8α	0,8α	0,1	0,1	375,30	+
<u>Hydrogeochemische indicator</u>								
Mn	mg l ⁻¹	Fe	0,05	0,8	0,15	0,01	20,85	++

+++ = zeer goed; ++ = goed (met rekenschap van complicaties); + = redelijk (complicerende factoren zorgvuldig te checken); - = matig/slecht; α = periode 1977-1980 circa; * = exclusief te combineren parameters (Ca = Fe = 20,85; SO₄ = 41,70); 1 = grondwater ouder dan circa 3000 j ($\delta^{18}\text{O}$ = 5-8,5 ‰); 2 = kationuitwisseling; 3 = oplossing van korrelskelet WVP of SDP; 4 = brak grondwater; 5 = (zeer) oud oevergrondwater; 6 = (chemi)sorptie; 7 = zeer oud grondwater uit Onder-Pleistoceen en Tertiair; 8 = grondwater met een zeer laag Ca-gehalte; 9 = precipitatie van BaSO₄ bij hoge SO₄-concentratie; 10 = omzetting; 11 = zeer jong oevergrondwater (na 1980 geïnfilteerd)

+++ = zeer goed; ++ = goed (met rekenschap van complicaties); + = redelijk (complicerende factoren zorgvuldig te checken); - = matig/slecht; α = periode 1977-1980 circa; * = exclusief te combineren parameters (Ca = Fe = 20,85; SO₄ = 41,70); 1 = grondwater ouder dan circa 3000 j ($\delta^{18}\text{O}$ = 5-8,5 ‰); 2 = kationuitwisseling; 3 = oplossing van korrelskelet WVP of SDP; 4 = brak grondwater; 5 = (zeer) oud oevergrondwater; 6 = (chemi)sorptie; 7 = zeer oud grondwater uit Onder-Pleistoceen en Tertiair; 8 = grondwater met een zeer laag Ca-gehalte; 9 = precipitatie van BaSO₄ bij hoge SO₄-concentratie; 10 = omzetting; 11 = zeer jong oevergrondwater (na 1980 geïnfilteerd)

Tabel 2.4 - Labels van Rijnsoever filtraat met hun globale concentratie in de Rijn (1980-1983), Rijnsoever filtraat (1980-1984) en relatief oud grondwater, de analytische nauwkeurigheid, kosten van analyse (1985; Hfl. 4,17 per KIWA-punt), eventuele complicaties bij toepassing en beoordeling van de toepasbaarheid

Het percentage Rijnoeverfiltraat in een monster (% U) wordt als volgt berekend:

$$\% U = 100 \left\{ \frac{C_M - C_G}{C_R - C_G} \right\} \quad (2.1)$$

waarin:

C_M = concentratie tracer in monster; C_G = idem in grondwater; C_R = idem in Rijnwater.

Gelet op de beoordeling van de tracers in tabel 2.4, vormt zuurstof-18 ($\delta^{18}O$) de meest geschikte tracer om het % U te bepalen.

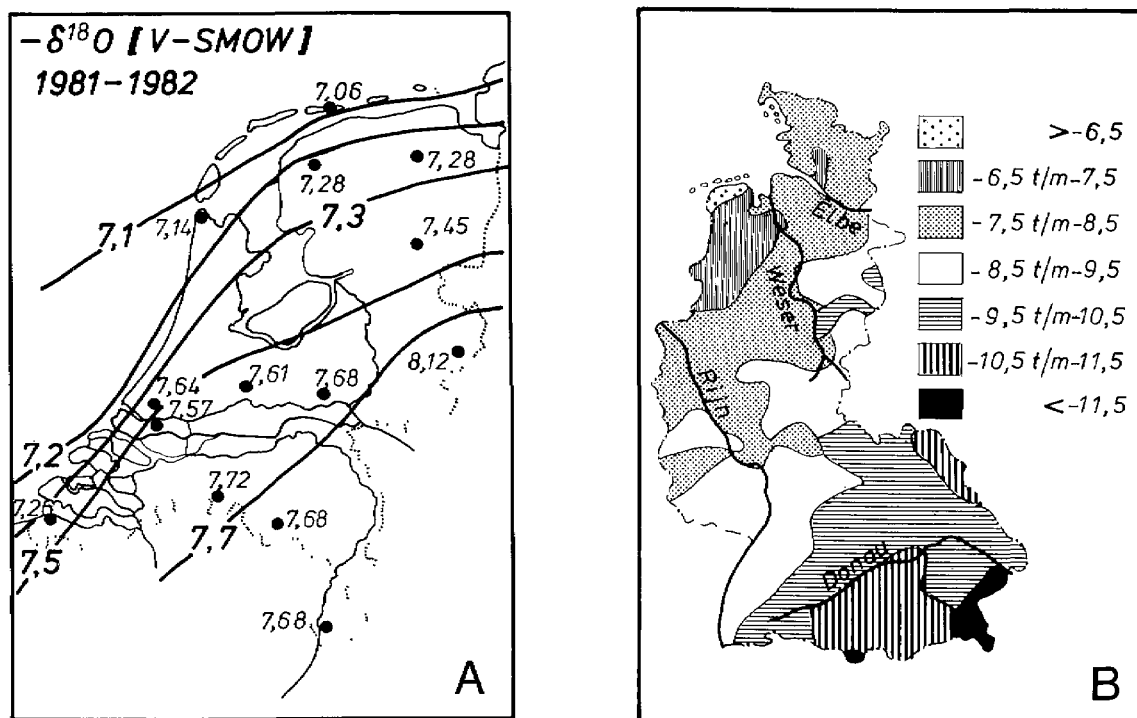
2.3.2 Zuurstof-18 ($\delta^{18}O$)

Deze zwaarste, stabiele isotoop van zuurstof vormt een bouwsteen van het watermolecuul zelf en wordt derhalve niet of verwaarloosbaar betrokken bij chemische reacties met het poreuze medium.

Het goed meetbare verschil in concentratie tussen in Nederland gevallen en infiltrerende neerslag ($-\delta^{18}O = 7-8 \text{ ‰}$) en (infiltrerend) Rijnwater ($-\delta^{18}O = 9-10,5 \text{ ‰}$), de geringe kans op complicerende factoren en het "natuurlijke" karakter (zie par. 2.3.1), maken ^{18}O tot de beste tracer van Rijnoevergrondwater.

Het essentiële contrast tussen Rijnoeverfiltraat en grondwater in Nederland is te danken aan het feit, dat de Rijn voor circa 45 % gevoed wordt vanuit Zwitserland en voor circa 30 % vanuit Midden- en Zuid-Duitsland. Daar vallende neerslag heeft veel lagere ^{18}O -gehalten dan die in Nederland, doordat de concentratie van ^{18}O in de dampfase, tijdens het voortdurend uitregenen van oceanische waterdamprijke lucht bij landinwaartse en bergopwaartse luchtstroming, continu wordt verlaagd. Figuur 2.11 illustreert dit.

Fig. 2.11 - Ruimtelijke variaties in het ^{18}O -gehalte van (A) de neerslag in Nederland (gewogen gemiddelde voor 1981 t/m 1982, berekend uit gegevens in KNMI, 1982-1983) en (B) grondwater in Duitsland (naar Förstel & Hützen, 1984)



De eenheid waarin de analyseresultaten van ^{18}O worden opgegeven, heeft een korte toelichting. Het ^{18}O -gehalte wordt normaliter opgegeven als de relatieve afwijking van de isotopenverhouding $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ten opzichte van een oceaanwater-standaard (V-SMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water) in ‰, dus

$$\delta^{18}\text{O} = 10^3 * \left\{ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{monster}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{V-SMOW}}} - 1 \right\} \quad (2.2)$$

In absolute zin moet worden gedacht aan een ^{18}O -concentratie in watermonsters van circa 2000 mg l^{-1} .

De resultaten van voor dit onderzoek verrichte analyses zijn weergegeven in tabel 2.5 en een deel daarvan is tegen het bijbehorende Cl-gehalte geplott

Tabel 2.5 - Analyseresultaten van ^{18}O en ^3H in oppervlakte-, Rijnsoevergrond- en grondwater, ten behoeve van dit onderzoek bemonsterd. Tevens zijn aangegeven de gemiddelde afstand tot de rivieroever, diepte van onttrekking, datum van bemonstering, percentage Rijnsoeverfiltraat (% U; berekening volgens 2.1) en percentage jong water (% J = < 22 jaar; berekening volgens 2.5)

nr. locatie	gemidd. afstand oever (m)	globale diepte (m-mv)	datum (jaar- maand)	Cl- mg l ⁻¹	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ ₀₀ V-SMOW)	% U	^3H (TU)	% J	nr. locatie	gemidd. afstand oever (m)	globale diepte (m-mv)	datum (jaar- maand)	Cl- mg l ⁻¹	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ ₀₀ V-SMOW)	% U	^3H (TU)	% J				
Hoofd-Rijntakken en Rijnsoevergrondwater met % U = % J = 100									Grondwater + Rijnsoevergrondwater met % U < 20												
Rijn (Millingen)	*	0	?	1967-1969	151	9,84	-	-	33A Dordrecht	-	15-25+	8305	40	7,66	< 5	18,9	25				
IJssel (Zwolle)	*	0	?	1967-1969	142	9,47	-	-			60-130										
Langs Waal	**	0	?	1972-1981	182	9,85	-	-	30 's-Gravendeel	-	10-20+	8405	58	5,81	7Y	16,4	22				
Langs Lek en IJssel	**	0	?	1972-1981	175	9,75	-	-			50-120										
Opperduit I		0δ	6,8	8311	185	9,81	100	76,9	-	rein	175	10-20+	8405	58	6,27	18Y	26,4	34			
II		0ε	15,5	8311	165	10,03	100	88,1			50-120										
III		0λ	18,8	8311	135	9,86	100	78,4	67 Blanco (lage TOC)	-	80-115	8305	16	7,58	0	< 5	0				
IV		220μ	18,0	8311	185	9,98	100	112,5	68 Blanco (hoge TOC)	-	90-195	8306	57	7,72	0	< 3	0				
V		675π	29,6	8311	170	9,78	100	110,2													
Recent Rijnsoevergrondwater (% U > 50; % J > 45)									Situatie Oude Rijn												
24 Renmerden	-	ruw	30	4-19	8307	105	9,37	82	82,2	100	Oude Rijn	0	?	8401	75	6,39	-	29,5	-		
31 Zwijndrecht	-	ruw	130	15-25+	8211	140	8,90	57	67,3	69	a	0	?	-	-	7,5	-	57	-		
				105-125							2 Alphen a/d R	-	ruw	170	15-40	8211	125	6,63	57Y	49,8	79
	-	rein	130	15-25+	8211	140	8,35	32	47,1	55	-	rein	170	15-40	8211	130	6,81	66Y	37,4	61	
				105-125							1 Hazerswoude	-	ruw	350	20-40	8305	155	6,56	53Y	44,4	70
	-	ruw	130	15-25+	8311	165	9,42	80	57,6	53	4 Kamerik	-	ruw	-	15-35+	8305	55	5,98	24Y	18,3	27
				105-125										67-85							
32 Hendrik-Ido-A	-	ruw	300	15-25+	8305	135	9,08	65	73,6	73	Diversen (niet uitvoerig geanalyseerd)										
17 Schoonhoven	-	ruw	310	30-40	8306	168	10,04	100	108,9	95	42 Nijmegen (Nwe M)	-	ruw	370	30-80	8401	75	8,70	48	48,8	53
35 Hardinxveld-G	-	ruw	350	15-35	8210	160	9,51	85	108,7	98	-	ruw	370	30-80	8406	-	8,36	32	53,7	63	
	-	rein	350	15-35	8210	165	9,59	88	101,8	91	22 Culemborg			2000	15-45	8503	28	9,01	65	-	-
	-	ruw	350	15-35	8306	155	10,18	100	94,5	80	23 Zoelen			5600	10-85	8503	27	8,55	42	-	-
	-	ruw	350	15-35	8401	170	9,87	100	101,6	88	25 Lienden			4100	5-15	8503	113	7,55	0	-	-
15 Bergamb-Dijk	-	ruw	580	40-50	8306	165	9,99	100	107,2	94	38 Waardenburg			3110	10-30	8503	14	9,15	68	-	-
13 N-Lekkerland	-	rein	630	15-30	8210	140	9,86	100	73,2	64	40 Druten			2980	10-30	8503	52	8,29	29	-	-
11+12 Lekkerkerk	-	rein	785	15-30	8210	120	9,49	88	67,2	62	48 Deventer (Ceint)	ca	1500	80-145	8501	87	7,62	0	-	-	
16 Bergamb-Rod	-	ruw	810	15-40	8210	120	9,51	89	49,2	45	50 Zutphen	ca	1500	15-45	8501	79	6,98	0	-	-	
	-	rein	810	15-40	8210	130	9,50	88	58,7	54	60 IJsselstein			2000	70-110	8503	7	8,10	21	-	-
46 Zwolle	-	rein	815	25-95+	8211	100	9,27	858	48,7	47	69 Velddriël			3500	25-70	8503	13	8,72	49	-	-
				130-160							45 Tolkamer			< 500	60-70	8501	12	7,41	0	-	-
											10 Ridderkerk			940	15-25+	8501	129	8,07	20	22,7	29
														40-110							
Oud Rijnsoevergrondwater (% J < 45)																					
43 Lent	-	rein	350	45-145	8211	90	9,11	66	40,7	40											
39 Tiel	-	ruw	340	45-145	8211	75	9,45	82	20,9	19											
	-	rein	340	45-145	8211	75	9,51	85	21,4	19											
	-	ruw	340	45-145	8304	80	9,38	79	24,3	23											
19 Lexmond	-	ruw	1300	18-43+	8305	21	8,64	47	4	2											
				70-120																	

* = gemiddelde, berekend uit gegevens in Mook, 1968 en 1976; ** berekend uit veel analyses van waarnemingsputten en individuele pompputten, waarvan onder andere de ligging 100 % U suggereert; α = geschat jaarlijks gemiddelde; β : C_G = -6,9 ‰₀₀; γ : C_G = -5,5 ‰₀₀; δ = stroomdraadlengte circa 6 m; ε = idem circa 12 m; λ = idem circa 45 m; μ = idem circa 220 m; π = idem circa 675 m

in fig. 2.12. Deze tabel vermeldt naast andere gegevens het $\delta^{18}\text{O}$, berekend volgens (2.1). Ten grondslag aan deze waarden liggen de volgende veronderstellingen:

(a) langs de Rijn, Waal en takken van de Waal (Noord, Wantij, Dordse Kil) heeft 100 % oeverfiltraat gemiddeld een $\delta^{18}\text{O} = -9,85 \text{ ‰}$. Dit correspondeert met de Rijn te Millingen (Mook, 1968 en 1976) en ondiep oeverfiltraat dicht bij de rivier, bemonsterd via peil- en pompputten afzonderlijk (Meinardi & Heij, 1978; Meinardi & Pastoors, 1979).

(b) Langs de Lek en IJssel vertoont 100 % oevergrondwater gemiddeld een $\delta^{18}\text{O}$ van respectievelijk $-9,75$ en $-9,7 \text{ ‰}$. Langs de IJssel bij Zwolle is dit iets lager dan de daar door Mook (1968 en 1976)

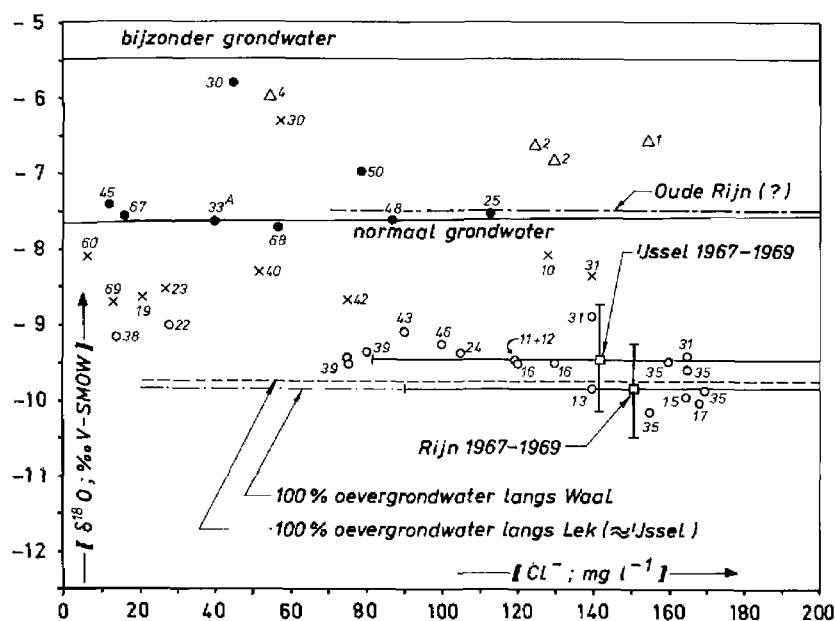


Fig. 2.12 - $\delta^{18}\text{O}$ -Cl diagram, waarin de hier bemonsterde pompstations van tabel 2.5 zijn geplott, alsmede de Rijn bij Millingen en IJssel bij Zwolle van 1967 t/m 1969 (gegevens uit Mook, 1976), oeverfiltraat langs de Waal, Lek en IJssel, normaal en bijzonder grondwater.

gemeten $-9,45 \text{ ‰}$ in de IJssel zelf. Onder andere omdat de zogenaamde inputfunctie van $\delta^{18}\text{O}$ kan afwijken van het rekenkundige gemiddelde van de rivier (bij hoge rivierafvoer en wateronttrekking infiltreert er immers meer), wordt echter grotere waarde gehecht aan waarnemingen aan ondiep oeverfiltraat dichtbij de rivier via peil- en pompputten afzonderlijk. Zie hiervoor tabel 2.5 (Opperveldt), Meinardi (1983) en Haak (1984).

(c) Langs de Oude Rijn ligt $\delta^{18}\text{O}$ van oeverfiltraat gemiddeld mogelijk rond de $-7,5 \text{ ‰}$. Grondwater in polders aan weerszijden van de Oude Rijn vertoont namelijk bij een Cl-gehalte van 50-150 mg l^{-1} een $\delta^{18}\text{O}$ van circa $-5,5 \text{ ‰}$ (Meinardi, 1983). Tijdens de periode november t/m april bevat de Oude Rijn voornamelijk uitgeslagen polderwater, terwijl in de periode mei t/m oktober voornamelijk water uit de Lek via het Amsterdam-Rijnkanaal wordt ingelaten. Beide watersoorten verhouden zich mogelijk als 1:1 gezien over een gemiddeld kalenderjaar (zie fig. 2.17A en B).

Het hoge ^{18}O -gehalte van het polderwater houdt waarschijnlijk verband met verdamping en oppervlakkige afvoer van winterneerslag in een voormalig hoogveengebied (Meinardi, 1983; Glasbergen & Mook, 1982).

(d) "Grondwater", waar niets bijzonders mee aan de hand is, heeft een $\delta^{18}\text{O}$ rond de $-7,65 \text{ ‰}$. Dit correspondeert goed met hedendaags regenwater in Nederland op enige afstand van de kust (zie fig. 2.11). Bijzonder is bijvoorbeeld bovengenoemd poldergrondwater en circa 3000-8000 jaar oud grondwater ($\delta^{18}\text{O} = 5,0-6,5 \text{ ‰}$) en grondwater ouder dan 10^4 jaar ($-\delta^{18}\text{O}$ circa $8,5 \text{ ‰}$). Deze ouderdomsafhankelijkheid houdt verband met langdurige temperatuursschommelingen, die zich in het $\delta^{18}\text{O}$ -gehalte

van de neerslag reflecteren (zie bijvoorbeeld Hemker, 1979; Glasbergen & Mook, 1982; Stuyfzand, 1982). Met oud, "bijzonder" grondwater is rekening gehouden bij Zwolle ($\delta^{18}\text{O} = -6,9 \pm 0,1 \text{ ‰}$; Haak, 1984).

De gedane aannames laten in het algemeen een marge in het berekende $\%U$ van ± 5 toe. Langs de Oude Rijn bedraagt deze marge ± 20 en bij de pompstations Zwijndrecht, Tiel, Lent, Lexmond en 's-Gravendeel, waar (tevens) van grote diepte water wordt gewonnen, ± 10 .

2.3.3 Magnesium (Mg)

Het Mg-gehalte van grondwater in Nederland wordt voornamelijk bepaald door de concentratie in en indamping van hemelwater, kationuitwisseling en (geringe) bijmenging van zout grondwater. Het oplossen van silicaten als augiet, hoornblende, biotiet, actinoliet en hyperstheen en van dolomiet draagt in het algemeen maximaal waarschijnlijk voor circa 1 mg l^{-1} bij.

Rijnwater vertoont een bijzonder constant Mg-gehalte van $10\text{--}12 \text{ mg l}^{-1}$ (zie fig. 3.1). Van 1875 tot op heden is hierin praktisch geen verandering gekomen (Molt, 1961). Dit houdt in, dat lozingen in de rivier zeer Mg-arm zijn en eventueel goed gebufferd worden door de rivier. Waar Rijnsoevergrondwater al eeuwen geleden de plaats van het oorspronkelijke grondwater heeft ingenomen, kan worden verwacht, dat het Mg-gehalte ook $10\text{--}12 \text{ mg l}^{-1}$ bedraagt.

Het adsorptiecomplex van het poreuze medium kan dan namelijk in evenwicht verkeren met het eeuwen geleden nog "vreemde" water.

In fig. 2.13 zijn de Mg-gehalten geplot tegen het bijbehorende Cl-gehalte van het onttrokken water

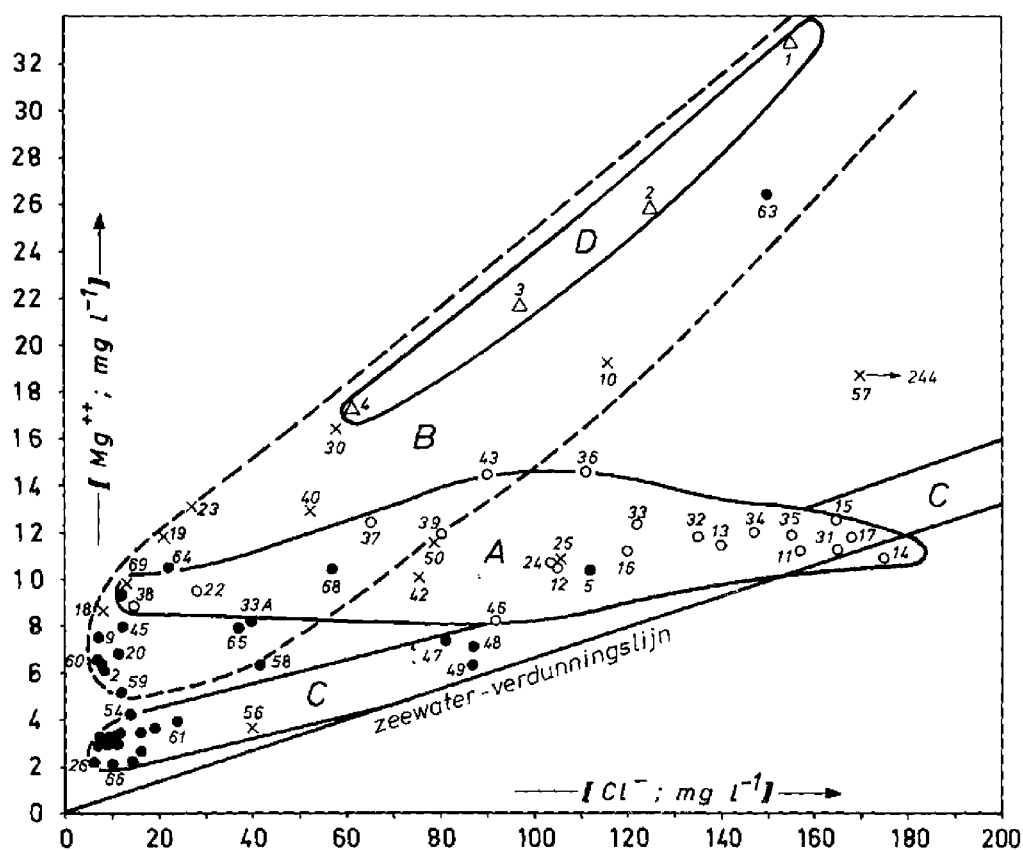
door alle pompstations langs Rijntakken. De volgende 4 groepen worden onderscheiden:

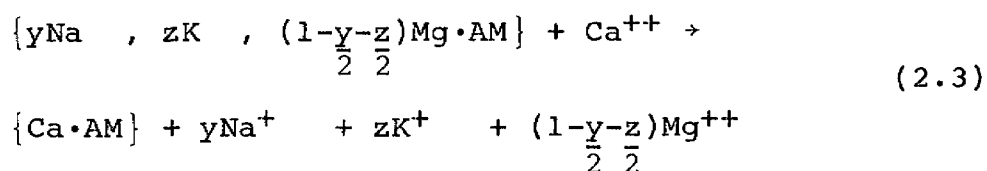
A: Rijnoevergrondwater: Deze groep vertoont een praktisch horizontale ligging in het diagram met geringe dikte, doordat het Cl-gehalte van Rijnwater de afgelopen eeuw wel gestegen is (van circa 10 tot 145-226 mg l⁻¹, zie fig. 2.14) en Mg niet.

B: Grondwater met kationuitwisseling: Dergelijk water wordt gekenmerkt door een sterk verhoogde Na/Cl-, Mg/Cl- en dikwijls K/Cl-verhouding ten opzichte van die in zee- en regenwater.

De opgetreden reactie (naar boven in fig. 2.13) kan als volgt geschematiseerd worden (Stuyfzand, 1985a)

Fig. 2.13 - Mg-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in tabel 3.6 en fig. 2.1) zijn geplot. A = Rijnoevergrondwater; B = grondwater met kationuitwisseling; C = grondwater zonder kationuitwisseling; D = Oude Rijn situatie





waarin:

{ $\cdot\text{AM}$ } = ionenwisselaar (AM = adsorberend medium)
met relevante ion(en); $0 \leq y + z \leq 2$.

Deze reactie (naar rechts) is kenmerkend voor een huidige of vroeger doorgemaakte verzoeting van het pakket. Vroeger geadsorbeerde typische zeezouten (Na, K en Mg) worden uitgewisseld voor het lithogene (= door verwerking van het poreuze medium in oplossing geraakte) Ca.

Een marien afzettingsmilieu (in dit gebied onder andere de Westland Formatie, F. v. Maassluis, Oosterhout en Breda) en doordrenking van continentale afzettingen door infiltrerend zeewater tijdens de transgressies van het Eemien en Holocene, zijn voornamelijk verantwoordelijk voor de hoge Na, K en Mg-bezetting van het adsorptiecomplex van diverse poreuze media.

C: Grondwater zonder kationuitwisseling: Dit water volgt min of meer de zeewaterverdunningslijn (= menglijn van zeewater met gedestilleerd water). Ook de Na/Cl- en K/Cl-verhouding is normaal, dat wil zeggen gelijkend op die in zee- en regenwater.

D: (oever)grondwater langs Oude Rijn: Het betoog met betrekking tot groep B geldt bij uitstek voor het Oude Rijn-gebied ten westen van ruwweg Harmelen. Daar de Oude Rijn circa 50 % water behorende tot groep B bevat (althans vanaf Alphen a/d Rijn, zie par. 2.3.2) en de hierlangs gelegen pompstations water winnen met een vrij laag %U (zie tabel 2.5), ligt groep D in het veld van groep B.

Geconcludeerd wordt, dat Mg een goede tracer van Rijnsoevergrondwater vormt, indien uitgesloten kan worden, dat (a) uitwisseling van Mg belangrijk is (door middel van regionaal hydrochemisch onderzoek) en (b) zout grondwater wordt bijgemengd (door middel van diepe waarnemingsputten en geoelektrisch onderzoek).

2.3.4 Chloride

Het Cl^- -gehalte van de Rijn is de laatste 100 jaar gestegen (zie fig. 2.14) van een natuurlijke concentratie van circa 10 mg l^{-1} (Molt, 1961) tot een door zoutlozingen beïnvloede concentratie van 145-226 mg l^{-1} (= variatie in jaargemiddelden Lobith in de periode 1972 t/m 1983).

Daar Cl^- zich bij bodempassage conservatief gedraagt, zal dezelfde tijd-concentratie-relatie bestaan voor ongemengd Rijnsoeverfiltraat .

Bedacht moet worden dat het Cl-gehalte van Rijn-(oevergrond)water stroomafwaarts langs alle Rijn-takken in het algemeen geleidelijk iets daalt, om vervolgens weer iets toe te nemen (zie fig. 2.15 en 2.16). De daling komt tot stand door kwel- en beekwater met een (zeer) laag Cl-gehalte langs de stuw-wallen van de provincie Utrecht en Gelderland en door uitgeslagen polderwater met een laag tot matig Cl-gehalte meer stroomafwaarts. De toename nog verder stroomafwaarts houdt verband met zoutwaterintrusie via de Nieuwe Waterweg en met relatief zout uitgeslagen polderwater langs de Oude Rijn voorbij Bodegraven.

In de natte periode november t/m april is de hoeveelheid uitgeslagen polderwater het hoogst. Dit komt fraai tot uiting in het afwijkende maandelijks-

Fig. 2.14 - Cl-verloop van de Waal (Boven-Merwede) bij Gorkum/Vuren. Inzet naar Molt (1961). Periode 1928 t/m 1971: Cl = 1,016* Lek bij Vreeswijk (gegevens Lek van Gemeentewaterleidingen A'dam). Vanaf 1972 gegevens van RWS (1972-1983).

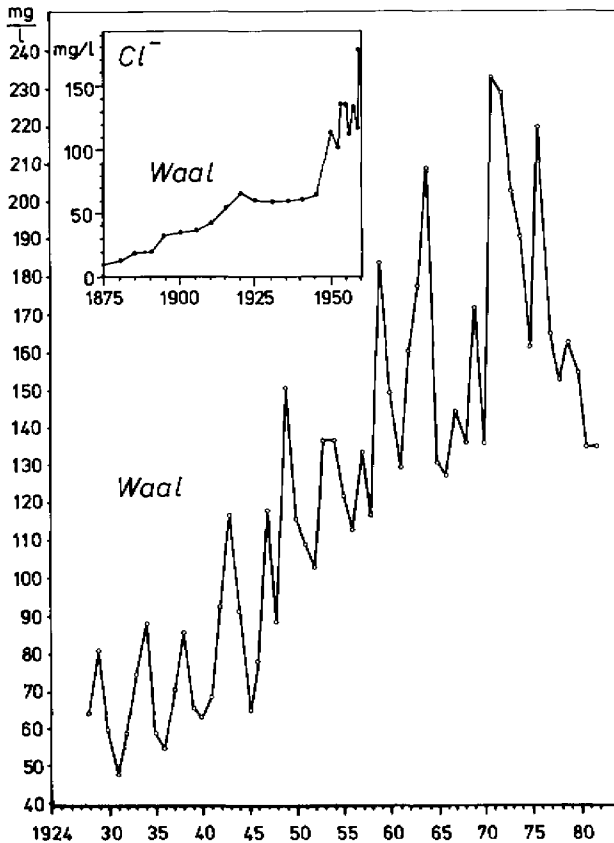
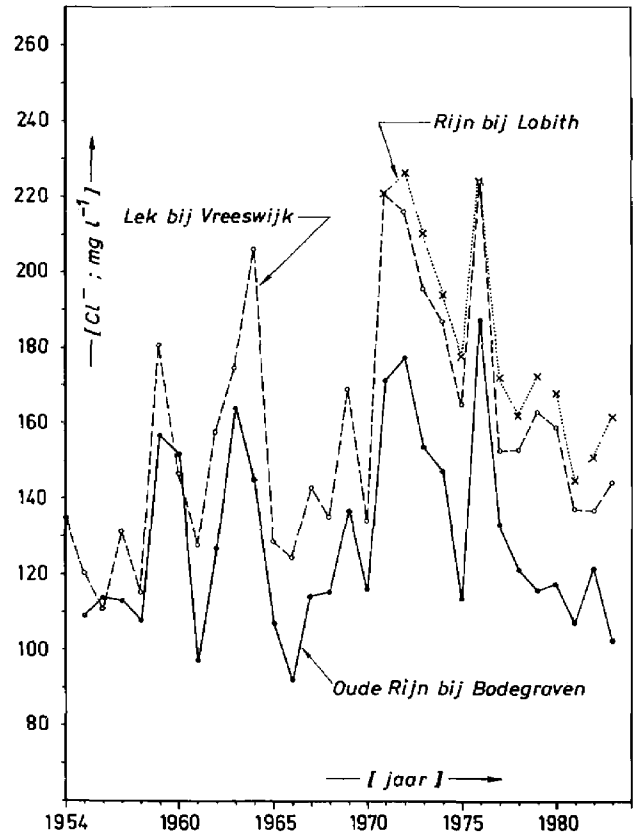


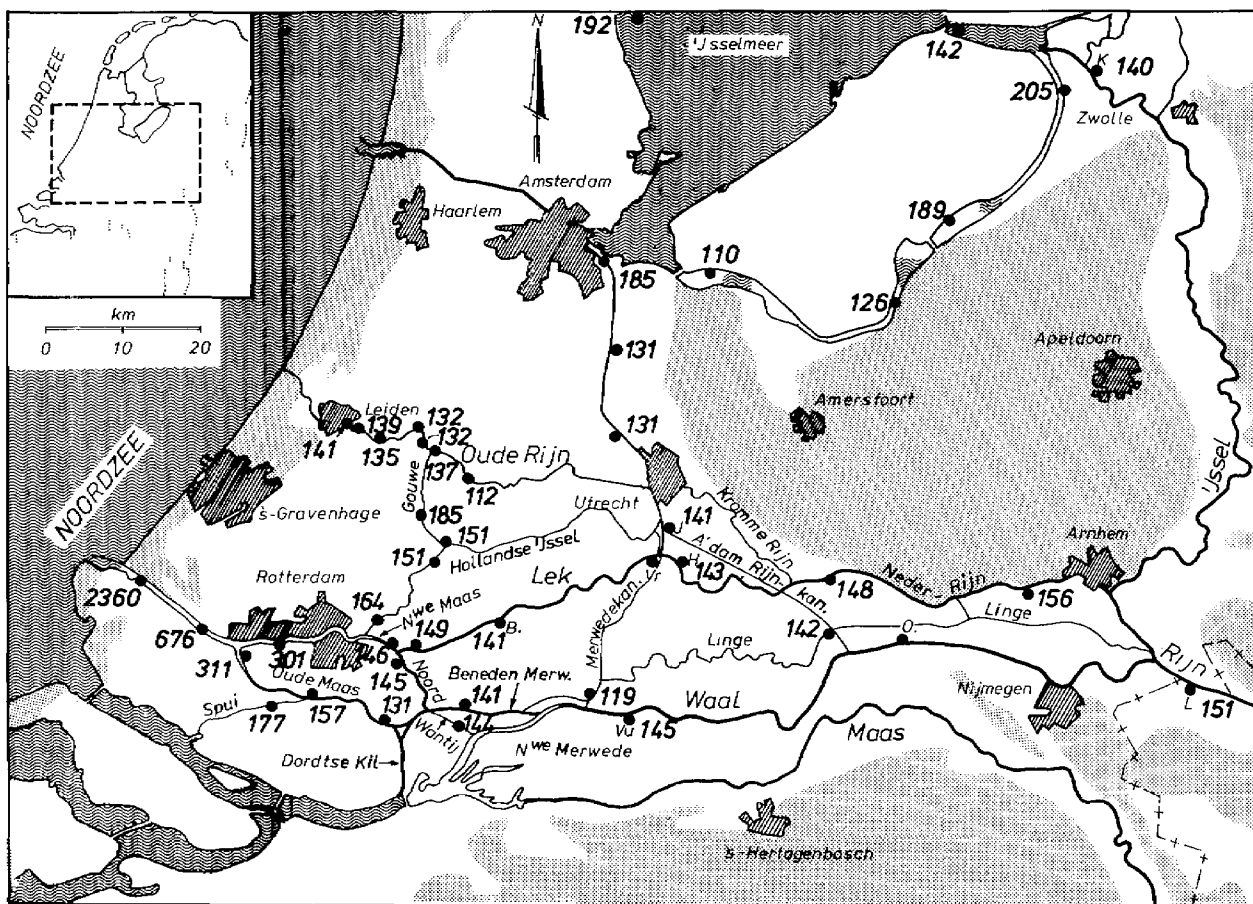
Fig. 2.15 - Cl-verloop van de Rijn bij Lobith (RWS, 1972-1983), Lek bij Vreeswijk (t/m 1980: GW, 1954-1980; vanaf 1981: RWS, 1981-1983) en Oude Rijn bij Bodegraven (gegevens verstrekt door Hoogheemraadschap Rijnland)



se Cl-verloop van de Oude Rijn ten opzichte van de Lek (fig. 2.17A). Nog fraaier is het aan het maandelijkse SO_4 -verloop te zien (fig. 2.17B), blijkbaar door een groter contrast in SO_4 -gehalte tussen polder- en Lekwater.

Het hoge SO_4 -gehalte van dit polderwater houdt waarschijnlijk verband met pyrietoxydatie, daar er volgens Van Wallenburg (1966) in polders langs de Oude Rijn (potentiële) kattenkleigronden voorkomen.

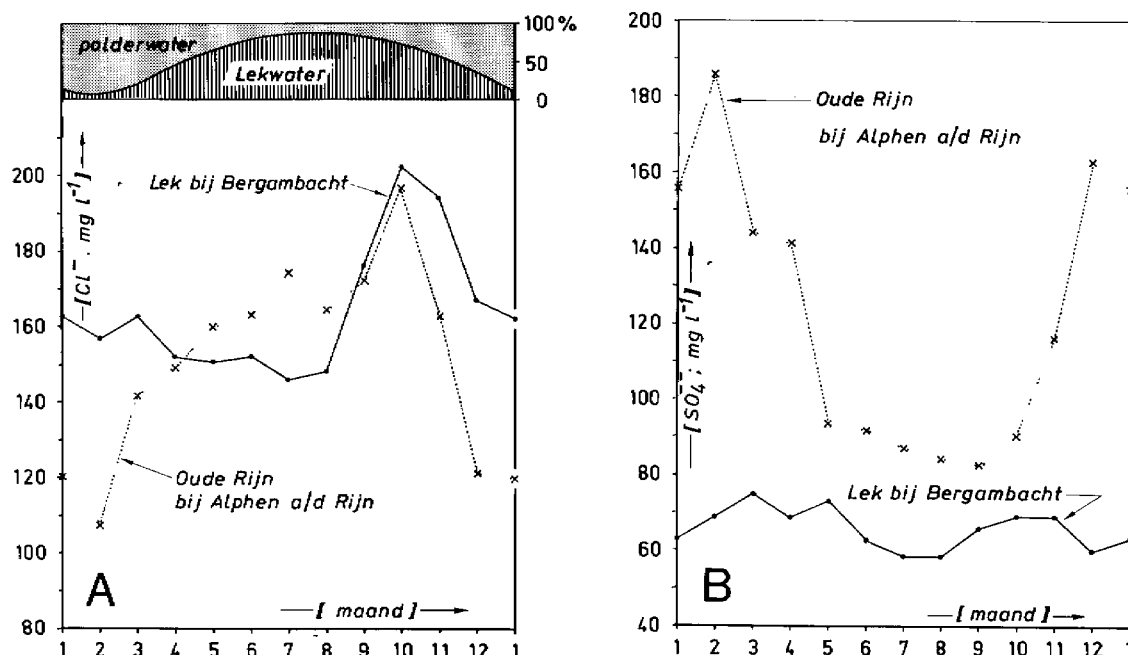
Fig. 2.16 - Gemiddeld Cl-gehalte over 1980 t/m 1983 van oppervlaktewater, dat voor een belangrijk deel uit Rijnwater bestaat, op punten, waar (oever)grondwater in de nabijheid wordt gewonnen voor de drinkwatervoorziening (zie fig. 2.1). Gegevens ontleend aan RWS (1980-1983), RIZA (1980-1983), GW (1980-1983) en verstrekt door Hoogheemraadschap Rijnland.



Het gebruik van Cl als tracer heeft naast de grote voordelen van lage kosten en een grote beschikbaarheid van historische en regionale gegevens, de volgende handicaps:

(a) de ouderdomsafankelijkheid van Rijnsoeverfiltraat: een Cl-gehalte van 10 mg l^{-1} kan betrekking hebben op zowel grondwater als Rijnsoeverfiltraat, terwijl een Cl-gehalte van bijvoorbeeld 100 mg l^{-1} kan duiden op enerzijds 100 % Rijnsoeverfiltraat van omstreeks 1950 en anderzijds 50 % grondwater van 10 mg l^{-1} en 50 % Rijnsoeverfiltraat van 1974 met 190 mg l^{-1} .

Fig. 2.17 - Gemiddeld maandelijks verloop in de Lek bij Bergambacht en Oude Rijn bij Alphen a/d Rijn van (A) Cl (periode 1960 t/m 1980) en (B) SO₄ (periode 1980 t/m 1982). Gebaseerd op gegevens in DWL (1960-1980) en verstrekt door Hoogheemraadschap Rijnland. In (A) is tevens het geschatte verloop in bijdrage van Lek- en polderwater aan de Oude Rijn bij Alphen weergegeven.



(b) Het onvermogen om bijgemengd zout water als zodanig te herkennen.

2.3.5 Fluoride (F)

De conventionele zuivering van onttrokken (oever)-grondwater, inclusief ozonisatie, UV-desinfectie en actieve koolfiltratie, heeft geen meetbaar effect op de in Nederland en Duitsland nogal lage F-concentraties (Stuyfzand, 1985b; Kussmaul & Mühlhausen, 1979). Ontharding daarentegen mogelijk wèl, gezien de affiniteit van F voor kalk. Ook ionenwisseling (bij 's-Gravendeel) zou tot een reductie kunnen leiden. Dit houdt in, dat alle F-analyses uit tabel 3.1 tevens voor het ruwe water gelden, behalve die van Hazerswoude, Alphen a/d Rijn, Kamerik en 's-Gravendeel. Deze zijn dan mogelijk te

laag. In fig. 2.18 en 2.19 zijn de F-gehalten geplot tegen respectievelijk het bijbehorende Cl- en Ca-gehalte. In beide diagrammen laten zich de groepen A, B, C en M onderscheiden, in fig. 2.19 groep D:

A: (recent) Rijnsoevergrondwater: Kenmerkend is een F-gehalte rond $140 \mu\text{g l}^{-1}$. Precipitatie of (chemi)sorptie speelt blijkbaar een rol in de verlaging met circa $90 \mu\text{g l}^{-1}$. Dit proces is mogelijk afhankelijk van de Ca-concentratie, hetgeen het negatieve verband tussen Ca en F in fig. 2.19 suggereert. Het water blijft overigens in alle gevallen onverzadigd ten opzichte van fluoriet (CaF_2). Kussmaul & Mühlhausen (1979) en Stuyfzand (1985b) constateren eveneens een F-verlaging van Rijnwater bij bodempassage, respectievelijk in Duitsland bij oeverfiltratie en in Nederland bij duininfiltratie.

B: oud (oever)grondwater uit Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties met $\text{Ca} < 80 \text{ mg l}^{-1}$: Deze groep vertoont een F-gehalte van circa $200 \mu\text{g l}^{-1}$, hetgeen het hoogst is van alle watertypen en misleidend dicht dat van Rijnwater benadert. De hoge concentratie houdt waarschijnlijk verband met:

- (1) de aanwezigheid van F-bevattende mineralen in de genoemde geologische formaties. Vooral water in contact met het Tertiair laat landelijk een verhoogde F-concentratie zien (Stas et al., 1937);
- (2) de lange verblijftijd ondergronds in verband met een zeer langzaam proces van F-afgifte; en
- (3) een lage Ca-concentratie ($< 80 \text{ mg l}^{-1}$), hetgeen de stabiliteit van F in oplossing blijkbaar direct of indirect bevordert;

C: grondwater: Deze groep van typisch stuwwalgrondwater vertoont de laagste F-concentraties van alle beschouwde watertypes, namelijk $55 \pm 35 \mu\text{g l}^{-1}$. Er bestaat ook hier een negatief verband met het Ca-gehalte (fig. 2.19).

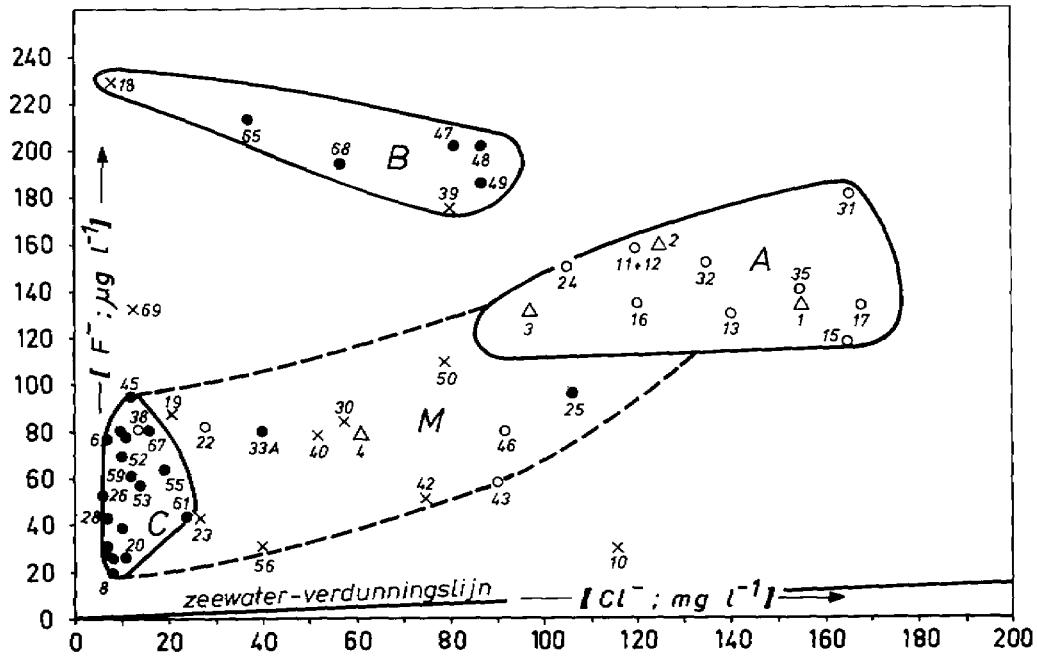


Fig. 2.18 - F-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in tabel 3.6 en fig. 2.1) zijn geplot. A = recent Rijnoevergrondwater + situatie Oude Rijn; B = oud (oever)grondwater uit Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties met $Ca < 80\ mg\ l^{-1}$; C = grondwater; M = mengsel van A + C of divers

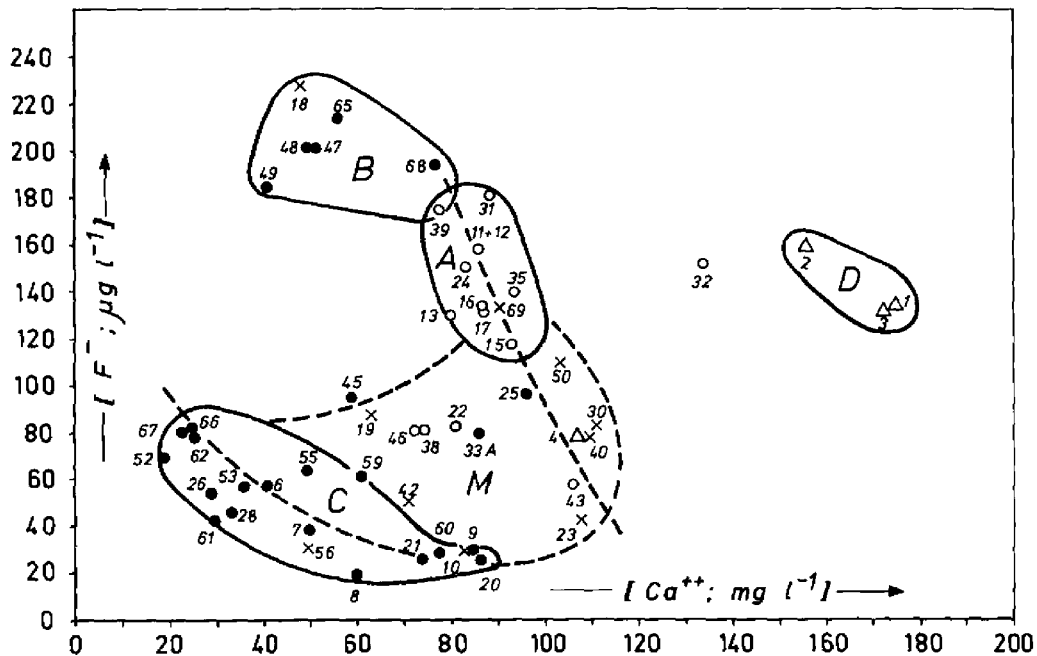


Fig. 2.19 - F-Ca diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in tabel 3.6 en fig. 2.1) zijn geplot. A = (recent) Rijnoevergrondwater; B, C, M = zie fig. 2.18; D = situatie Oude Rijn

D: (oever)grondwater langs Oude Rijn: Hoewel het F-gehalte hier mogelijk hoger is in verband met de zuivering, onderscheidt deze groep zich toch in fig. 2.19 en wel door een hoog Ca-gehalte en desondanks (matig) hoge F-concentratie.

M: mengsel van A+C of divers: Het merendeel van monsters behorende tot deze groep bestaat uit mengwater van groep A+C. Voor het restant geldt hetzij menging van C+D of C+B, hetzij een lokale verontreiniging (misschien Zutphen).

Al met al lijkt F geen ideale tracer. In combinatie met Cl en Ca wordt echter meer inzicht in de herkomst en processen bij bodempassage verkregen.

2.3.6 Bromide (Br)

Daar zowel Br als Cl conservatieve stoffen zijn, geldt dit ook voor hun verhouding. Het viel Geirnaert (1973) waarschijnlijk als eerste op, dat (geïnfiltreerd) Rijnwater een relatief lage Br/Cl-verhouding bezit. Een relatief laag Br-gehalte van de in de Elzas gedolven en geloosde steenzouten is hiervoor verantwoordelijk. In fig. 2.20 is het Br-gehalte geplot tegen het bijbehorende Cl-gehalte. De hierin getekende zeewater-verdunningslijn correspondeert met een voor grondwater ideale Br/Cl-verhouding van $3,46 \cdot 10^{-3}$. Bromide is dus net als Cl oorspronkelijk (!) vrijwel voor 100 % afkomstig van verstoven of bijgemengd zeewater, respectievelijk in regen- of zoet grondwater en brak tot zout grondwater. De volgende drie groepen worden onderscheiden:

A: (recent) Rijnsoevergrondwater: Deze groep bevindt zich rechts van de zeewater-verdunningslijn in het diagram van fig. 2.20. Het Br-gehalte is weinig Cl-

afhankelijk en bedraagt $225 \pm 125 \mu\text{g l}^{-1}$.

B: oud, diep grondwater langs IJssel: Dit water vertoont een ten opzichte van Cl duidelijk verhoogd Br-gehalte. Een spectaculaire verklaring die nader onderzoek vergt, vormt het optreden van ion- of te wel ultrafiltratie door de F. v. Drente, waarbij de efficiëntie voor Br wat groter is dan voor Cl.

Experimenteel onderzoek (onder andere door Kharaka & Berry, 1973) toont aan, dat gecompacteerd kleien inderdaad in staat zijn tot deze omgekeerde osmose, waarbij bovendien een zekere selectie optreedt.

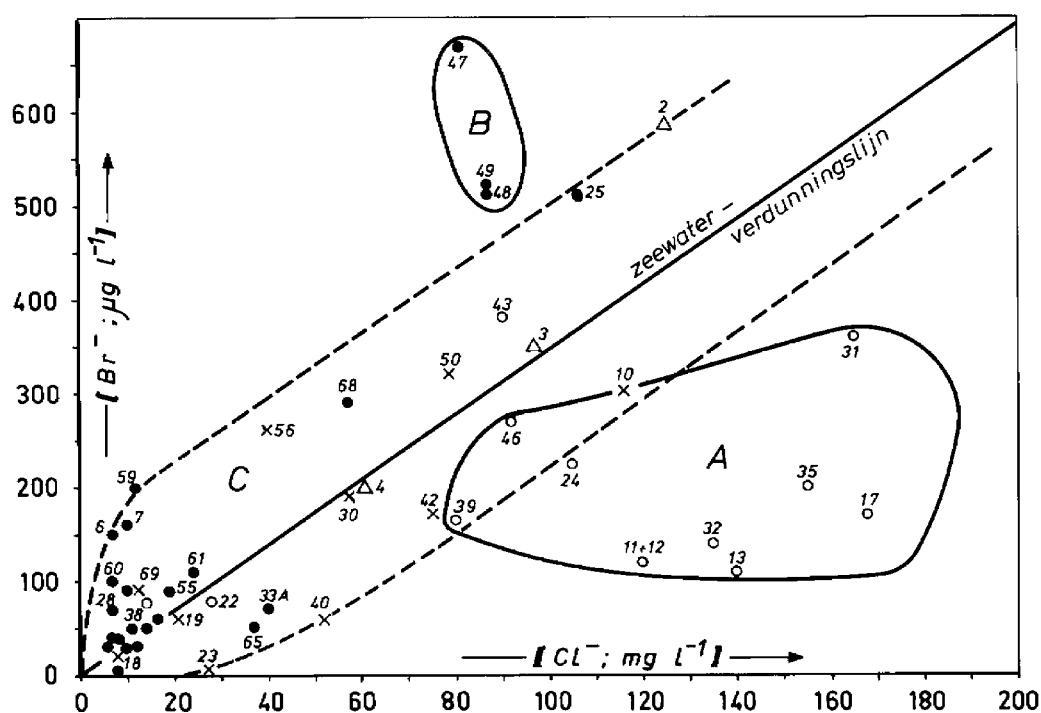


Fig. 2.20 - Br-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1 en tabel 3.6) zijn geplot. A = (recent) Rijnoevergrondwater; B = oud, diep grondwater langs IJssel; C = (oud) grondwater en oud Rijnoevergrondwater

C: (oud) grondwater en oud Rijnsoevergrondwater

Kenmerkend voor deze groep is de ligging in de nabijheid van de zeewater-verdunningslijn.

Geconcludeerd wordt, dat een lage Br/Cl-verhouding alleen indicatief is voor jong Rijnsoevergrondwater.

2.3.7 Lithium en borium (Li en B)

De toegepaste zuiveringstechnieken hebben geen effect op het Li-gehalte (Reichert et al., 1972) en B-gehalte (Brinkman & Dekker, 1972; Kussmaul & Mühlhausen, 1979), zodat alle Li- en B-analyses uit tabel 3.6 tevens voor het ruwe water gelden. De vorm, waarin het borium in water voorkomt, is onzeker (Hem, 1970). Tot de mogelijkheden behoren H_3BO_3 , BO_2^- en $B_4O_7^{--}$. De belangrijkste niet-natuurlijke bron van B in oppervlaktewater is het gebruik van borax of perboraten bevattende wasmiddelen (Brinkman & Dekker, 1972). Dit houdt in, dat het B-gehalte van Rijnwater vermoedelijk parallel loopt aan dat van fosfaat en derhalve vooral in de periode 1965 t/m 1972 zeer sterk moet zijn toegenomen. Li-verbindingen vinden steeds meer toepassing onder andere in de nucleaire technologie en productie van explosieven, keramiek, plastics, legeringen en detergenten.

In fig. 2.21 en 2.22 zijn respectievelijk het B- en Li-gehalte geplot tegen het bijbehorende Cl-gehalte. Fig. 2.23 geeft het verband tussen B en Li. De ligging van de meeste meetpunten boven de zeewater-verdunningslijn in fig. 2.21 en 2.22 suggereert het bestaan van een geochemische bron naast die van zeewater (in de vorm van aerosolen in regenwater en bijmenging van zout grondwater). De volgende hoofdgroepen worden in fig. 2.21 t/m 2.23 onderscheiden.

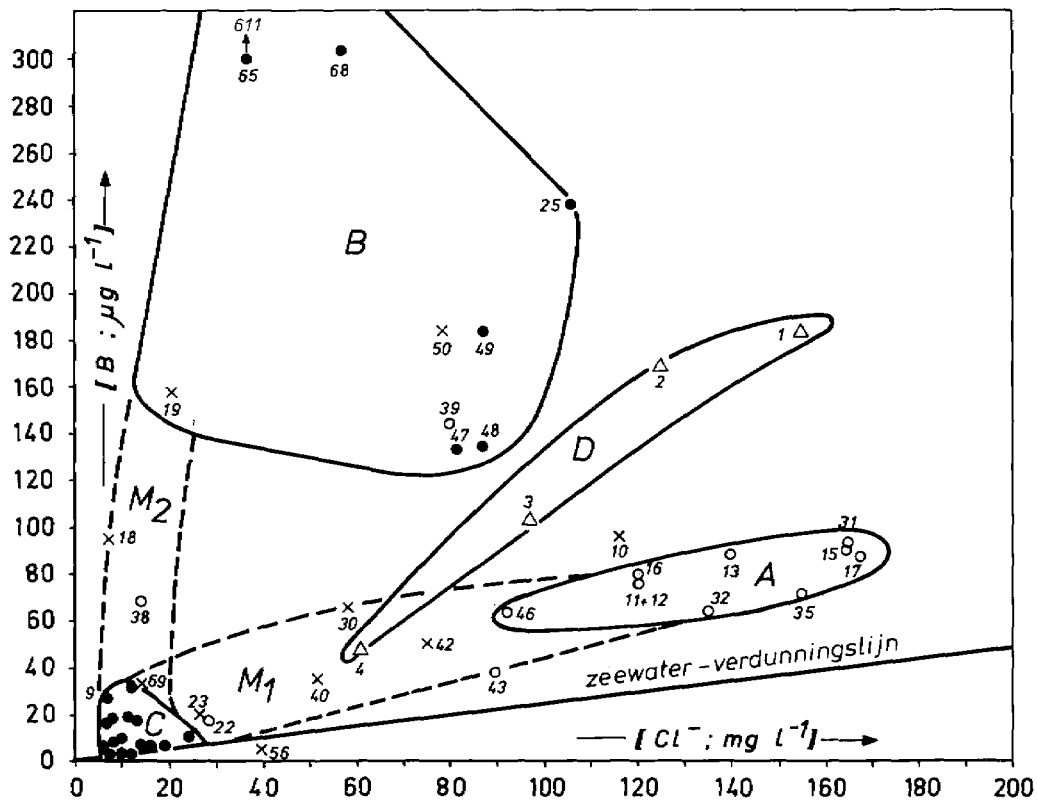


Fig. 2.21 - B-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1) zijn geplot. A = recent Rijn-oevergrondwater; B = oud (oever)grondwater uit Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties; C = grondwater; D = situatie Oude Rijn; M₁ en M₂ = mengsel van respectievelijk A+C en B+C, alsmede oud oevergrondwater

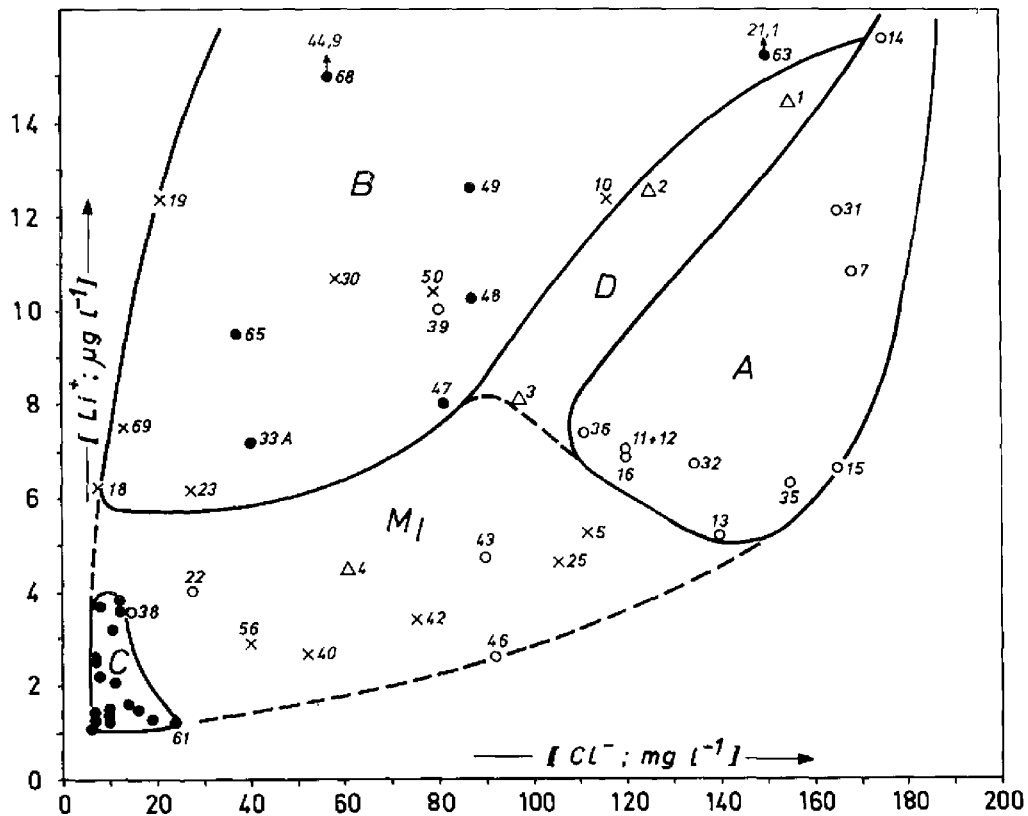


Fig. 2.22 - Li-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (zie fig. 2.1) zijn geplot. Voor verdere toelichting zie fig. 2.21

A: recent Rijnsoevergrondwater: Hiervoor gelden B-gehaltes van 60-90 $\mu\text{g l}^{-1}$ en Li-gehaltes van 5-16 $\mu\text{g l}^{-1}$. Dit is respectievelijk 35-65 $\mu\text{g l}^{-1}$ en 2,5-13,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ minder dan in het huidige Rijnwater (zie tabel 2.4 en 3.3). Oorzaken van deze afnames zijn (a) (chemi)sorptie van B (zie bijvoorbeeld Griffin & Burau, 1974) en Li (zie bijvoorbeeld Davey & Wheeler, 1980); (b) aanwezigheid van vóór 1965 geïnfiltreerd Rijnwater (met lage B-gehaltes) in onttrokken oevergrondwater als gevolg van de grote verblijftijdsspreiding (zie fig. 2.8 en 2.9); en (c) bijmenging van grondwater. De sterkere (chemi)sorptie van Li ten opzichte van B blijkt behalve uit een gemiddeld hoger verwijderingspercentage (respectievelijk 62 en 36 %) ook uit het afwijkende B-Li verband in fig. 2.22. Groep A onderscheidt zich vooral in het B-Cl diagram van de overige groepen.

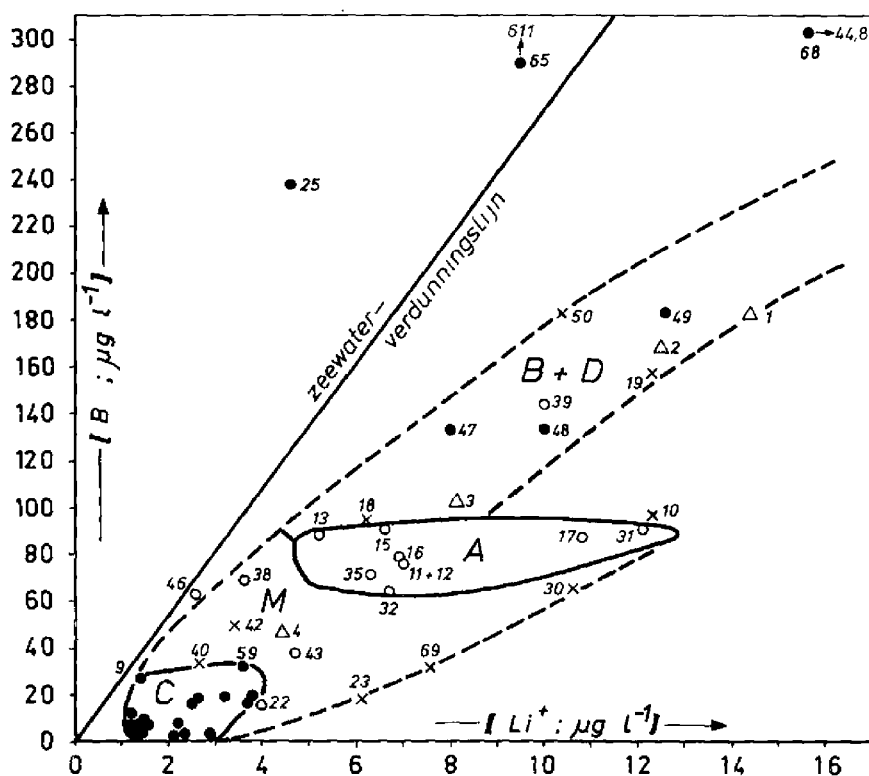


Fig. 2.23 - B-Li diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1) zijn geplot. A t/m D: zie fig. 2.21; M = mengsel van A+C of B+C of D+C

B: oud (oever)grondwater uit Onder-Pleistocene c.q. Tertiaire formaties: Deze groep wordt gekenmerkt door relatief hoge B- en Li-gehalten, respectievelijk van 130-611 $\mu\text{g l}^{-1}$ en 6-45 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Deze hoge concentraties houden verband met:

(a) contact met mariene afzettingen, die ten opzichte van continentale afzettingen een hoger B- en Li-gehalte vertonen (Ohrdorf, 1968); en

(b) een lange contacttijd, hetgeen met betrekking tot Li ook elders als belangrijk is aangemerkt (Fruchart & Pinta, 1975).

C: (stuwwal) grondwater: Dit water vertoont zeer lage B- en Li-gehalten, namelijk van respectievelijk circa 15 en 2,5 $\mu\text{g l}^{-1}$.

D: (oever)grondwater langs Oude Rijn: Deze groep bevindt zich in fig. 2.21 en 2.22 tussen groep A en B in, mogelijk ten gevolge van menging van beide watersoorten.

Vooraf met behulp van het B-Cl diagram lijkt een herkenning van recent Rijnsoevergrondwater dus goed mogelijk. Li is minder bruikbaar hiervoor ten gevolge van sterkere (chemi)sorptie tijdens bodempassage van Rijnwater.

2.3.8 Barium (Ba)

Het Ba-gehalte ondervindt zeer waarschijnlijk (vrijwel) geen verandering tijdens de toegepaste zuiveringstechnieken, zodat alle Ba-gegevens uit tabel 3.6 tevens gelden voor het ruwe water.

Het relatief hoge Ba-gehalte van het percolaat van vuilstorten (Lagas et al., 1981) ondersteunt de gedachte, dat het huidige Ba-gehalte van de Rijn (circa 85 $\mu\text{g l}^{-1}$) vrij aanzienlijk beïnvloed zal zijn door vervuiling. De mobiliteit van Ba^{++} hangt

onder de heersende condities waarschijnlijk voornamelijk af van sorptie en evenwicht met de vaste fase bariet (BaSO_4), waarvoor een oplosbaarheidsprodukt bij 12 °C geldt van $10^{-10,20}$ (Plummer et al., 1976). Het zeer hoge percentage opgelost Ba van het totale gehalte (zie tabel 3.3 en fig. 3.3), alsmede de oververzadiging van Rijnwater ten opzichte van bariet (de saturatie-index = 0,40) wijzen echter op een potentieel hoge mobiliteit bij bodempassage.

In fig. 2.24 en 2.25 is het Ba-gehalte tegen respectievelijk het bijbehorende Cl^- en SO_4 -gehalte geplot. De volgende hoofdgroepen worden onderscheiden:

A: (recent) Rijnsoevergrondwater: Kenmerkend hiervoor is een Ba-concentratie van $80 \mu\text{g l}^{-1}$, hetgeen praktisch gelijk is aan dat van Rijnwater. Het water is evenals Rijnwater oververzadigd ten opzichte van bariet (zie fig. 2.25), mogelijk ten gevolge van de vorming van een stabiel complex met een conservatieve organische stof en/of een te geringe reactiesnelheid.

B: oud, diep (oever)grondwater: Deze groep vertoont een laag Ba-gehalte (circa $10 \mu\text{g l}^{-1}$) bij een laag SO_4 - en matig Cl -gehalte. Mariene afzettingen, waarmee dit water in contact is (geweest), geven blijkbaar geen Ba af in tegenstelling tot F, Li en B.

C: (stuwwal)grondwater: Dit water vertoont, net als groep B, lage Ba-concentraties, echter bij lage SO_4 en Cl -gehalten. Het water is onderverzadigd ten opzichte van bariet.

D: (oever)grondwater langs Oude Rijn: Het Ba-gehalte van deze groep lijkt bij Hazerswoude-Dijk en Alphen a/d Rijn te worden gereguleerd door de oplosbaarheid van bariet (zie fig. 2.25). Bij

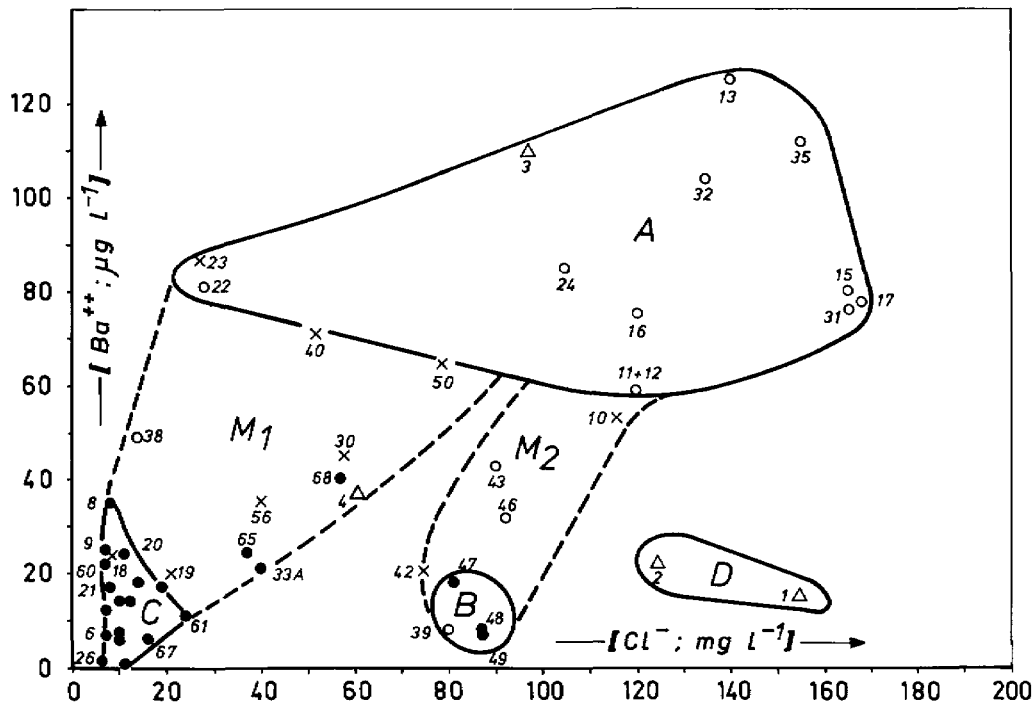


Fig. 2.24 - Ba-Cl diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1) zijn geplot. A = (recent) Rijnoevergrondwater; B = oud, diep (oever)grondwater; C = (stuwwal)grondwater; D = situatie Oude Rijn; M₁ en M₂ = mengsel van respectievelijk A+C en A+B, alsmede oud Rijnoevergrondwater

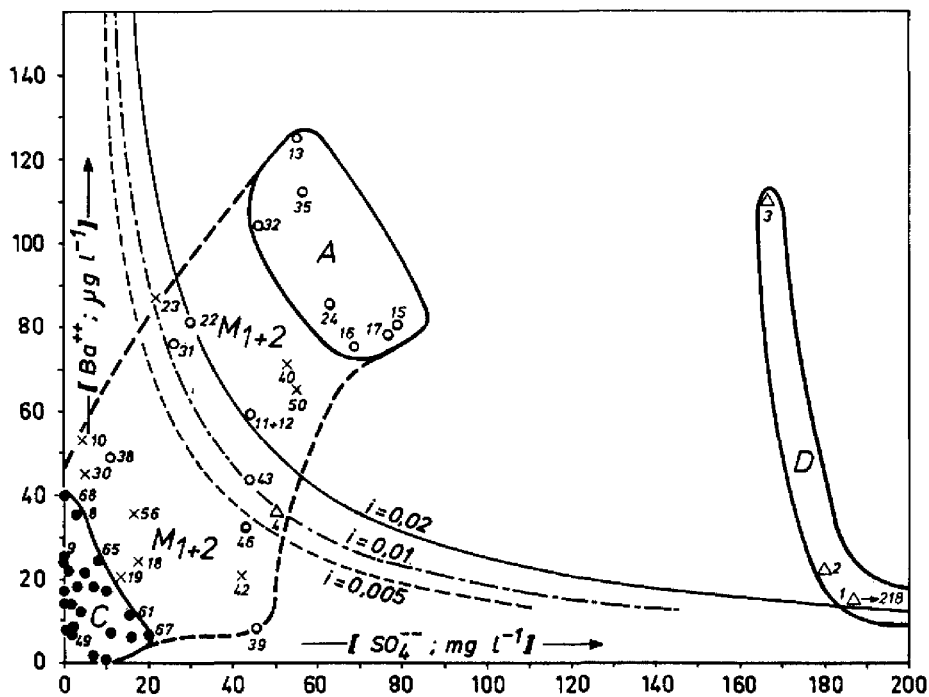


Fig. 2.25 - Ba-SO₄ diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1) zijn geplot. A t/m D en M₁₊₂: zie fig. 2.24. De 3 bariet-oplosbaarheidscures gelden respectievelijk voor groep C (ionsterkte $i = 0,005$), groep A ($i = 0,01$) en groep D ($i = 0,02$)

Bodegraven daarentegen niet, vreemd genoeg.

Geconcludeerd wordt, dat Ba een goede tracer is voor recent Rijnsoevergrondwater, echter niet langs de Oude Rijn.

2.3.9 Niet-natuurlijke tracers

Van nature absoluut niet in Rijnwater thuishorende verbindingen als bis-chloor(iso)propylethers, diacetonglucose, vluchtige chlooralkanen en chloorbenzenen, trimethyloxindool, terpenoïde met molecuulgewicht 170 en mono(di)chloorfenoxycarbonsuren zijn (recentelijk) zowel in Rijnwater als Rijnsoevergrondwater aangetoond (Noordsij et al.; zie hoofdstuk 5). Van genoemde organische microverontreinigingen blijken bij bodempassage vooral de eerste drie niet of nauwelijks in concentratie te worden verlaagd (zie tabel 2.4). Bis-chloor(iso)propylether en diacetonglucose zijn typische verontreinigingen van de Rijn (Noordsij, mond. meded.); chlooralkanen komen daarentegen meer algemeen voor. De chlooralkanen kunnen het goedkoopst als de somparameter VOC1 worden bepaald.

Het ontbreken van een wat langere tijdreeks van analyses in Rijnwater vormt een probleem bij de interpretatie van waargenomen concentraties in Rijnsoevergrondwater. Enerzijds omdat bekend is, dat mogelijk sedert 1973-1976 het gehalte van genoemde stoffen dalende is (zie hoofdstuk 4 en 5 alsmede Dijkzeul, 1982) en anderzijds, omdat een zekere vertraging bij bodempassage waarschijnlijk is.

2.3.10 Mangaan (Mn)

Concentraties van Mn in (oever)grondwater zijn

voornamelijk afhankelijk van de redoxpotentiaal, pH, hoeveelheid en vorm van aanwezige Mn-bronnen (bijvoorbeeld MnOOH , MnO_2 , MnCO_3 en geadsorbeerd Mn^{++}), concentraties van anionen die met Mn een neerslag kunnen vormen (onder andere met S^{--} en CO_3^{--} respectievelijk MnS en MnCO_3), en concentraties van organische complexvormers.

Het Mn-gehalte van Rijnwater is dusdanig laag, dat de hoge Mn-concentratie in Rijnsoevergrondwater (zie tabel 2.4) alleen kan worden verklaard door oplos-sing van een Mn-bevattende vaste fase in anaeroob milieu.

In fig. 2.26 is het (totale) Mn-gehalte geplot tegen het bijbehorende (totale) Fe-gehalte van het onttrokken water door alle pompstations langs Rijntakken. De volgende 2 hoofdgroepen worden onderscheiden:

A: Rijnsoevergrondwater: Deze groep vertoont de hoogste Mn-gehalten, die variëren van 0,3 tot 1,6 mg l^{-1} . Monsters met hogere Mn-concentraties verkeren min of meer in evenwicht met rhodochrosiet (MnCO_3), hetgeen kan maar niet hoeft te betekenen, dat de vorming van dit mineraal nog hogere Mn-gehalten verhindert. Langs Rijntakken in Duitsland zijn eveneens hoge Mn-gehalten van oevergrondwater geconstateerd (zie bijvoorbeeld Förstner & Müller, 1975).

C: (stuwwal)grondwater: Kenmerkend voor dit water zijn relatief lage Mn-concentraties, variërend van 0,01-0,20 mg l^{-1} . Alle monsters zijn onderverzadigd ten opzichte van MnCO_3 . Een geringe beschikbaarheid van Mn in de zandige infiltratiegebieden (stuwwallen) zou het verschil met Rijnsoevergrondwater kunnen verklaren.

Ondanks een paar uitbijters is het verschil in Mn-gehalte tussen groep A en C statistisch zeer signi-

ficant. Een combinatie van het Mn- met het Fe-gehalte levert een nog beter onderscheid op. Geconcludeerd wordt, dat Mn in combinatie met Fe een goede indicator vormt van Rijnsoevergrondwater, althans in de bestudeerde regio.

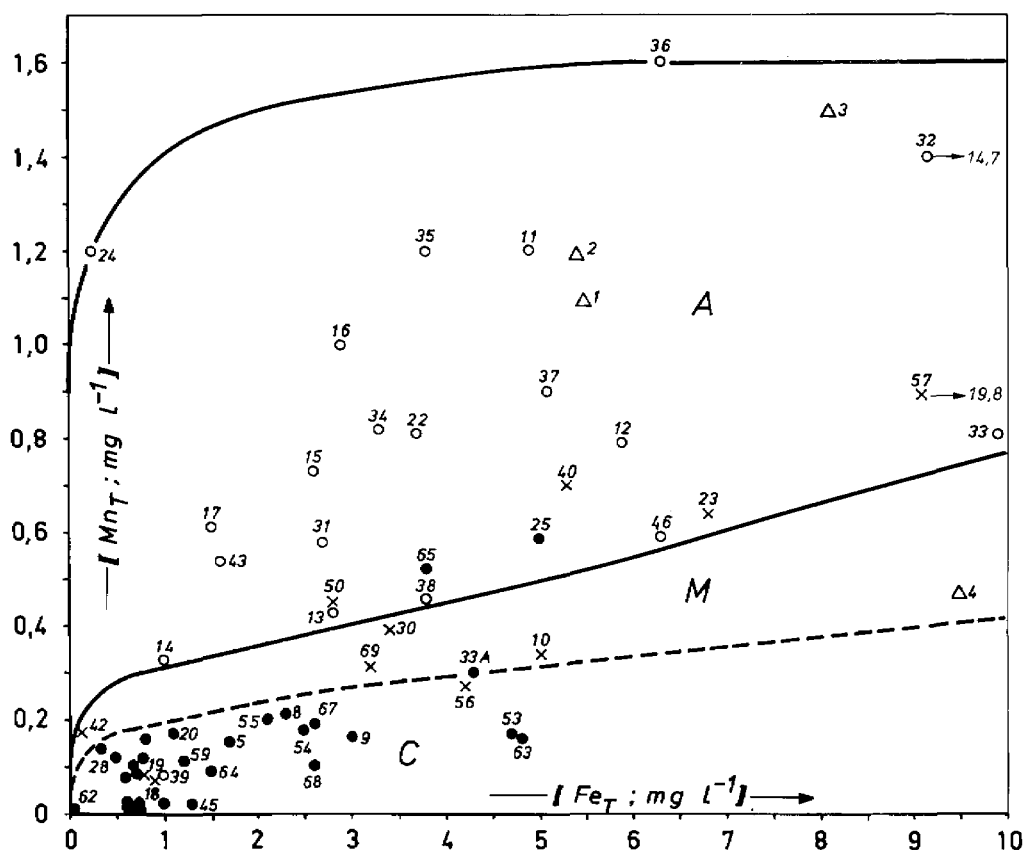


Fig. 2.26 - Mn-Fe diagram, waarin alle pompstations langs Rijntakken (nummering als in fig. 2.1 en tabel 3.6) zijn geplot. A: Rijnoevergrondwater; C = (stuwwal)grondwater; M = mengsel A+C. o = $\%U \geq 50$; x = $5 < \%U < 50$; • = $\%U \leq 5$; Δ = Oude Rijn $\%U > 10$

2.4 Datering

2.4.1 Algemeen

Onder de ouderdom of leeftijd van (oever)grondwater wordt de tijd verstaan, die verstreken is sinds het water als oppervlaktewater c.q. neerslag infil-

treerde. Deze tijd kan zowel hydrologisch berekend worden (zie par. 2.2.3) als chemisch bepaald. In dit bestek zal worden ingegaan op de chemische datering aan de hand van de zwaarste, radio-actieve isotoop van waterstof (tritium = ^3H) in par. 2.4.2 en het Cl-verloop van onttrokken Rijnsoevergrondwater (par. 2.4.3). De resultaten zullen vergeleken worden met die van hydrologische berekeningen, samengevat in tabel 2.3.

2.4.2 Tritium (^3H)

Principe

Deze isotoop van waterstof vormt net als ^{18}O een bouwsteen van het watermolecuul zelf, zodat niet gevreesd hoeft te worden voor een betrokkenheid bij chemische reacties met het poreuze medium. De datering stoelt op de halveringstijd van ^3H van 12,35 jaar.

Fig. 2.27 presenteert het verloop van de ^3H -activiteit van de Rijn gecorrigeerd voor radio-actief verval. Het verloop hangt vooral samen met het aantal bovengrondse kernproeven, dat in 1963-1964 zijn hoogtepunt had, alsmede met een langzame uitwisseling tussen atmo- en stratosfeer, die voor een naleverantie zorgt.

Het voor radio-actief verval gecorrigeerde verloop levert bij afwezigheid van interne en externe vermenging (hetgeen zelden het geval is) een vrijwel directe ouderdomsbepaling op: een ^3H -activiteit van circa 200 TU van in 1983 bemonsterd 100 % Rijnsoevergrondwater correspondeert dan met een ouderdom van $1983-1964 = 19-20$ jaar, terwijl een ^3H -activiteit kleiner dan 1 TU dan wijst op een ouderdom van ten minste $1983-1954 = 29-30$ jaar.

Eenheden en correctie

De ^3H -activiteit wordt doorgaans opgegeven in TU (Tritium Units), overeenkomend met een concentratie van één tritiumatoom per 10^{18} waterstofatomen, oftewel circa 10^{-16} mg l^{-1} . Dit komt overeen met een activiteit van 3,24 pCi l^{-1} of 0,118 Bq l^{-1} , oftewel 7,2 desintegraties per minuut per liter water. Alle ^3H -analyses zijn gecorrigeerd voor radio-actief verval tot 1983,0 volgens

$$^3\text{H-corr.} = ^3\text{H.e}^{-\{(\ln 2/12,35) \cdot (1983 - \text{da})\}} \quad (2.4)$$

waarin da = datum analyse met decimaal-notering, bijvoorbeeld 30 augustus 1984 = 1984,66

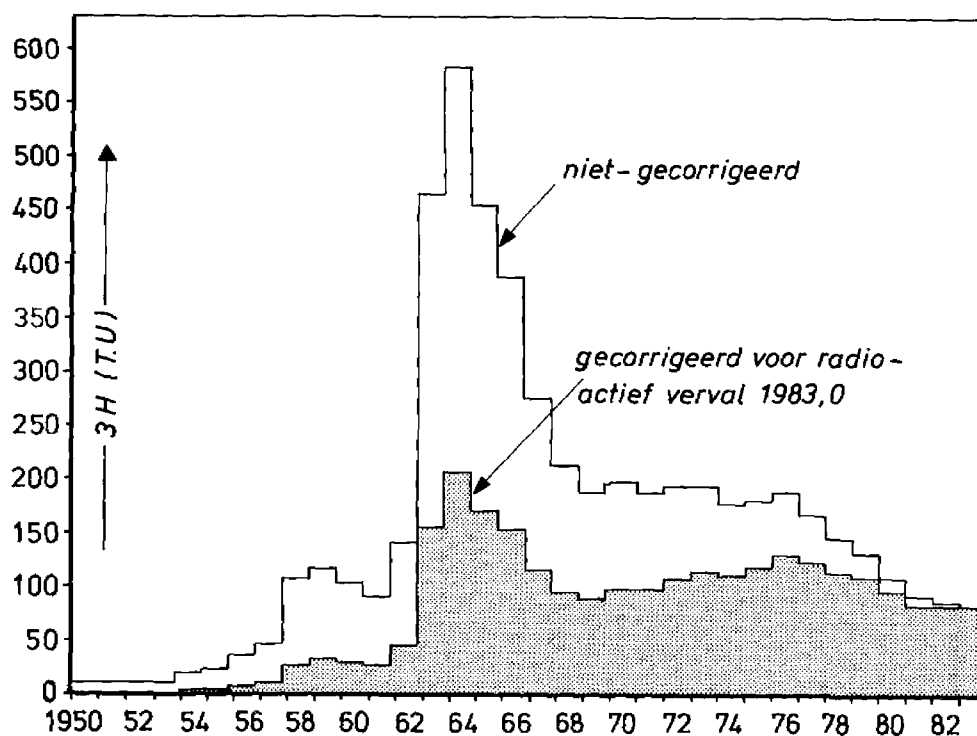


Fig. 2.27 - Verloop van de tritium-activiteit van de Rijn te Lobith, wel en niet gecorrigeerd voor radio-actief verval tot 1 januari 1983 (gereconstrueerd aan de hand van diverse bronnen, zie tekst)

Tritiumgehalte van de Rijn

Het in fig. 2.27 geschetste verloop van het tritiumgehalte van de Rijn bij Lobith is gereconstrueerd t/m 1969, aan de hand van metingen elders namelijk:

(a) de neerslag vóór 1954, toen bovengrondse proefnemingen met nucleaire wapens startten, aan de hand van gedateerde wijnmonsters (Roether, 1967);

(b) de Ontario-River in Canada, van 1954 t/m november 1960 (Fontes, 1980), volgens

$$({}^3\text{H})\text{Rijn}_{\text{h-jaar}} = 0,4416 ({}^3\text{H})\text{Ont.River}_{\text{k-jaar}+1}^{-7,1}$$

waarin h-jaar = hydrologische jaar (november t/m oktober); k-jaar = kalenderjaar; met voor de periode 1960 t/m 1969 een correlatiecoëfficiënt van 0,96; en

(c) de Rijn voornamelijk te Emmerich in Duitsland, van november 1960 t/m 1969 (Weiss & Roether, 1975).

De metingen te Lobith vanaf 1970 zijn te vinden in Mattern & Strackee, 1973; Dijkzeul, 1982 en RWS (1972-1983). Tussen de Rijn/Waal, Lek en IJssel bestaan geringe verschillen in ${}^3\text{H}$ -activiteit (zie tabel 2.6), ten gevolge van verschillen in bijmenging van relatief oud grondwater. Gemakshalve wordt ervan uitgegaan, dat het Rijnsoevergrondwater daterende van jaar x dezelfde echter voor ouderdom gecorrigeerde ${}^3\text{H}$ -activiteit vertoont als de voor dat jaar rekenkundig gemiddelde ${}^3\text{H}$ -activiteit van de voedende Rijntak.

periode	Rijn bij Lobith	Waal bij Vuren	Lek bij Vreeswijk	IJssel bij Kampen	"grond- water"
1974 t/m 1983	104	104	101	98	45
1963 t/m 1982	118	118	115	111	70
1963 t/m 1983	116	116	113	109	67

Tabel 2.6 - Gemiddelde tritium-activiteit (TU) van de Rijn, Waal, Lek, IJssel en (gewoon) grondwater voor drie perioden, gecorrigeerd voor radio-actief verval tot 1983,0. Gebaseerd op gegevens van de Rijn te Emmerich van 1963 t/m 1969, Rijn bij Lobith van 1970 t/m 1983, de Waal, Lek en IJssel van 1974 t/m 1983 en tritium-profielen van (gewoon) grondwater in infiltratiegebieden

Berekening van de ouderdom

Door de zeer grote verblijftijdspreiding in het door pompstations gewonnen (oever)grondwater (zie par. 2.2.3, fig. 2.7 t/m 2.9), is het weinig zinvol om van een gemiddelde ouderdom/verblijftijd te spreken. Dit illustreert zich eenvoudig aan de hand van een eloquent voorbeeld: bij Zwijndrecht wordt circa 45 % diep grondwater gewonnen met een ouderdom van bijvoorbeeld 4000 jaar en 55 % ondiep oevergrondwater met een mediane leeftijd van 1½ jaar. Er is hier dus sprake van een nietszeggende gemiddelde ouderdom van circa 1800 jaar. Veel informatiever ware het gegeven, dat bijvoorbeeld 55 % van het opgepompte water zeer jong is en de rest ouder tot zeer oud.

Dit laatste kan aan de hand van ^3H -metingen in principe worden vastgesteld, althans wanneer menging wordt aangenomen van 2 zogenaamde "end-members", namelijk oud ($^3\text{H} = 0 \text{ TU}$) en jong water ($^3\text{H} \gg 0 \text{ TU}$).

Uit fig. 2.27, die qua verloop tevens representatief is voor geïnfiltreerd regenwater (zie

Stuyfzand, 1984b), volgt dat onder oud (oever)grondwater moet worden verstaan water ouder dan 30 jaar. Tot jong water rekenen we (oever)grondwater geïnfiltreerd na 1962, omdat de ^3H -concentratie dan duidelijk hoger is. Voor jong (oever)grondwater wordt het gemiddelde genomen over de periode 1963-1982 of 1963-1983 (afhankelijk van het jaar van bemonstering).

De gehanteerde waarden zijn vermeld in tabel 2.6. Die van (gewoon) "grondwater" zijn gebaseerd op de tritium-inhoud van verticale profielen in infiltratiegebieden: de kustduinen (Stuyfzand, 1984b en in voorbereiding; Van Duyvenbooden, 1979 + ongepubliceerde gegevens), de Veluwe (Appelo et al., 1982) en de Peel (Meinardi, 1983).

Het percentage jong water (%J; < 22 jaar ten opzichte van 1985) kan nu als volgt berekend worden:

$$\%J = \frac{10^4(^3\text{H})_M}{(^3\text{H})_R + (100 - \%U)(^3\text{H})_G} \quad (2.5)$$

waarin: $(^3\text{H})_M$ = voor radio-actief verval tot 1983,0 gecorrigeerde tritium-activiteit, in het monster; $(^3\text{H})_R$ = idem in Rijntak, gemiddeld over 1963 t/m 1982 of 1983; $(^3\text{H})_G$ = idem in grondwater, gemiddeld over 1963 t/m 1982 of 1983.

De waarden van $(^3\text{H})_R$ en $(^3\text{H})_G$ zijn te halen uit tabel 2.6.

Het spreekt vanzelf, dat de met (2.5) berekende percentages jong water slechts een globale schatting weergeven. Een belangrijke voorwaarde van gebruik van (2.5) is een zeer sterke verblijftijdspreiding. Is dit namelijk niet het geval, dan treedt er een grote fout op, bijvoorbeeld wanneer het water voor een zeer belangrijk deel bestaat uit water geïnfiltreerd in de periode 1958-1962, 1963-

1966 of 1980-1983. De kans hierop is echter bij de meeste puttenvelden (zeer) gering (zie fig. 2.7 t/m 2.9).

Resultaten

De resultaten van ^3H -analyses (verricht door het Lab. voor Isotopenfysica van de Rijksuniversiteit Groningen) en berekening van het %J volgens (2.5) zijn voor alle genomen monsters gepresenteerd in tabel 2.5. Van de via peilputten te Opperduit genomen monsters en van Remmerden (toen slechts 1 pomp-put in bedrijf) is aangenomen, dat de verblijftijd-spreiding en verblijftijd zo gering zijn, dat gevoeglijk kan worden aangenomen, dat hier 100 % jong Rijnsoevergrondwater is bemonsterd.

Het is interessant na te gaan in hoeverre het %J berekend uit ^3H -analyses overeenstemt met hydrologische berekeningen. De resultaten van deze onafhankelijke methoden zijn daartoe in tabel 2.7 naast elkaar gezet. De overeenkomsten zijn zeer goed met betrekking tot Zwijndrecht, Hardinxveld, Lekkerkerk-totaal en Bergambacht-Rodenhuis, redelijk met betrekking tot Lent, Nieuw-Lekkerland en Ridderkerk en minder fraai ten aanzien van Alphen a/d Rijn, Hazerswoude en Zwolle. De verschillen tussen beide methodes kunnen bij eenmalig bemonsterde pompstations natuurlijk liggen aan een toevallig van het gemiddelde afwijkend pompregiem (schakelschema). De kans hierop is zeker bij Hazerswoude groot.

Al met al moet geconcludeerd worden, dat de overeenkomsten fraai zijn en vergelijking eigenlijk een goede onafhankelijke controle voor beide methoden vormt.

	% diep onttrokken	%J-ondiep (hydrol)	%J (totale winning)		
			hydro- logisch	tritium $\bar{x}$	(min-max)
Zwijndrecht	45	95	52	59	(53-69)
Alphen a/d Rijn	0	93	93	70	(61-79)
Lent	100	31	31	40	
Hardinxveld	0	93	93	89	(80-98)
Hazerswoude	0	49	49	70	
N. Lekkerland	0	79	79	64	
Lekkerkerk-totaal	0	69	69	62	
Bergamb.-Rodenhuis	0	57	57	50	(45-54)
Zwolle	15	34	29	47	
Ridderkerk	60	95	38	29	

Tabel 2.7 - Vergelijking van het percentage jong water (ouderdom < 22 jaar ten opzichte van 1985) berekend langs hydrologische weg (zie par. 2.2.3, tabel 2.3) en berekend uit het ^3H -gehalte (zie tabel 2.5)

2.4.3 Chloride (Cl)

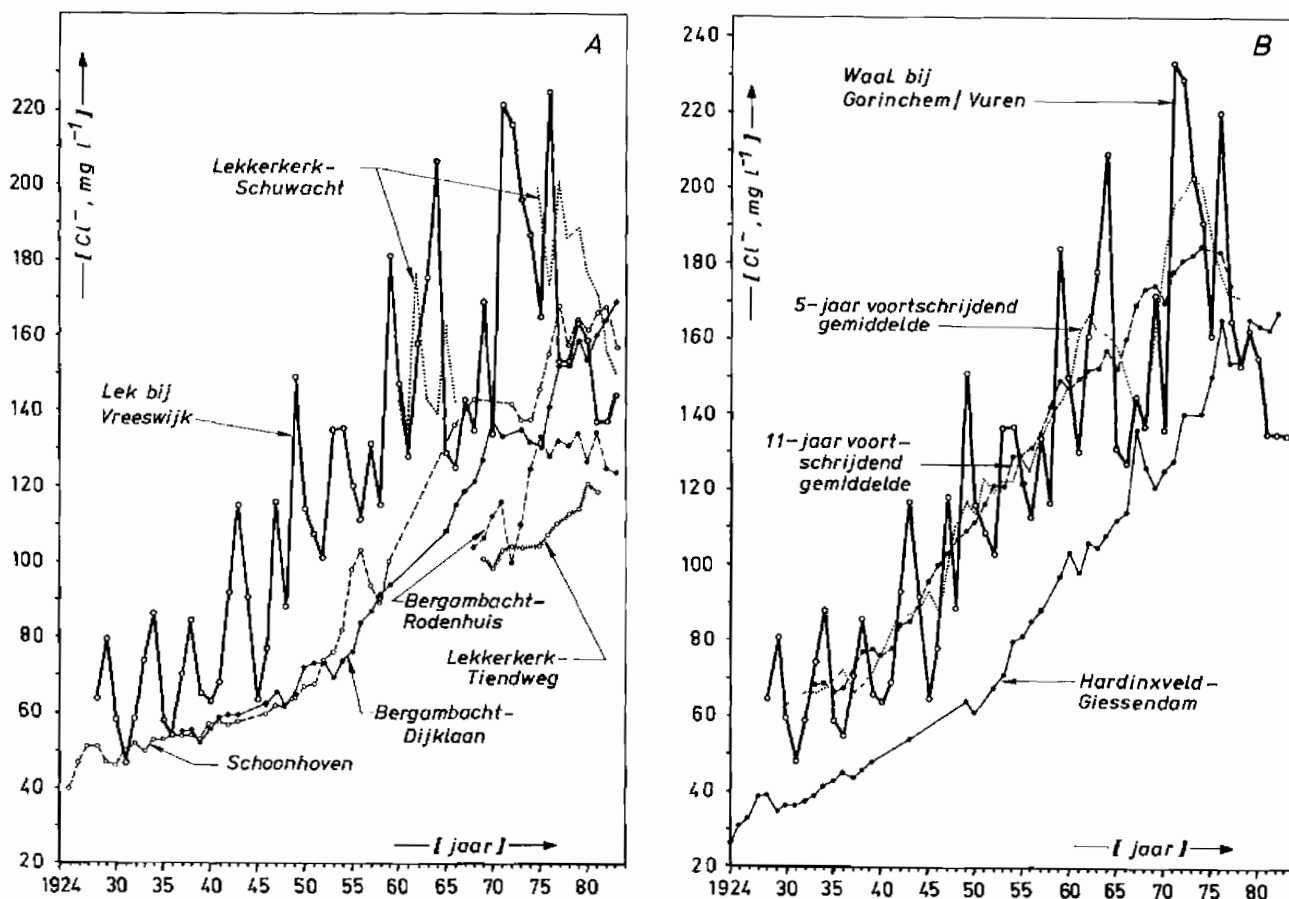
Het Cl-verloop van het door een pompstation onttrokken oevergrondwater herbergt in principe een schat aan informatie in zich over verblijftijden en verblijftijdspreiding. Meestal zijn er echter zoveel complicaties, dat het niet eenvoudig zo niet bijna onmogelijk is om deze informatie bloot te leggen. Dit komt door tal van veranderingen in de loop der tijd in de randvoorwaarden, als situering van het puttenveld (het verlaten en bijboren van putten), diepte van onttrekking (op veel locaties is naar steeds grotere diepte verboord), grootte van onttrekking (op de meeste winplaatsen is deze toegenomen) en bijmenging van "grondwater".

Een globale beschouwing van een aantal minder gecompliceerde Cl-verlooptlijnen is hier niettemin op zijn plaats.

Het verloop van het Cl-gehalte van onttrokken Rijn-oevergrondwater ($\%U > 88$) langs de Lek en Waal, van 1924 t/m 1983 is weergegeven in respectievelijk fig. 2.28A en 2.28B. Voor de Waal is in fig. 2.28B tevens het 5 en 11 jaar voortschrijdende gemiddelde Cl-verloop gepresenteerd.

Het Cl-verloop van het te Hardinxveld-Giessendam opgepompte water vertoont duidelijk de beste over-

Fig. 2.28 - Verloop in het Cl-gehalte van (A) de Lek bij Vreeswijk en opgepompt oevergrondwater op een vijftal winplaatsen langs de Lek en (B) de Waal bij Gorinchem/Vuren tevens met het verloop van het 5 en 11 jaar voortschrijdende gemiddelde, en het te Hardinxveld-Giessendam onttrokken oevergrondwater



eenkomst met het 11 jaar voortschrijdende gemiddelde. De faseverschuiving is dan circa 12 jaar. Een verkeerde conclusie zou zijn, dat de over 1930 t/m 1983 gemiddelde reistijd van de Waal tot dit puttenveld 12 jaar bedraagt met een minimum van 7 en een maximum van 17 jaar. Ten grondslag aan deze conclusie zou namelijk een lineaire cumulatieve reistijdverdeling moeten liggen, hetgeen krachtig wordt tegengesproken door de hydrologisch berekende curve in fig. 2.9. Een conclusie ten aanzien van het Cl-verloop dient dus kwalitatiever van aard te zijn, bijvoorbeeld door de genoemde 12 ± 5 jaar niet als absolute maar als relatieve maat te hantieren.

Uit fig. 2.28A volgen min of meer uit de losse pols de volgende waarden voor Tiendweg, Rodenhuis, Dijklaan, Schoonhoven en Schuwacht: respectievelijk 30 ± 25 , 18 ± 16 , 16 ± 10 , 8 ± 3 en $2 \pm 1,5$ jaar.

2.4.4 Tritium en chloride

Een combinatie van twee indicatoren van de ouderdom van (oever)grondwater levert wellicht meer informatie op. Derhalve zijn in fig. 2.29 het 5- en 11-jaar voortschrijdende gemiddelde verloop van het Cl-gehalte tegen dat van de tritium-activiteit uitgezet. Tevens is hierin het water geplot, dat afkomstig is van pompstations met een %U > 80 %. Opvallend is, dat de oevergrondwatermonsters niet eenduidig ergens dicht tegen de ^3H -Cl-verlooplijn van de Waal aanliggen, doch zich fraai in de buurt van de stippellijn ophouden. Een wellicht verkeerde conclusie is, dat deze oevergrondwatermonsters een mengsel vormen van recent oevergrondwater met oevergrondwater van omstreeks 1915-1920 toen het Cl-gehalte van de Waal circa 50 mg l^{-1} bedroeg.

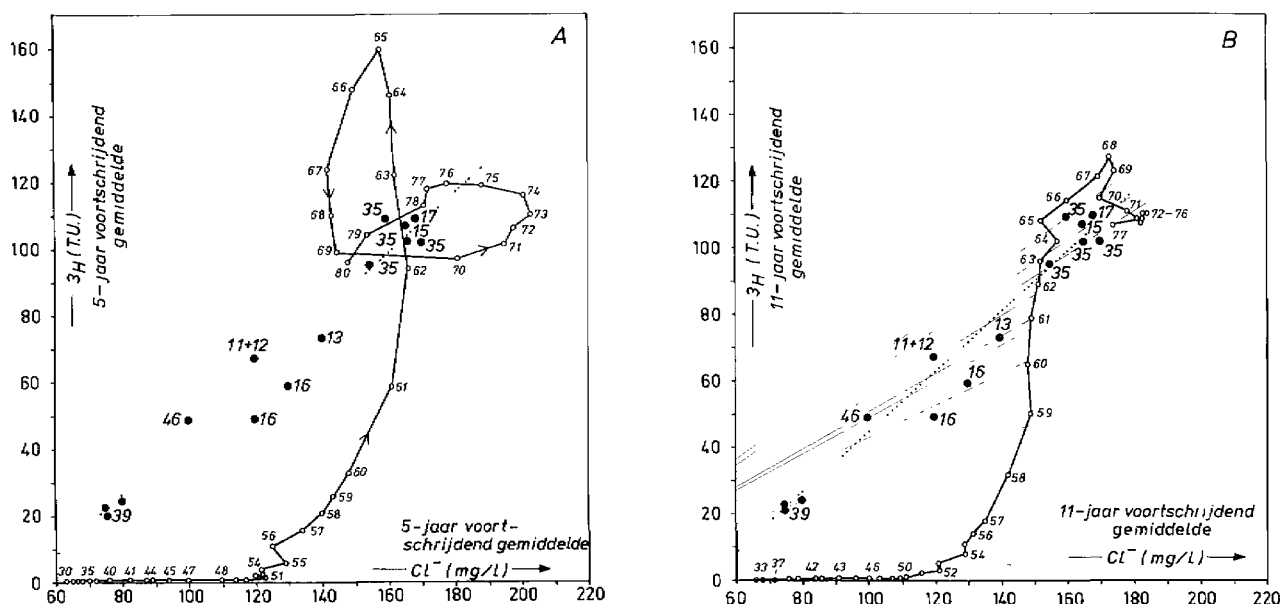


Fig. 2.29 - ^3H -Cl diagram van het 5- en 11-jaar voortschrijdende gemiddelde voor de Waal bij Gorinchem/Vuren, met indicatie van de bijbehorende jaartallen. Geplot zijn watermonsters afkomstig van pompstations met een %U > 80. Het nummer correspondeert met dat in fig. 2.1 en tabel 2.1. Voor de stippellijn en dunne lijnen zie tekst

Het doortrekken van lijnen vanuit het punt $^3\text{H} = 0$, $\text{Cl} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ (dus meer dan 100 jaar oud Rijn- (oevergrond)water) tot de ^3H -Cl-verlooplijn van de Waal vormt een tweede mogelijkheid (zie fig. 2.29B). In dit geval wordt uitgegaan van menging van meer dan 100 jaar oud Rijnwater met relatief jong Rijnwater, namelijk met een gemiddelde ouderdom gelijk aan het snijpunt van de getrokken lijnen, vanuit $^3\text{H} = 0$, $\text{Cl} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ door het geplotte monsterpunt met de ^3H -Cl-verlooplijn van de Waal. Dit zou bijvoorbeeld voor Tiel (= meetpunt 39) inhouden jong Rijnwater van omstreeks 1959. Het zal duidelijk zijn, dat het aantal combinaties zonder verdere informatie schier onuitputtelijk is. Het lijkt niettemin aannemelijk, dat de geplotte oevergrondwateren bestaan uit een relatief jonge en oude component Rijnwater.

2.5

Conclusies

Vóórkomen

Bij 24 van de 51 in 1985 nog actieve pompstations langs Rijntakken wordt oevergrondwater, dat wil zeggen grondwater, waarvan meer dan 10 % afkomstig van de Rijn, aan de bodem onttrokken. Hiervan winnen er 17 meer dan 50 % en 8 meer dan 85 % oeverfiltraat. In 1981 leverden 26 pompstations $70 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ Rijnoevergrondwater, hetgeen circa 7 % uitmaakt van de toen in Nederland geproduceerde hoeveelheid drinkwater. Vrijwel alle oevergrondwaterpompstations - dat wil zeggen stations met winning van meer dan 10 % oeverfiltraat - zijn gelegen in het benedenstroomgebied van de Rijn (ten westen van Tiel en ten noorden van Deventer). Hier infiltreren de Rijntakken ook zonder grondwateronttrekking.

Ontstaan

Het vóórkomen van (Rijn)oevergrondwater in Nederland wijst op een grote verstoring van de oorspronkelijke hydrologische situatie. Vóór 1200 na Chr draineerden de Rijntakken voornamelijk; alleen tijdens overstromingen geraakte Rijnwater buiten het rivierbed om gedeeltelijk te infiltreren. Bedijking van de rivieren sinds 1200 leidde tot stijging van het gemiddelde rivierpeil, terwijl het grondwaterpeil achter de dijken gestaag daalde door ontwatering (sinds 1200-1400), drooglegging (1612-1852) en grondwaterwinning (vanaf tweede helft 19e eeuw).

Herkenning

Rijnoevergrondwater kan als zodanig herkend worden met behulp van de inmiddels klassieke tracers zuurstof-18 (de stabiele, zwaarste zuurstof-isotoop in

H₂O), Cl en Br. Nieuwe labels, te combineren met één of twee van de bestanddelen Cl, SO₄, Ca, Li, B of Fe, vormen Mg, F, B, Li, Ba, Mn en enkele organische microverontreinigingen.

Een compact overzicht van genoemde tracers met informatie onder andere over contrasten, kosten en complicaties wordt geboden door tabel 2.4. De beste tracer is zuurstof-18 (in combinatie met Cl), gevolgd door Mg (in combinatie met Cl) en Mn (in combinatie met Fe), omdat deze ook oud Rijnoevergrondwater (zonder verontreiniging) onderscheiden van niet-verontreinigd "grondwater".

Langs de Oude Rijn wordt herkenning bemoeilijkt doordat deze waterloop voor circa 50 % water uit de Lek en evenveel uitgeslagen polderwater bevat.

Lage percentages komen voor stroomopwaarts langs Rijntakken (waar de rivier nog draineert), op grote afstand van de voedende waterloop (> 2 km) en waar (zeer) diep gewonnen wordt.

Datering

Rijnoevergrondwater kan grof gedateerd worden aan de hand van tritium (³H = de radio-actieve, zwaarste isotoop van waterstof in H₂O) en het Cl-verloop.

Een (zeer) grote verblijftijdspreiding (zie fig. 2.7 t/m 2.9) en een aanzienlijke toename in de ³H-activiteit van de Rijn in 1963 (zie fig. 2.27) maken onderscheid tussen oud Rijnoevergrondwater (³H = 0 TU, vóór 1954) en jong Rijnoevergrondwater (³H = 118 TU voor de Waal, na 1962) bij benadering mogelijk. Het percentage jong water (< 22 jaar ten opzichte van 1985) is berekend met behulp van vergelijking (2.5). De resultaten hiervan zijn voor alle genomen tritium-monsters in tabel 2.5 gerubriceerd. Het percentage varieert van 19-100 %

voor pompstations die meer dan 50 % Rijnsoever filtraat onttrekken. Bij 5 pompstations met meer dan 80-85 % oeverfiltraat wordt ook meer dan 85 % jong water onttrokken. Dit zijn Remmerden, Schoonhoven, Bergambacht-Dijklaan, Lekkerkerk-Schuwacht en Hardinxveld-Giessendam.

Een min of meer relatieve maat voor de ouderdom van en verblijftijdspreiding in opgepompt Rijnsoever grondwater biedt een vergelijking van het Cl-verloop van de voedende Rijntak met dat van het opgepompte water. Vast te stellen is dan over hoe lange tijd voortschrijdend gemiddeld moet worden ten aanzien van de rivier en welke tijdsverschuiving dit verloop behoeft om de beste overlap te krijgen met het Cl-verloop van het opgepompte water. Fig. 2.28 geeft enkele voorbeelden.

Uit de positie van het ruwe c.q. reine water van pompstations met meer dan 80 % Rijnsoeverfiltraat in een ^3H -Cl diagram (fig. 2.29) volgt, dat de meeste monsters inderdaad bestaan uit relatief jong en oud Rijnwater.

2.6 Aanbevelingen

(a) Langs de Oude Rijn is het vastgestelde percentage oeverfiltraat in onttrokken water onzeker. Een nauwkeuriger bepaling vereist nader onderzoek van het zuurstof-18 gehalte van de Oude Rijn en "grondwater".

(b) Periodieke analyse van zuurstof-18 in het onttrokken water bij Dordrecht, 's-Gravendeel, Ridderkerk, Lopik, Vianen, Tull en 't Waal, Zutphen en Cothen om te zien of hier in de toekomst ook oeverfiltraat doordringt tot de (diepe) winningsmiddelen.

(c) Waar uit diepe tot zeer diepe watervoerende pakketten mogelijk meer dan 3000 jaar oud "grondwater" wordt onttrokken naast de winning van oeverfiltraat uit ondiepere pakketten, kan het percentage oeverfiltraat nauwkeuriger worden vastgesteld door zuurstof-18 analyse van dit "diepe grondwater". Het betreft vooral de winningen bij Ridderkerk, Zwijndrecht, Dordrecht, 's-Gravendeel, Hendrik-Ido-Ambacht, Tiel, Lent en Lexmond.

Verantwoording

Dank is verschuldigd aan de heer J.G. Stuyfzand voor het tekenwerk, mevrouw M.I. Castien-Stuyfzand met betrekking tot de verwerking van tienduizenden Cl-analyses en ir. G. Grakist (RIVM) voor het ter beschikking stellen van stroombanen- en isochronenplaatjes van diverse pompstations met bijbehorende cumulatieve frequentieverdelingen van reistijden.

2.7

Literatuur

- Appelo, C.A.J, G.J.W. Krajenbrink, C.C.D.F. van Ree & L. Vasak, 1982. "Beïnvloeding van de grondwaterkwaliteit in het infiltratiegebied van de noordwestelijke Veluwe". Staatsuitgeverij, VROM-Leidschendam, Serie Bodembescherming (11), 144 p.
- Brinkman, F.J. & K. Dekker, 1972. "Borium, enige metingen in oppervlaktewater". H₂O (5), nr. 22, p. 525-526.
- Davey, B.G. & R.C. Wheeler, 1980. "Some aspects of the chemistry of lithium in soils". Plant and Soil (57), p. 49-60.
- DG-TNO, 1975-1980. "Inventarisatie rapporten kaartblad 27W + 27O + 33W + 33O, 38O, 39W, 39O, 40O en 43O + 44W alsmede Grondwaterkaarten 30D +

- 300 + 31W, 31O + 32W + 38O + 39W en 38W. Dienst Grondwaterverkenning TNO.
- Duijvenbooden, W. van, 1979. "Diffuse en lokale verontreinigingsbronnen en hun effecten op het grondwater". H₂O (12), nr. 23, p. 525-529.
- Duijvenbooden, W. van & G.T. Busz, 1978. "Overzicht van de grondwaterwinplaatsen voor de openbare drinkwatervoorziening op basis van een classificatie van de geëxploiteerde watervoerende pakketten. RID hy.h.-78/01, 25 p.
- DWL, 1960-1980. Jaarverslagen Duinwaterleiding van 's-Gravenhage, jaren 1960 t/m 1980.
- Dijkzeul, A., 1982. "De waterkwaliteit van de Rijn in Nederland in de periode 1970-1981". Notanr. 82-061 RIZA, 112 p.
- Engelen, G.B., 1969. "Hydrochemistry as a tool for the determination of the origin of upward seepage in the polder area Alblasserwaard (Netherlands)". Geol. en Mijnbouw (48) no. 2, p. 226-239.
- Förstel, H. & H. Hützen, 1984. "Variation des Verhältnisses der stabilen Sauerstoff-Isotope im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland". GWF-wasser/abwasser (125) H1, p. 21-25.
- Föstner, U. & G. Müller, 1975. "Hydrochemische Beziehungen zwischen Flusswasser und Uferfiltrat". GWF-wasser/abwasser (116), p. 74-79.
- Fritz, P. & J.Ch. Fontes, 1980. "Handbook of environmental isotope geochemistry". Vol. 1, The terrestrial environment, A. Elseviers Sci. Publ. Co. A'dam, 540 p.
- Fruchart, A. & M. Pinta, 1975. "Géochimie des Eaux: Comportement géochimique du lithium dans les eaux souterraines de la région parisienne". C.R. Acad. Sc. Paris, (281), série D, p. 1669-1672.

- Gans, W. de & J.F.Th. Schoute, 1973. "Fysisch-geografische regio's van Nederland". Instit. v. Aardwetenschappen Vrije Univ. A'dam, 90 p.
- Geirnaert, W., 1969. "Preliminary report on hydrochemical investigations in the western Netherlands". Geol. en Mijnbouw 48-2, p. 249-254.
- Geirnaert, W., 1970. "Hydrogeologie", hoofdstuk van Toelichting bij de geol.kaart van Nederland 1:50000, blad Gorinchem Oost (380), RGD, Haarlem, p. 91-101.
- Geirnaert, W., 1973. "The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain". Ph.D. Thesis, Leiden; Leidse Geol. Med. 49, p. 59-84.
- Glasbergen, P. & W.G. Mook, 1982. "Toepassing van natuurlijke isotopen in regionaal hydrologisch onderzoek". RID-mededeling (9), p. 1-32.
- Griffin, R.A. & R.G. Burau, 1974. "Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil". Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38, p. 892-897.
- GW, 1954-1983. Jaarverslagen Gemeentewaterleidingen Amsterdam, jaren 1954 t/m 1983.
- Haak, A.M., 1984. "Een isotopenhydrologisch onderzoek naar de samenstelling van het grondwater bij oevergrondwaterwinning (Engelse Werk) bij Zwolle. Instit. v. Aardwetensch. Vrije Univ. Amsterdam, 15 p.
- Hem, J.D., 1970. "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water". Geol. Surv. Water Supply Paper, 1473, 363 p.
- Hemker, C.J., 1979. "Het diepe grondwater van de Vijfheerenlanden: verslag van een geohydrologisch, hydrochemisch en isotopenhydrologisch onderzoek uitgevoerd door het Insituut voor

- Aardwetenschappen van de Vrije Universiteit (Amsterdam) in samenwerking met het waterleidingbedrijf "De Alblasserwaard en de Vijfheerenlanden". Instit. v. Aardwetenschappen, Vrije Universiteit Amsterdam, 93 p.
- Hey, G.J. & C.G.M. Kester, 1980. "De hydrologische interactie tussen de grotere waterlopen en het grondwater in West-Utrecht". RID-meded. 80-7, 49 p.
- Kharaka, Y.K. & Berry, F.A.F., 1973. "Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes-I. Experimental investigation". Geochim. Cosmochim. Acta 37, p. 2577-2603.
- KNMI/RIV, 1981-1982. "Chemical composition of precipitation over the Netherlands". Annual reports 1981 and 1982, resp. KNMI 156-4 and 156-5.
- Kussmaul, H. & D. Mühlhausen, 1979. "Hydrologische und hydrochemische Untersuchungen zur Uferfiltration, Teil 3: Veränderungen der Wasserbeschaffenheit durch Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung. GWF-Wasser/Abw. 120 (7), p. 320-329.
- Lagas, P., J.P.G. Loch, M.J. 't Hart, C.M. Bom & S. van de Berg, 1981. "Het gedrag van cyanide en barium in de bodem". RID-meded. 81-3.
- Maas, C., 1980. "Macrodispersie: resultaten van onderzoeken te Bergambacht en te Remmerden". RID-rapport hy.h. 80-9, 48 p.
- Mattern, F.C.M. & L. Strackee, 1973. "Tritium in drinkwater, oppervlaktewater en neerslag in de periode 1970-1973". RIV-rapport 183/73, 30 p.
- Meinardi, C.R., 1983. "De gehalten aan natuurlijke isotopen gemeten in het project "kwaliteitsvariëaties in grondwater"". RID hy.h. 83-24, 73 p.

- Meinardi, C.R. & G. Grakist, 1984. "Hydrology of bank groundwater withdrawals in The Netherlands". Paper presented at WHO Working Group on Bankwell Filtration. Budapest, 20-24 Febr. 1984, 23 p.
- Meinardi, C.R. & G.J. Heij, 1978. "Samenstelling en stroming van zoet grondwater in een West-Nederlands poldergebied, het Eiland van Dordrecht". RID-meded. 78-2, 77 p.
- Meinardi, C.R. & M. Pastoors, 1979. "Gevolgen van tunnenaanleg onder de Noord voor de watervoorziening van de gemeente Hendrik-Ido-Ambacht. RID-rapport, 73 p., 39 bijlagen.
- Molt, E.L., 1961. "Verontreiniging van het Rijnwater". 13e Vakantiecursus Drinkwatervoorziening, p. 46-71.
- Mook, W.G., 1968. "Geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands". Ph.D. Thesis, Groningen, 157 p.
- Mook, W.G., 1976. "Collegedictaat Isotopenhydrologie". Afd. Hydrogeol. & Geograf. Hydrol. IVa, VU A'dam, 103 p.
- Ohrdorf, R., 1968. "Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen". Geochimica et Cosmochimica Acta (32), p. 191-208.
- Plummer, L.N., B.F. Jones & A.H. Truesdell, 1976. "WATEQF, a Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters". U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. 76-13, 61 p.
- Reichert, J., K. Haberer & S. Normann, 1972. "Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser (39), p. 137-146.

- RIWA, 1980-1983. Jaarverslagen met betrekking tot de Rijn, Rijncommissie Waterleidingbedrijven, jaren 1980 t/m 1983.
- Roether, W., 1967. "Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct run-off contribution to Central European Surface waters". In: Isotopes in Hydrology, IAEA, Vienna, p. 73-90.
- RWS, 1972-1983. "Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren". Kwartaalverslagen Rijkswaterstaat, samengesteld door Rijksinst. v. Zuivering van Afvalwater, in de jaren 1972 t/m 1983.
- Stas, M.E., L.H. Louwe Kooijmans & J.J. v. IJssel, 1937. "Onderzoek naar de aanwezigheid van fluor in het water in Nederland". Water (21; 1-2) p. 1-5 en 9-14.
- Stuyfzand, P.J., 1982. "Analyse van de problemen en mogelijkheden van de waterwinning uit de Onder-Krijtzandsteenlagen te Enschede; Deel B: Geohydrochemie". KIWA SWO 83.201 B, 74 p.
- Stuyfzand, P.J., 1984. "Isotopenhydrologisch en hydrochemisch onderzoek rond het pompstation Nieuwe Marktstraat". KIWA-rapport, SWO-84.209, 36 p.
- Stuyfzand, P.J., 1984b. "Ground water quality evolution in the upper aquifer of the coastal dune area of the western Netherlands". In: Eriksson, E. (ed.); Hydrochemical balances of freshwater systems; Proceedings of the Uppsala Symposium september 1984, IAHS Publ. 150, p. 87-98.
- Stuyfzand, P.J. 1985a. "Hydrochemie en hydrologie van het duingebied tussen Egmond en Wijk aan Zee". KIWA SWE , in voorbereiding.
- Stuyfzand, P.J. 1985b. "Kwaliteitsveranderingen van oppervlaktewater bij kunstmatige infiltratie in

de Nederlandse kustduinen; Macroparameters".
KIWA-meded. 82, in voorbereiding.

Wallenburg, C. van, 1966. "De bodem van Zuid-Holland". Toelichting bij blad 6 van de bodemkaart van Nederland 1 : 200.000, STIBOKA, 101 p.

Weiss, W. & W. Roether, 1975. "Der Tritiumabfluss des Rheins 1961-1973". Deutsche Gewässerkundliche Mitt. (19) nr. 1, p. 1-5.

Zagwijn, W.H. & C.J. van Staalduinen, 1975. "Toelichting bij geologische overzichtskaarten van Nederland". Rijks Geol. Dienst Haarlem, 134 p., 5 bijlagen.

3 ANORGANISCHE BESTANDDELEN

P.J. Stuyfzand

3.1 Inleiding

Anorganische verbindingen maken circa 99 % uit van de bestanddelen van (ongezuiverd) Rijnsoevergrondwater. Een overzicht van de categorieën anorganische bestanddelen, de hiertoe behorende individuele componenten en hun concentraties in Rijnsoevergrondwater, is gepresenteerd in tabel 3.1.

categorie	variatie in concentratie	component
<u>Opgelost (> 99,99 %)</u>		
Hoofdbestanddelen	50-500 mg l ⁻¹	Cl, HCO ₃ , SO ₄ , Na, Ca
	5-50 mg l ⁻¹	Cl, SO ₄ , PO ₄ , Na, K, Mg, Fe, NH ₄ , SiO ₂
	0,3-5 mg l ⁻¹	SO ₄ ^α , NO ₃ ^α , PO ₄ , K, Fe, Mn, NH ₄ , Sr
Nevenbestanddelen	30-300 µg l ⁻¹	B, F, Br, J, Ba
	3-30 µg l ⁻¹	Li, Ni, Cu, Zn, As, J
	0,3-3 µg l ⁻¹	Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Mo, Ag, Pb, U
Gassen	< 0,3 µg l ⁻¹	o.a. H, Be, Se, Cd, Hg
	10-100 mg l ⁻¹	CO ₂ , N ₂
	1-10 mg l ⁻¹	CH ₄
	0,1-1 mg l ⁻¹	CH ₄ , Ar
	< 0,1 mg l ⁻¹	CH ₄ , H ₂ S
<u>Niet-opgelost (< 0,01 %)</u>		
Colloïden (onder andere klei, FeOOH, kalk, kwarts) } bacteriën en algen	< 10 µg l ⁻¹	} o.a. Al, SiO ₂ , Fe, Ca en nevenbestanddelen vnl. CO ₂ , NH ₄ en PO ₄

α = kan bij sterke anaerobie tot nul naderen

Tabel 3.1 - Overzicht van categorieën anorganische bestanddelen van Rijnsoevergrondwater, de hiertoe behorende individuele componenten en hun variatie in concentratie

Deze tabel is het resultaat van een inventarisatie van beschikbare wateranalyses bij waterleidingbedrijven, het RIVM en KIWA. Het is duidelijk, dat slechts gesproken hoeft te worden over de opgeloste bestanddelen, alhoewel concentraties van nevenbestanddelen $< 3 \mu\text{g l}^{-1}$ in principe beïnvloed kunnen zijn door meebemonsterde en geanalyseerde colloïdale deeltjes (voornamelijk klei, zie Stuyfzand, 1983).

Onderzoek van anorganische bestanddelen van Rijn-oevergrondwater is met name van belang in verband met:

(a) de kwaliteitseisen, die aan het hieruit bereide drinkwater gesteld zijn. Enerzijds dreigen niet of slechts met hoge kosten te verwijderen componenten als Cl , SO_4 en K nu en dan de norm te overschrijden; anderzijds moet de zuivering of het put-schakelschema optimaal zijn afgesteld om de soms hoge gehalten aan NH_4 , PO_4 , Fe en Mn beneden de norm te krijgen.

(b) Een beter begrip, evaluatie en monitoring van in de ondergrond werkzame processen, die tot op heden in staat blijken onbetrouwbaar oppervlaktewater te veranderen in betrouwbaar grondwater. Het leggen van een verband met organische microverontreinigingen (zie hoofdstuk 4 en 5) is hier zeker op zijn plaats: het gedrag van organische microverontreinigingen bij bodempassage blijkt namelijk sterk afhankelijk te zijn van de redoxpotentiaal in het doorstroomde pakket in verband met een eventuele omzetting/afbraak (zie bijvoorbeeld Smeenk, 1985; Verheyen, 1985) en van de uitwisselingscapaciteit van de ondergrond in verband met adsorptie (zie bijvoorbeeld Roberts et al., 1982; Schwarzenbach et al., 1983). Een alternatieve maat voor de niet (goed) meetbare redoxpotentiaal vormen redoxkoppels

als $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{S}$ en CO_2/CH_4 (Stumm & Morgan, 1981) of simpeler het al dan niet aanwezig zijn van NO_3 , SO_4 , H_2S en CH_4 in het doorgaans zuurstofloze oevergrondwater (zie par. 3.3.6). Een goede maat voor de lokaal goed meetbare doch regionaal sterk variërende uitwisselingscapaciteit van het te doorstromen pakket zou een kwantificering van K-adsorptie (ook fixatie) kunnen zijn (zie par. 3.3.7); en (c) hydrologisch onderzoek (bepaling van verblijftijden, verblijftijdspreiding en herkomst; zie hoofdstuk 2).

Achtereenvolgens wordt ingegaan op de kwaliteit van Rijnwater in de Waal, Lek, IJssel en Oude Rijn (par. 3.2), de kwaliteit van onderscheiden soorten Rijnsoevergrondwater (par. 3.3.1 en 3.3.2), de berekening van kwaliteitsveranderingen (par. 3.3.3), variaties in de kwaliteit met de tijd (par. 3.3.4) en in de ruimte binnen een puttenveld (par. 3.3.5), belangrijke processen verantwoordelijk voor de transformatie van Rijnwater in Rijnsoevergrondwater (par. 3.3.6), een kwantificering (par. 3.3.7) en tenslotte (par. 3.4) drinkwater uit Rijnsoevergrondwater.

3.2 Rijnwater

3.2.1 Algemeen overzicht

Concentraties van anorganische hoofd- en nevenbestanddelen van water uit Rijntakken, gemiddeld over 1980 t/m 1983, zijn weergegeven in respectievelijk tabel 3.2 en 3.3. Volledigheidshalve zijn voor dezelfde meetpunten en periode de gehalten van "klassieke" organische somparameters gepresenteerd in tabel 3.4.

Uit deze tabellen valt onder andere op, dat de kwa-

liteit van de Rijn, Waal, Lek en IJssel ondanks kleine verschillen tamelijk uniform is. De Oude Rijn daarentegen vertoont niet alleen qua Cl^- en SO_4 -gehalte (zie fig. 2.15 en 2.17) een hiervan afwijkende samenstelling. Het PO_4 , NH_4 en organische stofgehalte alsmede de Na/Cl , K/Cl en Mg/Cl -verhouding zijn aanzienlijk hoger, hetgeen veroorzaakt wordt door het hoge percentage uitgeslagen polderwater (zie par. 2.3.2).

Een korte bespreking van het trendmatige verloop van de Rijnwaterkwaliteit van 1880 tot op heden, belangrijke correlaties (van SO_4 , Na, K, Ca en Mg met Cl) en de slibgebondenheid van spoorelementen volgt in respectievelijk 3.2.2 t/m 3.2.4.

Voor andere informatie zij verwezen naar Dijkzeul (1982) en RIWA (1971-1983).

3.2.2 Trends in kwaliteit

Het trendmatige kwaliteitsverloop van de Rijn gedurende de afgelopen 100 jaar is gepresenteerd in fig. 3.1. Door middeling over meerdere jaren zijn jaarlijkse fluctuaties hierin niet/nauwelijks zichtbaar. Op invloeden van jaarlijkse fluctuaties in de afvoer van de Rijn hoeft dus niet scherp te worden gelet.

Te constateren valt onder andere: (a) een gestage toename van Cl (en Na) sinds 1880, van Ca en SO_4 vermoedelijk sinds 1900 en van de kleur, het KMnO_4 -verbruik, NH_4 , NO_3 en PO_4 in elk geval sinds er metingen beschikbaar zijn; (b) een praktisch constant blijven van Mg en HCO_3 ; en (c) een daling van Cl, Na en Ca sinds 1975, van SO_4 , NH_4 en de kleur sinds 1970 en van het KMnO_4 -verbruik sinds 1965.

Het verloop in de gehalten aan de zware metalen Cr, Cu, Zn, Cd, Hg en Pb (alsmede aan veel andere

Tabel 3.2 - Anorganische hoofdbestanddelen (plus F) van water uit Rijntakken, gemiddeld over 1980 t/m 1983. Berekend uit gegevens in kwartaalverslagen RWS (1980-1983), in jaarverslagen RIWA (1980-1983) en gegevens verstrekt door Hoogheemraadschap Rijnland

mg l ⁻¹	Rijn	Waal		IJssel	Lek		Oude Rijn	
	Lob- bith	Tiel ^α	Vu- ren	Kam- pen	Hage- stein	Berg- ambacht	Bode- Graven	Alphen a/d R
K ₂ O (μS cm ⁻¹)	807	790	773	775	781	775	774	857
Cl ⁻	151	148	145	140	143	141	112	132
HCO ₃ ⁻	-	155	-	-	-	161	165 ^δ	176 ^δ
SO ₄ ⁻⁻	71,1	71	71,0	72,3	70,1	67	114	120
NO ₃ ⁻	17,0	17,0	17,2	18,5	17,3	15,9	11,9 ^β	13,2 ^β
NO ₂ ⁻	0,36	0,26	0,23	0,30	0,30	0,26	-	-
PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	1,16	1,13	1,10	1,16	1,07	1,00	1,65	1,38
PO ₄ -tot	1,84	1,76	1,68	1,81	1,68	1,39	2,37	2,20
F ⁻	0,22	0,23	0,24	0,21	0,2	0,21	-	-
pH	7,65	7,71	7,77	7,74	7,76	7,76	7,60	7,59
Na ⁺	83,1	-	83,9	77,6	80,9	77,5	69 ^ε	80 ^ε
K ⁺	6,2	6,1	5,8	6,3	5,8	6,1	10,3 ^δ	10,5 ^δ
Ca ⁺⁺	77,8	77,3	76,2	79,1	77,9	73,5	81*	85*
Mg ⁺⁺	11,6	11,7	-	11,4	-	10,6	12,6 ^δ	15,1 ^δ
NH ₄ ⁺	0,85	0,54	0,57	0,62	0,61	0,53	2,04	1,77
Fe-tot	1,64	1,14	1,57	1,15	1,49	0,59	1,01 ^γ	1,24 ^γ
Fe-gef	< 0,01	-	-	-	-	-	-	-
Mn-tot	0,105	0,09	-	-	-	0,08	-	-
Mn-gef	0,046	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	5,2	5,1	4,9	5,2	4,7	5,6	4,5 ^γ	4,4 ^γ
temp (°C)	12,8	12,8	12,8	12,6	12,4	10,9?	11,6	11,6
O ₂	8,3	9,4	8,8	8,4	8,9	9,7	6,4	6,7
% O ₂	76,5	90	81,5	77	82	87	-	-
slib	34,2	32,7	31,2	31,0	36,9	26,1	-	-
Kj-N	1,68	1,2	1,38	1,51	1,43	1,1	3,44	3,29

α = 1983 geschat uit Lobith en Vuren; β = NO₃ + NO₂ als NO₃; γ = 1980 t/m 1982; δ = 1967 t/m 1969 (ontleend aan Toussaint, 1972); ε = berekend uit Na/Cl-verband van 1967 t/m 1969; * = berekend

Tabel 3.3 - Anorganische nevenbestanddelen van water uit Rijntakken, gemiddeld over 1980 t/m 1983. Berekend uit gegevens in kwartaalverslagen RWS (1980-1983) en in jaarverslagen RIWA (1980-1983)

$\mu\text{g l}^{-1}$	Rijn	Waal		IJssel	Lek	
	Lob- bith	Tiel α	Vu- ren	Kam- pen	Hage- stein	Berg- ambacht
Li-tot α	19,4	-	-	-	-	-
-gef α	18,4	-	-	-	-	-
Be-tot α	0,16	0,10 γ	0,12	0,13	-	0,07
-gef	0,01	< 0,01 γ	-	-	-	< 0,05
B-tot α	125	-	128	134	-	-
-gef	122	-	-	-	-	-
V-tot α	6,4	5,3 γ	5,6	6,1	-	5,5 γ
-gef α	2,4	1,9 γ	-	-	-	2,0 γ
Cr-tot	13,9	10	15,8	10,2	12,9	8,5
-gef	2,6	2,2	2,9	2,4	2,6	-
Co-tot	1,56	0,7 γ	1,8 α	1,6 α	1,8 α	1,1 γ
-gef	0,81	< 0,5 γ	1,3 α	1,4 α	1,3 α	< 1 γ
Ni-tot	7,8	5,8 γ	7,3	7,5	7,5	9,2
-gef	4,4	3,9 γ	4,3	4,8	4,6	6,7
Cu-tot	10,9	10,3	9,9	8,7	10,1	12,3
-gef	4,3	6,0	4,1	3,9	3,8	7,3
Zn-tot	78	71	82	78	78	-
-gef	27	35	26	29	26	-
As-tot	3,5	4,0	4,2	3,3	4,1	2,3
-gef	2,0	2,3	2,4	2,4	2,4	1,1
Se-tot	< 1	-	< 1	< 1	-	< 0,6
-gef	< 1	-	< 1	< 1	-	< 0,6
Br-tot	250 β	202 ϵ	-	-	-	-
Cd-tot	1,0	0,9	0,93	0,88	0,93	0,6 β
-gef	0,35	0,37	0,33	0,30	0,28	0,2 β
Ba-tot	115 β	109 γ	-	-	-	-
-gef	85 β	87 γ	-	-	-	-
Hg-tot	0,19	0,2	0,15	0,12	0,14	0,2
-gef	0,04	0,1	0,04	0,03	0,04	< 0,1
Pb-tot	10,3	12,0	8,9	6,9	10,4	11,8
-gef	1,1	1,5	1,5	1,3	1,4	3,3

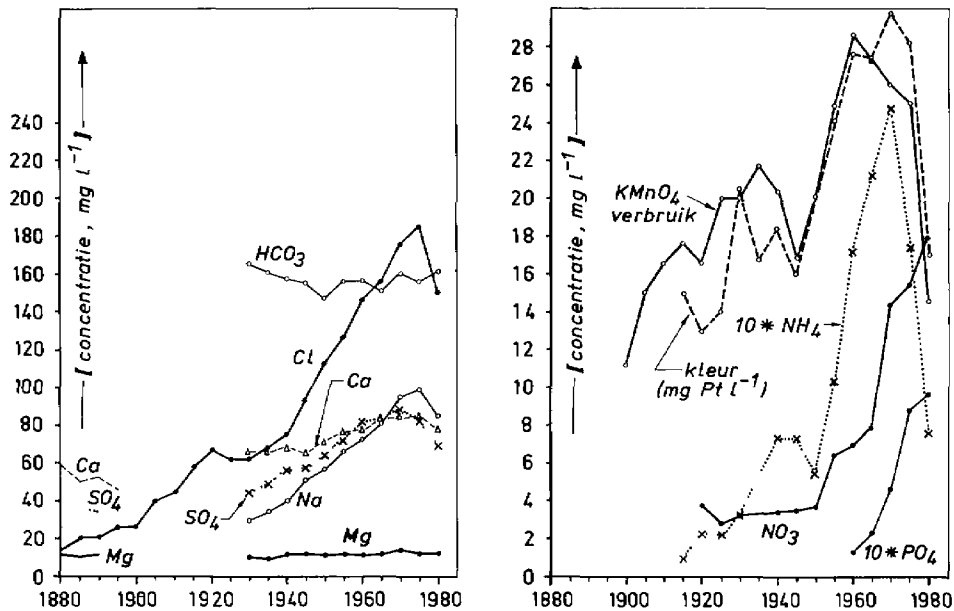
* = mg l^{-1} ; α = 1980 t/m 1981; β = 1983; γ = 1981 t/m 1982; δ = 1980 t/m 1982; ϵ = 1982; tot = totaal (niet-gefiltreerd); gef = gefiltreerd over 0,45 μ membraan

Tabel 3.4 - Organische somparameters van water uit Rijntakken, gemiddeld over 1980 t/m 1983. Berekend uit gegevens in kwartaalverslagen RWS (1980-1983) en in jaarverslagen RIWA (1980-1983)

		Rijn	Waal		IJssel	Lek		Oude Rijn	
		Lob- bith	Tiel β	Vu- ren	Kam- pen	Hage- stein	Berg- ambacht	Bode- Graven	Alphen a/d R
TOC	mg l ⁻¹	7,7	-	7,3	7,4	7,2	-	-	-
DOC	mg l ⁻¹	4,0	4,0	-	-	-	4,6	-	-
COD-tot	mg l ⁻¹	21	17,3	19,4	20,8	19,4	18	54,4	52,2 β
-gef	mg l ⁻¹	-	11,0	-	-	-	12	-	-
BOD ₅	mg l ⁻¹	3,0	-	2,7	3,0	2,6	-	6,5	7,4
KMnO ₄ -verb	mg l ⁻¹	15 γ	14,3 α	-	-	-	10,4	-	-
Gloeibaar slib	mg l ⁻¹	6,4	-	6,7	6,1	4,4	-	-	-
UV-ext	E m ⁻¹	10 γ	10,2	-	-	-	9,9	-	-
Kleurgetal	mg Pt l ⁻¹	16 γ	16,3 α	-	-	-	21 α	-	-
Reukgetal	n	22 γ	24	-	-	-	-	-	-
Vluchtige fenolen	μ g l ⁻¹	7,6	4,3	5,8	5,7	5,8	4,5 α	3,2	-
Olie	μ g l ⁻¹	100	100	70	120	110	45	-	-
Cholin.remmers	μ g l ⁻¹	0,9	0,7	-	-	-	< 1	-	-
Anion.deterg.	μ g l ⁻¹	50	77	40	50	40	45	120	-
Chlorofyl a	μ g l ⁻¹	43	23,5	42	42	36	23	30,4	35,7

α = 1980 t/m 1981; β = 1980 t/m 1982; γ = 1983 (GW-lab)

Fig. 3.1 - Kwaliteitsverloop van de Rijn gedurende de afgelopen 100 jaar. Geplot is voor elk veelvoud van 5 jaar het 5-jaar voortschrijdende gemiddelde van de Lek bij Vreeswijk voor de periode 1928 t/m 1982 (basisgegevens verstrekt door Gemeentewaterleidingen Amsterdam) en van de Rijn voor de periode 1880 t/m 1927 (ontleend aan Molt, 1961). NO_3^- en NH_4^- -gegevens van 1915 t/m 1927 zijn ontleend aan het ruwe water pompstation Zwijndrecht (VEWIN, 1915-1927)



spoorelementen) is vermoedelijk analoog aan dat van NH_4^- . Het door Dijkzeul (1982) getoonde verloop ervan in Rijnsediment van 1900-1981 en in water van 1972-1981 duidt hier althans op.

Ten grondslag aan het geschetste verloop liggen in hoofdzaak twee factoren: (1) een toenemende vervuiling van de Rijn, globaal tot het begin der zeventiger jaren, waarop onder ander gesuperponeerd een introductie van synthetische wasmiddelen in de zestiger jaren; en (2) saneringen in het stroomgebied van de Rijn, vooral sinds het begin van de zeventiger jaren, in de vorm van de beperking van afvalwaterproduktie en de in gebruik name van zuiveringsinstallaties.

3.2.3 Belangrijke correlaties

Belangrijk zijn de correlaties van Na, K, Ca, Mg en SO_4 met Cl, daar hiermee hydrogeochemische berekeningen kunnen worden uitgevoerd (zie par. 3.3.3). Voor de Lek en Waal zijn deze verbanden onderzocht met betrekking tot respectievelijk jaargemiddelden van 1928 t/m 1982 en maandgemiddelden van 1972 t/m 1982. De resultaten zijn vermeld in tabel 3.5 en gevisualiseerd (ten dele) in fig. 3.2. De gevonden verbanden zijn alle statistisch zeer significant, al is die van Mg (met Cl) niet fraai te noemen. Voor de Lek en Waal zijn de relaties bij benadering gelijk, ondanks verschillen in de beschouwde meet-

y	min.	max.	y =	a	+	b	Cl	R ²	n	periode
<u>Lek bij Vreeswijk/Hagestein (jaargemiddelden)</u>										
Na	20,4	123	Na =	- 3,2	+	0,5510	Cl	0,98	55	1928 - 1982
K	5,5	9,9	K =	1,31	+	0,0357	Cl	0,86	26	1957 - 1982
Ca	58,6	94	Ca =	53,1	+	0,1727	Cl	0,93	55	1928 - 1982
Mg	8,4	14,3	Mg =	8,7	+	0,0192	Cl	0,62	55	1928 - 1982
SO_4	42,0	103	SO_4 =	28,7	+	0,3203	Cl	0,90	55	1928 - 1982
<u>Waal bij Ochten/Tiel (maandgemiddelden)</u>										
Na	42	177	Na =	- 2,5	+	0,5393	Cl	0,95	132	1972 - 1982
K	4,6	13,0	K =	1,51	+	0,0331	Cl	0,88	132	1972 - 1982
Ca	57	113	Ca =	50,5	+	0,1765	Cl	0,83	132	1972 - 1982
Mg	9,4	18,4	Mg =	8,2	+	0,0221	Cl	0,52	132	1972 - 1982
SO_4	53	138	SO_4 =	26,9	+	0,2987	Cl	0,85	132	1972 - 1982

Tabel 3.5 - Verbanden van Na, K, Ca, Mg en SO_4 met Cl in de Lek en Waal, waarbij tevens vermeld zijn de correlatiecoëfficiënt R, het aantal metingen (n) en de beschouwde periode met minima en maxima. Gebaseerd op gegevens verstrekt door Gemeentewaterleidingen Amsterdam en in GW (1972 t/m 1982)

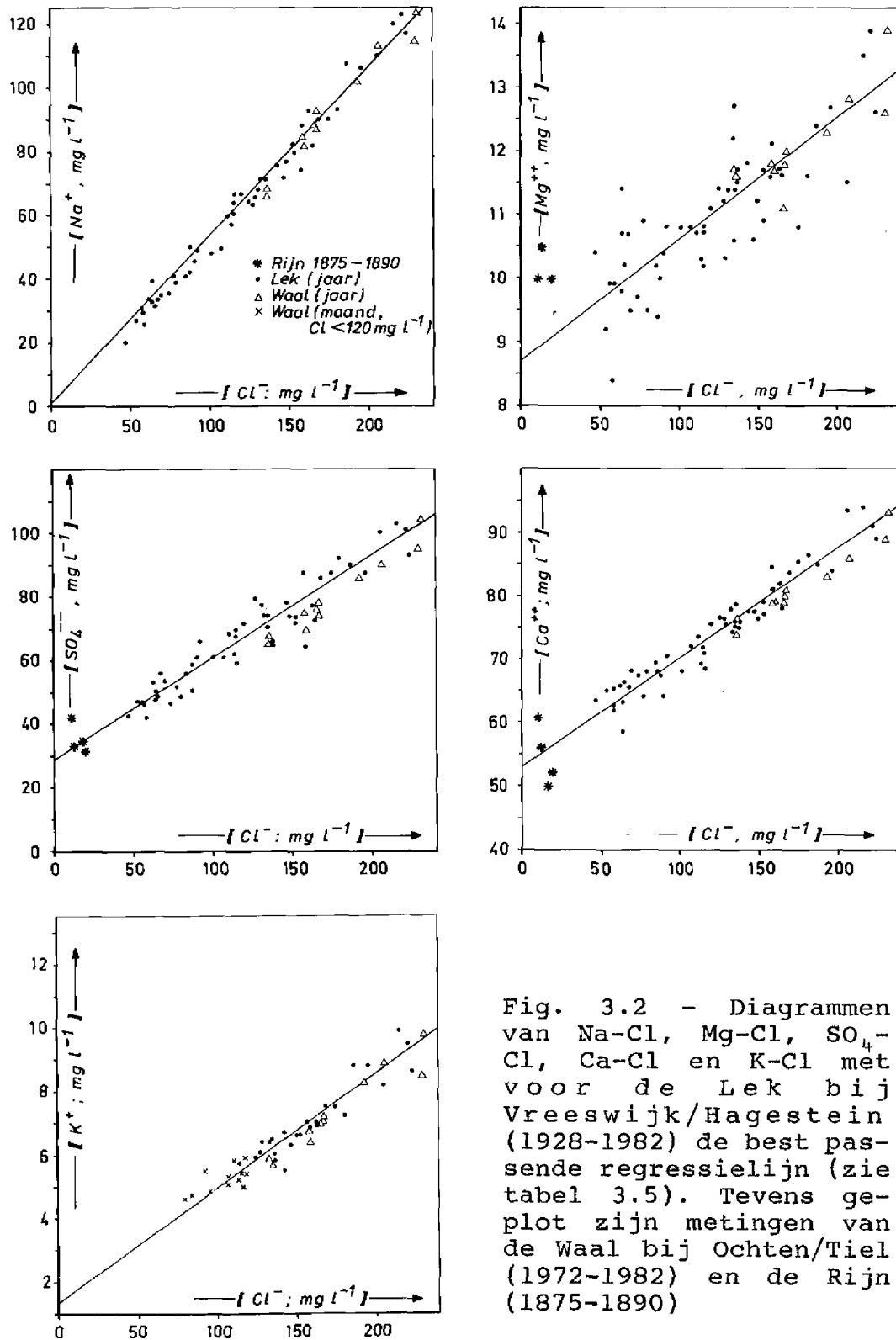


Fig. 3.2 - Diagrammen van Na-Cl, Mg-Cl, SO_4 -Cl, Ca-Cl en K-Cl met voor de Lek bij Vreeswijk/Hagestein (1928-1982) de best passende regressielijn (zie tabel 3.5). Tevens geploot zijn metingen van de Waal bij Ochten/Tiel (1972-1982) en de Rijn (1875-1890)

periode en tijdspanne, waarover de individuele waarnemingen gemiddeld zijn. Gegevens van Molt (1961) met betrekking tot de Rijn in 1875-1890 zijn, waar mogelijk, eveneens in fig. 3.2 geplot. Zij liggen alle (zeer) dicht bij de getrokken regressielijnen, hetgeen het vertrouwen in de gevonden verbanden versterkt.

Een relatief weinig variabele lozing van de verontreinigende anorganische zouten NaCl , KCl , CaCl , NaSO_4 en CaSO_4 in de Rijn met een vrij sterk variërende afvoer vormt de oorzaak van de relaties.

3.2.4 Slibgebondenheid

In hoeverre bestanddelen van Rijnwater aan slib gebonden zijn, kan van groot belang zijn voor hun gedrag bij bodempassage. Het slib wordt immers voor 99,9...? % afgevangen tijdens de eerste centi- tot decimeters bodempassage. Op zich vormt deze filtratie nog geen garantie voor een permanente eliminatie uit de waterfase, omdat onder bepaalde omstandigheden remobilisatie kan optreden (zie par. 3.3.6). Op plaatsen waar slib (vrijwel) niet kan accumuleren ten gevolge van (periodieke) erosie, is de kans op lage concentraties in oevergrondwater, van sterk en grotendeels aan slib gebonden bestanddelen natuurlijk wel groot.

Aan de hand van de in tabel 3.2 en 3.3 gecompileerde gegevens is de mate van slibgebondenheid van spoorelementen, Fe en Mn in beeld gebracht middels fig. 3.3. Tussen de Rijn bij Lobith en de Waal bij Vuren bestaan geringe doch voor het gemak beter te verwaarlozen verschillen (fig. 3.3A). Er kunnen in fig. 3.3B ruwweg 3 groepen worden onderscheiden:

(a) de sterk lutofiele groep dat wil zeggen de slibminnende of liever lutum (= fractie $< 2 \mu\text{m}$)

minnende groep, bestaande uit Hg, Cr, Pb, Be en Fe. Meer dan 67 % slibgebonden zou het criterium kunnen zijn;

(b) de matig lutofiele groep, bestaande uit As, Ni, Co, Mn, Cu, V, Cd en Zn, waarvan 33-67 % slibgebonden is, en

(c) de zwak lutofiele groep, waartoe B, Li en Ba behoren met minder dan 33 % slibgebonden. Door hun betrekkelijke hydrofilie vormen deze elementen min of meer geschikte tracers van Rijnsoevergrondwater (zie par. 2.3).

Uit tabel 3.2 en 3.4 volgt nog, dat in de Rijn bij Lobith fosfaat en organische koolstof respectievelijk voor 37 (ten hoogste) en 48 % slibgebonden zijn.

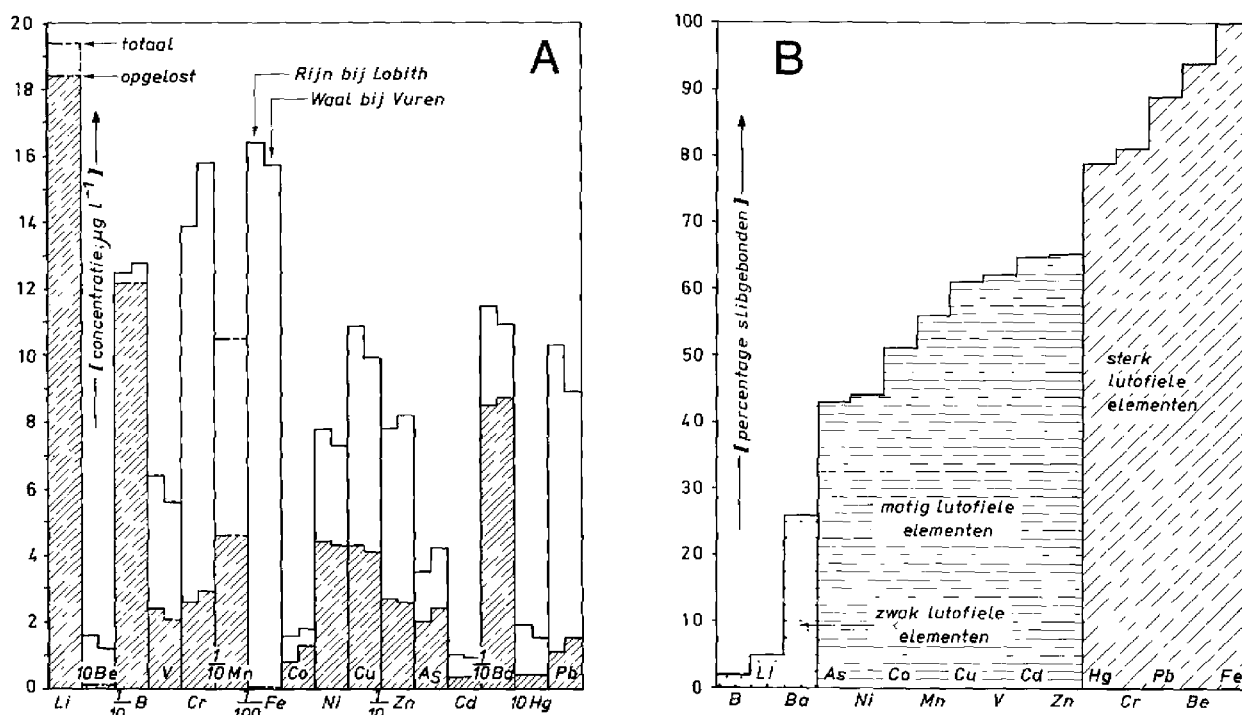


Fig. 3.3 - Slibgebondenheid van sporelementen, Fe en Mn in (A) de Rijn bij Lobith en Waal bij Vuren, gesorteerd op atoomnummer en (B) in de Rijn bij Lobith gesorteerd op het percentage slibgebonden. Gebaseerd op gegevens uit tabel 3.2 en 3.3

3.3 Rijnsoevergrondwater

3.3.1 Algemeen overzicht

Een overzicht van de kwaliteit van het (ruwe) grondwater langs Rijntakken, onttrokken ten behoeve van de drinkwatervoorziening is gegeven in tabel 3.6. Hierin is aangegeven welke pompstations meer dan 50 %, tussen 10 en 50 % en minder dan 10 % oeverfiltraat oftewel geen Rijnsoevergrondwater onttrekken. Hoe dit is vastgesteld vertelt par. 2.3, de "exacte" percentages zijn vermeld in tabel 2.5. Het onttrokken (oever)grondwater langs Rijntakken en hieruit bereide drinkwater is op een aantal locaties door het laboratorium van het KIWA nader onderzocht onder andere op enkele nevenbestanddelen en de gassen CH_4 en H_2S .

De resultaten met betrekking tot het ruwe water zijn vermeld in tabel 3.7.

Uit de tabellen 3.6 en 3.7 volgt een grote variatie in samenstelling van oevergrondwater. Dit geldt zowel voor de grotendeels van de Rijn afkomstige zouten Cl , SO_4 , Na , K , Ca , Br , F , Ba , B en Li als voor bestanddelen die direct of indirect afhankelijk zijn van de mate van afbraak van organische stof, namelijk NH_4 , CH_4 , H_2S , HCO_3 , PO_4 , SiO_2 , Fe , Mn , DOC , KMnO_4 -verbruik en UV-extinctie.

De in tabel 3.7 opgenomen zware metalen daarentegen variëren in het algemeen weinig rond de onderste analysegrens. Arseen (een metalloïd) schommelt wat het ruwe water van de bemonsterde pompstations betreft tussen 0,5 en 6 $\mu\text{g l}^{-1}$ en wat de raai waarnemingsputten bij Opperduit betreft zelfs tussen < 1 en 23 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Tabel 3.6 - Overzicht van de kwaliteit van (oever)grondwater langs Rijntakken. De nummering van de pompstations correspondeert met die in fig. 2.1 en tabel 2.1. Analyses van het ruwe water zijn, tenzij anders aangegeven, grotendeels verricht door het RIV en ontleend aan het hydrologisch archief van het RIVM. Analyses van nevenbestanddelen en DOC meestal van een afwijkende datum

pompstation nr. locatie	da- tum j - m	Cl ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Br ⁻ (rein) µg/l	F ⁻ (rein) µg/l	B (rein) µg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	SiO ₂ mg/l	Li ⁺ (rein) µg/l	Ba ⁺⁺ (rein) µg/l	KMnO ₄ - verbruik mg/l	DOC (rein) mg/l	K ₂ O µS/cm	pH
• 1 Hazerswoude-Dijk	83- 5	155	500	218	< 1	-	133	183	100	16,5	175	32,9	5,2	5,5	1,10	23	14,4	15	34,0	10,1	7,20	
• 2 Alphen a/d Rijn	82-11	125	403	180	< 1	590	159	168	93,0	11,1	156	25,8	3,9	5,4	1,20	15	12,5	22	30,0	9,2	1190	7,00
(•) 3 Bodegraven	81- 1	97	453	167	1,8	350	131	102	57,9	11,3	173	21,6	3,2	8,1	1,5	12	8,1	110	24,6	8,4	7,13	
x 4 Kamerik	81- 1	61	335	50	< 1	200	79	48	68,7	3,5	107	17,3	2,7	9,5	0,47	17	4,4	37	18,1	7,3	660	7,37
5 Woerden	79-	112	245	4	< 1	-	-	-	45,1	3,4	87,9	10,4	0,65	1,7	0,15	19	5,2	-	10,0	-	700	7,74
6 Linschoten	81- 2	7	157	< 1	< 1	150	57	18	10,7	0,9	41,2	3,2	0,23	0,61	0,08	18	2,6	7	6,1	2,1	220	7,50
7 De Maern	81- 2	10	181	< 0,2	< 1	160	39	9	10,9	0,7	50,3	3,2	0,15	0,69	0,09	16	1,5	14	4,7	1,9	258	7,95
8 Bunnik	81- 2	8	223	3	< 1	40	19	8	9	1,7	60,2	6,3	0,30	2,3	0,21	17	2,2	35	3,1	0,6	317	-
9 Ootken	84- 3	7	324	< 0,2	< 1	40	30	27	13,5	1,1	84,4	7,5	0,17	3,0	0,16	19,0	1,4	25	7	1,8	442	-
• 10 Rudderkerk	83-10	116	368	4	< 1	300	29	96	66,1	5,9	82,8	19,2	7,0	5,0	0,34	26,6	12,3	53	15,8	3,9	780	7,30
• 11 Lekkerkerk (Schuwacht)	82-11	157	257	53	0,2	120	158	76	89	4,4	93	11,7	3,4	4,9	1,2	17,7	7,0	59	9	2,2	770	7,15
• 12 Lekkerkerk (Tiendweg)	82-11	105	224	40	0,3	-	-	52	2,3	83	10,5	5,4	5,9	0,79	-	-	-	9	-	-	7,15	-
• 13 N. Lekkerland (De Put)	82-10	140	215	54,7	< 1	110	130	88	69,4	3,8	80,4	11,4	3,0	2,8	0,46	12,5	5,2	125	9	2,1	750	7,40
(•) 14 N. Lekkerland (Lekdijk)	76-11	175	198	77	< 1	-	-	-	98	7,2	87,4	10,9	2,6	1,0	0,33	8	15,8	-	11,0	-	840	7,66
• 15 Bergambacht (Dijklaan)	83- 6	165	195	78,7	< 1	-	118	90	86,5	4,1	92,7	12,5	0,79	2,60	0,73	9,1	6,6	80	6,0	1,9	882	7,45
• 16 Bergambacht (Rodenhuise)	82-10	120	190	68,8	1,3	-	134	79	66	3,5	87,1	11,2	1,3	2,9	1,00	10,5	6,9	75	4,9	1,9	690	7,40
• 17 Schoonhoven	83- 6	168	195	77,1	< 1	170	133	87	87,7	4,5	86,8	11,8	1,05	1,5	0,61	8,2	10,8	78	6,0	2,0	865	7,40
? 18 Lopik	80-12	8	189	18	< 1	20	228	94	10,9	5,3	47,9	8,6	0,86	0,91	0,07	18	6,2	24	9,5	2,0	300	7,86
x 19 Lexmond	83- 5	21	270	14	0,5	60	86	157	28	7,4	62,9	11,8	0,65	0,74	0,08	16,6	12,3	20	6,0	1,8	455	7,80
20 Vianen	81-	11	320	< 1	< 1	50	26	19	13,2	1,2	85,7	6,8	0,24	1,1	0,17	18	3,2	24	7,6	3,3	430	-
21 Tull en 't Waal	81-11	8	276	< 1	< 1	< 10	26	18	11,8	1,2	73,9	6,1	0,24	0,77	0,12	23	3,7	17	8,1	3,1	374	7,50
• 22 Oulemborg	81- 2	28	254	30	< 1	80	82	18	12,5	2,1	80,7	9,5	0,98	3,7	0,81	14	4,0	81	3,6	2,0	450	7,62
x 23 Zoelen	81-11	27	368	22	< 1	< 10	42	19	13,2	3,8	108	13	1,0	6,8	0,64	17	6,1	87	6,3	2,5	560	-
• 24 Renmerden	83- 7	105	205	63	5,3	250	150	-	63	4,2	83	10,5	1,4	0,24	1,20	10,1	-	85	5,5	-	750	7,30
25 Lienden	81- 2	106	323	13	1,4	510	96	237	63,7	3,4	95,8	10,8	0,81	5,0	0,59	15	4,6	-	4,4	2,1	660	7,40
26 Wageningen	80-11	6	97	7	< 1	30	53	6	5,7	0,6	28,7	2,1	0,06	0,32	0,14	15	1,1	1	1,9	0,3	155	7,84
27 Heteren	75- 1	10	114	8	< 1	-	-	-	5,7	0,6	33,7	2,5	< 0,02	0,25	0,08	10	-	-	1,0	-	178	> 8,0
28 Fikkersdries	81- 2	7	115	4	< 1	70	43	< 5	5,8	0,6	33,1	2,9	0,03	0,48	0,12	12	1,3	12	1,7	0,9	188	> 8,0
29 Driel	75- 1	9	122	5	< 1	-	-	-	5,6	0,7	34,8	3,2	< 0,02	0,70	< 0,03	13	-	-	3	-	185	> 8,0
x 30 's-Gravendeel	84- 5	58	501	5	< 1	190	82	65	62,6	6,4	111	16,4	3,6	3,4	0,39	25,6	10,6	45	23	6,0	795	7,30
• 31 Zwijndrecht	83-11	165	300	26,1	< 1	360	181	91	78,2	5,6	88,0	11,2	6,1	2,7	0,58	20,6	12,1	76	13,0	3,7	815	7,60
• 32 Hendrik-Ido-Ambacht	83- 5	135	332	46	< 1	140	152	64	63,9	2,6	134	11,8	6,0	14,7	1,40	17,5	6,7	104	8,8	3,0	825	7,20
• 33 Dordrecht (Oranjelaan)	69-	122	326	37	< 1	-	-	-	62	3,4	103	12,2	10,0	9,9	0,81	22	-	-	23,0	-	780	7,12
33A Idem	83- 5	40	335	5,1	< 1	70	80	-	35,2	3,3	85,7	8,1	3,4	4,3	0,30	22,8	7,2	21	13,8	-	560	7,3
• 34 Sluiedrecht	73-	147	207	63	< 1	-	-	-	69	3,3	88,8	12,0	2,3	3,3	0,82	12,0	-	-	9	-	762	7,70
• 35 Hardinxveld-Giessendam	83- 6	155	250	56,5	< 1	200	140	71	82,3	4,7	93,4	11,8	3,5	3,8	1,20	12,7	6,3	112	5,6	1,5	865	7,50
• 36 Gorinchem	78- 1	111	362	51	< 1	-	-	-	55,7	3,2	133	14,6	1,7	6,3	1,6	17	7,4	-	10	-	860	7,40
• 37 Brakel	77- 1	65	286	39	< 1	-	-	-	28,8	3,3	99	12,4	2,0	5,1	0,90	13	-	-	6	-	595	7,58
• 38 Waardenburg	81- 5	14	254	11	3,8	80	80	69	11,9	2,6	73,6	8,8	1,0	3,8	0,46	16	3,6	49	6,6	1,6	391	7,6
• 39 Tiel	83- 4	80	209	45,4	< 1	165	175	144	46,5	4,7	77,6	11,9	1,05	1,00	0,09	13,5	10,0	8	6,9	1,5	625	7,70
x 40 Druten	81-11	52	308	53	1,6	60	78	34	25,9	3,3	110	12,9	0,44	5,3	0,70	14	2,6	71	4,7	1,9	700	7,52

Tabel 3.6 - Vervolg

compstation nr. locatie	da- tum j - m	Cl ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Br ⁻ (rein) µg/l	F ⁻ (rein) µg/l	B (rein) µg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	SiO ₂ mg/l	Li ⁺ (rein) µg/l	Ba ⁺⁺ (rein) µg/l	KMnO ₄ - verbruik mg/l	DOC (rein) mg/l	K ₂ O µS/cm	pH
41 Andelst	75- 1	9	120	6	< 1	~	-	-	5,8	0,7	34,4	2,9	-	-	-	13	-	-	3	-	184	8,0
x 42 Nijmegen (N. Marktstr.)	84- 1	75	186	42	6,0	170	50	49	37	6,0	72	10	0,37	0,13	0,17	11	3,4	20	1,3	620	7,60	
• 43 Lent	82-11	90	260	44,1	1,3	380	58	38	27,5	3,5	106	14,4	1,1	1,6	0,54	13,5	4,7	43	4,0	2,6	690	7,50
44 Pannerden	72-11	12	214	2	< 1	~	-	-	20	6,4	42	9,3	0,71	0,74	< 0,03	17	-	-	7,0	-	327	7,84
45 Tolkamer	80-10	12	225	6	< 1	30	95	19	8	2	57,9	7,9	0,30	1,3	0,04	16	3,8	4,0	1,1	313	7,50	
• 46 Zwolle	81- 2	92	193	43	1,4	270	80	63	50,8	3,1	73	8,2	0,96	6,3	0,59	15	2,6	32	5,6	1,6	540	7,26
47 Diepenveen	81- 3	81	193	3	1,7	670	201	132	49,7	4,3	50,9	7,3	1,1	0,72	0,04	21	8,0	18	12,6	2,5	494	7,7
48 Deventer (Ceintuurbaan)	81- 3	87	187	1,7	2,1	510	201	134	55,0	5,2	50,2	7,1	1,0	0,65	0,03	20	10,2	8	12,3	2,3	525	7,7
49 Deventer (Zutphenseweg)	81- 3	87	193	1,9	1,9	520	185	183	63,5	5,9	41,1	6,3	0,97	0,58	0,02	20	12,6	7	10,4	2,0	490	7,7
? 50 Zutphen	81- 3	79	326	55	5,7	320	109	183	53,5	5,7	103	11,5	0,85	2,8	0,45	16	10,4	65	10,6	3,7	722	7,50
51 Brunnen	73- 1	16	154	3	< 1	~	-	-	8,4	1,0	46,4	3,4	0,51	0,67	0,10	16	-	-	9	-	244	8,0
52 Ellecom	81- 2	10	38	16	12,8	90	69	< 5	7,8	1,0	19	3,1	< 0,01	0,7	0,09	14	2,3	6	< 0,9	1,2	154	6,4
53 Loosdrecht	81- 1	14	115	7	< 1	< 50	57	7	9	0,8	36	2,2	0,26	4,7	0,17	15	1,6	18	5,7	1,5	203	7,8
54 Maarssen	75- 1	14	226	< 1	< 1	-	-	-	10,0	1,2	66,3	4,2	0,31	2,5	0,18	18	-	-	10	-	326	7,46
55 Maartensdijk	81- 3	19	154	10	1,2	90	63	7	10,3	0,8	49,4	3,6	0,21	2,1	0,20	14	1,3	17	7,2	2,4	277	7,94
56 Bremerberg	81- 2	40	106	17	1,1	260	30	< 5	18,5	0,9	49,6	3,5	0,03	4,2	0,27	15	2,9	35	2,5	0,8	345	-
{x} 57 Gouda	68- 1	244	564	< 1	0	~	-	-	143	3,5	144	18,7	21,1	19,8	0,89	22	-	-	50	-	1304	7,00
58 Oudewater	68- 8	43	329	0	0	~	-	-	97	7,4	32,8	6,4	1,4	0,61	0,04	19	-	-	24	-	508	7,89
59 Montfoort	81- 3	12	226	2	< 1	200	61	32	13,2	1,2	61,1	5,1	0,37	1,2	0,11	18	3,6	14	6,6	3,0	330	7,50
x 60 IJsselstein	81- 4	7	278	1	< 1	100	28	16	12	0,9	77,6	6,5	0,19	0,80	0,16	17	2,5	22	7,6	3,3	379	7,60
61 Heelsum	82-11	23,8	53	15,5	39	< 10	42	11	15,2	1,6	28,9	3,9	-	-	-	11,7	1,2	11	1,1	0,3	245	-
62 Oosterbeek	80-10	11	82	10	2,5	10	78	< 5	7,5	0,7	25,7	3,3	0,06	0,02	0,02	15	2,1	< 1	0,8	< 0,2	165	7,6
63 Barendrecht	80-12	150	652	3	< 1	~	-	-	82,9	6,3	180	26,4	3,2	4,8	0,16	34	21,1	-	25	-	1160	7,07
64 Dubbeldam	71-11	22	416	< 1	< 1	~	-	-	20,0	3,0	109	10,5	1,28	1,51	0,09	23	-	-	19	-	553	7,36
? 65 Leerdam	80- 3	37	353	8	1,2	50	213	611	79,8	7,0	56,1	7,9	1,1	3,8	0,52	15,4	9,5	24	19	3,1	520	7,45
66 Elburg	81- 2	10	63	11	< 1	30	80	< 5	7,1	0,7	25,0	2,1	< 0,01	1,0	0,04	12	1,4	7	3,1	0,9	154	7,3
67 Blanco lage TOC	83- 5	16	69	20	< 1	60	80	7	8,5	0,9	23	2,6	0,02	2,60	0,19	12	1,5	6	1,7	0,7	150	7,45
68 Blanco hoge TOC	83- 6	57	332	< 0,2	< 1	290	194	303	52,5	4,7	77	10,4	1,2	2,60	0,10	19,4	44,9	40	11,4	4,3	595	7,41
x 69 Velddriel	83-12	13	324	6	< 0,4	90	133	33	8,6	2,6	89,4	10,0	1,4	3,2	0,31	20,8	7,5	9	2,3	467	7,3	

• = %U 50; x = 10 < %U < 50; (x) = als x, verlaten; (•) = als •, verlaten; ? = %U mogelijk > 10

Tabel 3.7 - Analyseresultaten van nevenbestanddelen, de gassen CH₄ en H₂S en de organische somparameters DOC en UV-Extinctie van (ruw) (oever)grondwater langs Rijntakken. De nummering van pompstations correspondeert met die in fig. 2.1 en tabel 2.1. Bemonstering en analyse door KIWA-laboratorium Nieuwegein

nr.	pompstation	datum	J-tot	CN ⁻	H ₂ S	CH ₄	Cr	Ni	As	Se	Cd	Hg	Pb	DOC	UV Ext	PO ₄ ³⁻	Zn*	Cu*
•	1 Hazerswoude-Dijk	83-05	-	-	-	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
•	2 Alphen a/d Rijn	82-11	-	-	-	480	< 1*	8	< 2	< 2	0,2	< 0,4	2,5	11,5	46	-	5	1
x	4 Kamerik	83-05	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
•	11 Lekkerkerk-Schuwacht*	82-11	-	4	-	-	< 1	-	6	< 2	-	< 0,1	1	-	-	2,8	-	-
•	12 Lekkerkerk-Tiendweg*	82-11	-	< 3	-	-	< 1	-	4,5	< 2	-	< 0,1	< 1	-	-	2,6	-	-
•	11+12 Lekkerkerk-Totaal*	82-10	-	-	-	-	< 1	-	5	< 2	-	< 0,1	< 1	-	-	-	-	-
•	15 Bergambacht-Dijklaan*	83-06	-	3,5	-	230	< 1	-	0,5	< 2	-	< 0,1	< 1	-	-	-	-	-
•	16 Bergambacht-Rodenhuis	82-10	-	< 3*	-	100	< 1	1	1	< 2	< 0,05	< 0,1*	< 1	1,6	5,9	±0,5	-	-
•	17 Schoonhoven*	83-10	-	< 3	-	-	< 0,5	-	0,5	< 2	-	< 0,1	1	-	-	-	-	-
x	19 Lexmond	83-05	-	-	10	1230	-	-	< 5	-	< 0,1	< 0,2	< 1	3,6	15,1	-	-	-
•	24 Rammerden	83-07	50	-	< 1	10	-	3,5	< 5	0,1	0,15	< 0,2	< 1	3,0	6,0	0,3	-	-
x	30 's-Gravendeel	84-05	14,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,6	-	-	-
•	31 Zwijndrecht	82-11	-	-	28*	2200	-	1	4	< 2	0,6	< 0,4	< 1	3,6	9,8	3,7	-	-
		83-11	34	-	-	1300	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-
•	32 Hendrik-Ido-Ambacht	83-05	-	-	4	3800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
•	33 Dordrecht	83-05	-	-	-	5700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
•	35 Hardinxveld-Giessendam	82-10	-	-	-	710	-	15	2	< 2	0,2	0,9?	< 1	2,5	6,5	1,45	-	-
		83-06	25	-	4	450	-	-	< 5	-	< 0,1	< 0,2	9,5	3,0	6,9	-	-	-
		84-01	20	-	-	-	-	-	1,8	-	< 0,05	< 0,5	-	2,9	-	-	-	-
•	39 Tiel	82-11	-	-	-	570	-	3	< 2	< 2	< 0,05	0,6?	8	1,6	5,8	-	-	-
		83-04	24	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	2,0	5,2	-	-	-
x	42 Nijmegen*																	
•	45 Tolkamer*	83-	-	< 5	-	-	5	< 5	8	< 2	< 0,2	< 0,1	< 5	-	-	-	< 5	5
•	46 Zwolle*	81-03	-	-	-	-	1	3	5	< 1	< 0,1	< 0,05	< 1	-	-	0,48	5	8
•	50 Zutphen*	83-	-	< 5	-	-	5	5	2	< 2	< 0,1	< 0,1	5	-	-	-	12	< 5
•	67 Blanco lage DOC	83-05	-	-	< 1	< 10	-	-	< 5	-	< 0,1	< 0,2	< 1	0,7	2,6	-	-	-
•	68 Blanco hoge DOC	83-06	-	-	3	5600	-	-	< 5	-	< 0,1	< 0,2	< 1	4,3	11,4	-	-	-
•	Opperduut I	83-11	-	-	-	70	-	-	19,6	-	< 0,05	< 0,05	-	2,5	13	0,31	10	2,5
•	II	83-11	-	-	-	120	-	-	23	-	< 0,05	< 0,05	-	2,5	18	0,43	10	1
•	III	83-11	-	-	-	100	-	-	5,4	-	< 0,05	< 0,05	-	2,2	6	1,04	15	1,5
•	IV	83-11	-	-	-	120	-	-	< 1	-	< 0,05	< 0,05	-	2,7	6	0,09	< 10	0,5
•	V	83-11	-	-	-	130	-	-	< 1	-	< 0,05	< 0,05	-	3,3	10	0,46	< 10	2,5

* ontleend aan jaarverslagen van het bedrijf of verstrekte gegevens door bedrijf; • = %U > 50; x = 10 < %U < 50

Om een oeverloze beschrijving te vermijden, zijn Rijnsoevergrondwatertypen onderscheiden. In de volgende paragraaf worden deze en hun classificatie kort besproken.

3.3.2 Classificatie en typering

Gekozen is voor een classificatie van Rijnsoevergrondwater op basis van (a) het percentage oeverfiltraat in het opgepompte water (%U; zie tabel 2.5), (b) het percentage water jonger dan 22 jaar (%J; zie tabel 2.5), (c) de totale hoeveelheid opgeloste anorganische koolstof (TIC)* en (d) de voedende Rijntak, waarbij onderscheid tussen enerzijds de Oude Rijn en anderzijds de Waal, Lek en IJssel.

Deze classificatie leidt volgens tabel 3.8 tot 18 Rijnsoevergrondwatertypen, waarvan er twee langs de Oude Rijn voorkomen en 14 langs de Lek, Waal en IJssel. Type IIc en IID zijn bij puttenvelden als geheel nog niet aangetroffen, doch komen wellicht meer lokaal voor.

* TIC ($= \text{HCO}_3 + \text{CO}_3 + \text{CO}_2$, in mmol l^{-1}) kan worden berekend uit de alkaliteit als HCO_3 , pH, K_{20} (= elektrisch geleidingsvermogen) en de temperatuur (zie bijvoorbeeld De Moel & Van Dijk, 1983)

Tabel 3.8 - Typen Rijnsoevergrondwater met hun criteria en de pompstations die dergelijk water onttrekken. De nummering van de pompstations komt overeen met die in fig. 2.1 en tabel 2.1

type	%U	%J	TIC mmol l ⁻¹	pompstation nr.
<u>Langs Lek, Waal en IJssel</u>				
Ia	> 50	> 45	3-4	13,14,15,16,17,24,34,46
Ib	> 50	> 45	4-5	11,12,31*,35
Ic	> 50	> 45	5-6	30*,31
Id	> 50	> 45	6-7	10*,32,33 α ,36
IIa	> 50	< 45	3-4	39
IIb	> 50	< 45	4-5	22,37?,38,43
IIc	> 50	< 45	5-6	
IIId	> 50	< 45	> 6	
IIIa	10-50	-	3-4	42
IIIb	10-50	-	4-5	19,60
IIIc	10-50	-	5-6	40,69
IIId	10-50	-	6-10	10,23,30
<u>Langs Oude Rijn</u>				
IV	> 50	> 45	8-10	1,2,3
V	10-50	< 45	6-7	4

* = alleen 1e WVP; α = vóór 1975, na 1978 is %U < 10

Het nut van de gehanteerde criteria behoeft een korte toelichting. Het %U en %J bepalen ten dele hoeveel zouten en verontreinigende stoffen van de Rijn er in het ergste geval in het grondwater aanwezig kunnen zijn. Dat de situatie bij de Oude Rijn sterk verschilt van die langs de Waal, Lek en IJssel, is reeds naar voren gekomen in par. 2.3 en 3.2.1. Het gehalte aan TIC kan worden opgevat als de belangrijkste maat voor de interactie van (Rijnsoever)grondwater met organische en anorganische bestanddelen van het poreuze medium (zie ook par. 3.3.6). In fig. 3.4 is het TIC-gehalte uitgezet tegen ΔSO_4 , een belangrijke maat voor de omzetting van organische stof. Duidelijk is, dat een grotere afname van ΔSO_4 door meer mineralisatie van organi-

sche stof een hoger TIC-gehalte veroorzaakt. Het ruwe water van vooral Gorinchem, Hendrik-Ido-Ambacht en Dordrecht vertoont een, gezien de ΔSO_4 -waarde, exceptioneel hoge TIC, hetgeen onder andere met methaan-vorming samenhangt (zie par. 3.3.6 en 3.3.7).

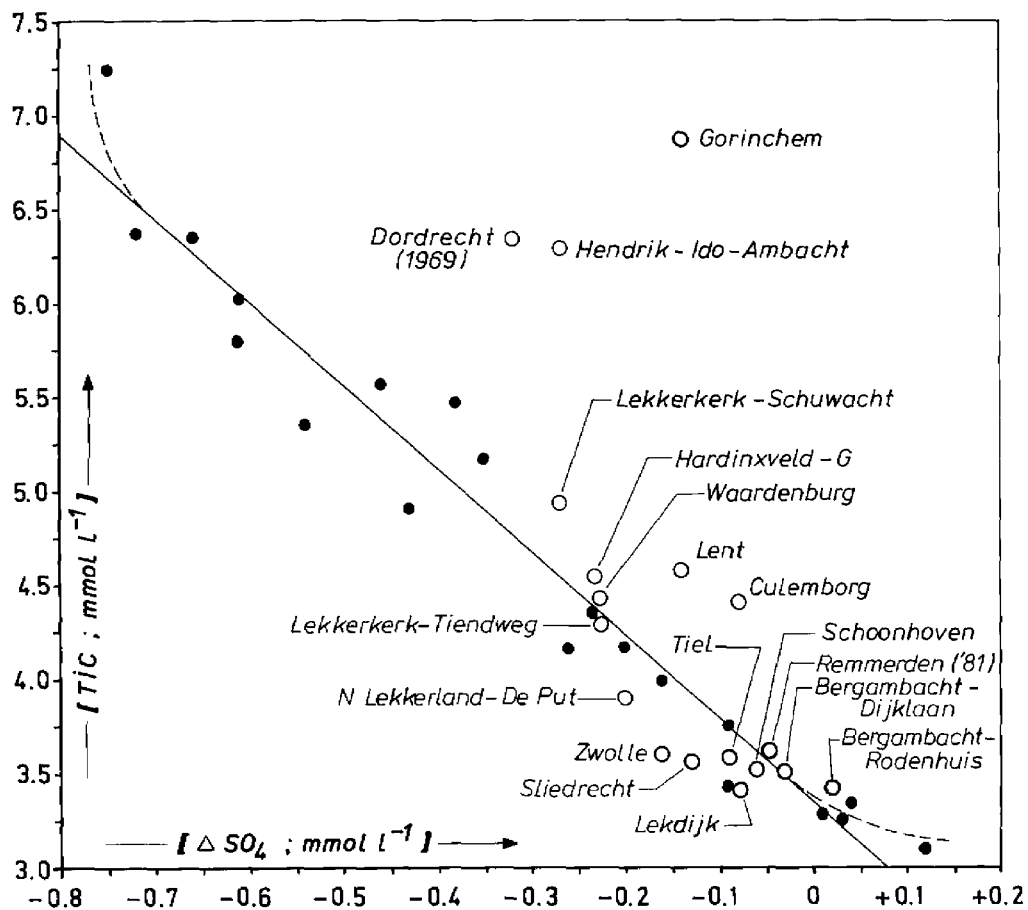


Fig. 3.4 - TIC- ΔSO_4 diagram voor pompstations met meer dan 65 % oever filtraat (o) en pompputten uit het le watervoerend pakket bij Zwijndrecht (•). Gegevens van pompstations ontleend aan tabel 3.10

Concentraties in (oever)grondwater van vooral NH_4 , PO_4 , CH_4 , SiO_2 , Fe, Mn, DOC en het KMnO_4 -verbruik en UV-extinctie vertonen globaal een positief verband met TIC.

Typierend voor de subgroepen a ($TIC = 3-4$) is bijvoorbeeld $NH_4 \leq 3 \text{ mg l}^{-1}$, $SiO_2 \leq 15 \text{ mg l}^{-1}$ (meestal circa 10 mg l^{-1}), $PO_4 \leq 1 \text{ mg l}^{-1}$ (behoudens bijzondere gevallen) en $DOC \leq 3 \text{ mg l}^{-1}$.

Voor de subgroepen d ($TIC \geq 6$) zijn daarentegen kenmerkend: $NH_4 \geq 3,5 \text{ mg l}^{-1}$, $Fe \geq 5 \text{ mg l}^{-1}$; $SiO_2 \geq 17 \text{ mg l}^{-1}$ en $DOC \geq 3 \text{ mg l}^{-1}$.

Groep I (a t/m d) onderscheidt zich van groep II en III behalve door het %U en %J nog door $Cl \geq 100 \text{ mg l}^{-1}$ en aanwezigheid van relatief veel organische microverontreinigingen (zie hoofdstuk 5).

3.3.3 Berekening van de kwaliteitsverandering

Hoe groot de kwaliteitsverandering van Rijnwater bij bodempassage is, kan voor enkele bestanddelen zeer eenvoudig worden berekend. Voor de Waal, Lek en IJssel gelden namelijk de in tabel 3.5 gepresenteerde sterke verbanden van Na, K, Ca, Mg en SO_4 met de conservatieve stof Cl. Voor de verandering in concentratie van parameter X, afgekort ΔX , geldt dan:

$$\Delta X = (X) \text{ gemeten} - (X) \text{ berekend uit Cl}$$

Dit levert voor Na, K, Ca, Mg en SO_4 de in tabel 3.9 gegeven bepalingen van ΔX op. Gekozen is voor de Cl-relaties op basis van jaar- in plaats van maandgemiddelden, in verband met de sterke menging in het ruwe water van pompstations (zie par. 2.2.3 en 2.4). Het gebruik van de relaties met maandgemiddelden zou overigens tot bijna dezelfde resultaten leiden.

$$\Delta X = (X)_{\text{gemeten}} - (X)_{\text{berekend uit Cl}} \quad \text{een- conversie}$$

heid $\rightarrow \text{mmol l}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta \text{Na} &= (\text{Na})_{\text{M}} - 0,551 (\text{Cl})_{\text{M}} + 3,2 \text{ mg l}^{-1} \div 22,99 \\ \Delta \text{K} &= (\text{K})_{\text{M}} - 0,0357 (\text{Cl})_{\text{M}} - 1,31 \text{ mg l}^{-1} \div 39,1 \\ \Delta \text{Ca} &= (\text{Ca})_{\text{M}} - 0,1727 (\text{Cl})_{\text{M}} - 53,1 \text{ mg l}^{-1} \div 40,08 \\ \Delta \text{Mg} &= (\text{Mg})_{\text{M}} - 0,0192 (\text{Cl})_{\text{M}} - 8,7 \text{ mg l}^{-1} \div 24,3 \\ \Delta \text{SO}_4 &= (\text{SO}_4)_{\text{M}} - 0,3203 (\text{Cl})_{\text{M}} - 28,7 \text{ mg l}^{-1} \div 96,06 \end{aligned}$$

Tabel 3.9 - Berekening van de concentratieverandering ΔX , van Na, K, Ca, Mg en SO_4 . Het suffix M duidt op gemeten. Bij conversie naar mmol l^{-1} moet het resultaat van ΔX gedeeld worden door het aangegeven molecuulgewicht.

N.B.: relaties alleen voor Waal, Lek en IJssel

Omdat het gehalte aan TIC van de Waal, Lek en IJssel betrekkelijk constant $2,7 \text{ mmol l}^{-1}$ bedraagt, wordt ΔTIC bij bodempassage

$$\Delta \text{TIC} = (\text{TIC})_{\text{gemeten}} - 2,7$$

Voor bestanddelen of kwaliteitsparameters van Rijnwater met een minder constante concentratie c.q. waarde of minder eenduidig verband met Cl, kan het ingangsniveau met behulp van de verblijftijdsfrequentieverdeling (zie fig. 2.8 en 2.9) worden berekend.

Om aan te geven hoeveel ΔCa er ontstaat louter door oplossing van kalk, wordt de term ΔCa^* geïntroduceerd, te berekenen volgens

$$\Delta \text{Ca}^* = \Delta \text{Ca} + \frac{1}{2} (\Delta \text{Na} + \Delta \text{K} + 2 \Delta \text{Mg})$$

In feite wordt ΔCa aldus gecorrigeerd voor uitwisselingsreacties met Na, K en Mg en voor de overi-

gens praktisch insignificante oplossing van dolomiet ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Tabel 3.10 bevat het resultaat van berekening van TIC, ΔTIC , ΔSO_4 , ΔNa , ΔK , ΔCa , ΔCa^* en ΔMg voor pompstations (exclusief die langs de Oude Rijn), waar meer dan 65 % oeverfiltraat wordt of werd onttrokken.

nr.	pompstation	TIC	ΔTIC	ΔSO_4	ΔNa	ΔK	ΔCa	ΔMg	ΔCa^*
11	Lekkerkerk (Schuwacht)	4,96	2,26	-0,27	0,25	-0,06	0,32	-0,00	0,41
12	Lekkerkerk (Tiendweg)	4,33	1,63	-0,23	-0,12	-0,07	0,29	-0,01	0,19
13	N. Lekkerland (De Put)	3,87	1,17	-0,20	-0,20	-0,06	0,08	+0,00	-0,05
14	N. Lekkerland (Lekdijk)	3,42	0,72	-0,08	0,21	-0,01	0,10	-0,05	0,15
15	Bergambacht (Dijklaan)	3,51	0,81	-0,03	-0,05	-0,08	0,28	0,03	0,24
16	Bergambacht (Rodenhuis)	3,42	0,72	0,02	0,13	-0,05	0,33	0,01	0,38
17	Schoonhoven	3,51	0,81	-0,06	-0,07	-0,07	0,12	-0,00	0,05
22	Culemborg	4,41	1,71	-0,08	0,01	-0,01	0,57	0,01	0,59
24	Remmerden	3,61 β	0,91	0,01	0,36	-0,02	0,29	-0,01	0,45
30	's-Gravendeel 1e WVP α	5,23	2,53	-0,46	-	-	-	-	-
31	Zwijndrecht 1e WVP γ	4,72	2,02	-0,32	+0,17	-0,02	0,12	+0,00	0,20
32	Hendrik-Ido-Ambacht	6,30	3,60	-0,27	-0,32	-0,09	1,44	0,02	1,26
33	Dordrecht 1e WVP δ	6,36	3,66	-0,32	-0,09	-0,06	0,72	0,05	0,70
34	Sliedrecht	3,55	0,85	-0,13	-0,38	-0,08	0,26	0,02	0,05
35	Hardinxveld-Giessendam	4,42	1,72	-0,23	+0,00	-0,05	0,34	0,01	0,36
36	Gorinchem	6,88	4,18	-0,14	-0,10	-0,05	1,52	0,16	1,60
37	Brakel	4,99	2,29	-0,11	-0,17	-0,01	0,87	0,10	0,89
38	Waardenburg	4,42	1,72	-0,23	0,32	0,02	0,45	-0,01	0,62
39	Tiel	3,59	0,89	-0,09	0,24	0,01	0,27	0,07	0,47
43	Lent	4,59	1,89	-0,14	-0,82	-0,03	0,93	0,16	0,67
46	Zwolle	3,60	0,90	-0,16	0,14	-0,04	0,10	-0,09	0,06

α = gemiddelde van 2 pompputten in 1984; β = gemiddelde van 1981; γ = gemiddelde van alle pompputten in 1e WVP in 1981; δ = 1969

Tabel 3.10 - Berekende concentratieveranderingen (in mmol l^{-1}) in het onttrokken oevergrondwater (%U $\geq$ 65 %), op diverse locaties. Gebaseerd op analyses uit tabel 3.6

3.3.4 Tijdsafhankelijke variaties

Op kortstondige fluctuaties in de kwaliteit van oevergrondwater zal hier niet worden ingegaan, wel op die van jaarlijks genomen monsters en vooral op trends. Alleen pompstations, die nu en/of vroeger meer dan 50 % oeverfiltraat onttrekken c.q. onttrokken worden beschouwd. De hier onderzochte gegevens zijn ontleend aan de jaarlijkse bemonstering

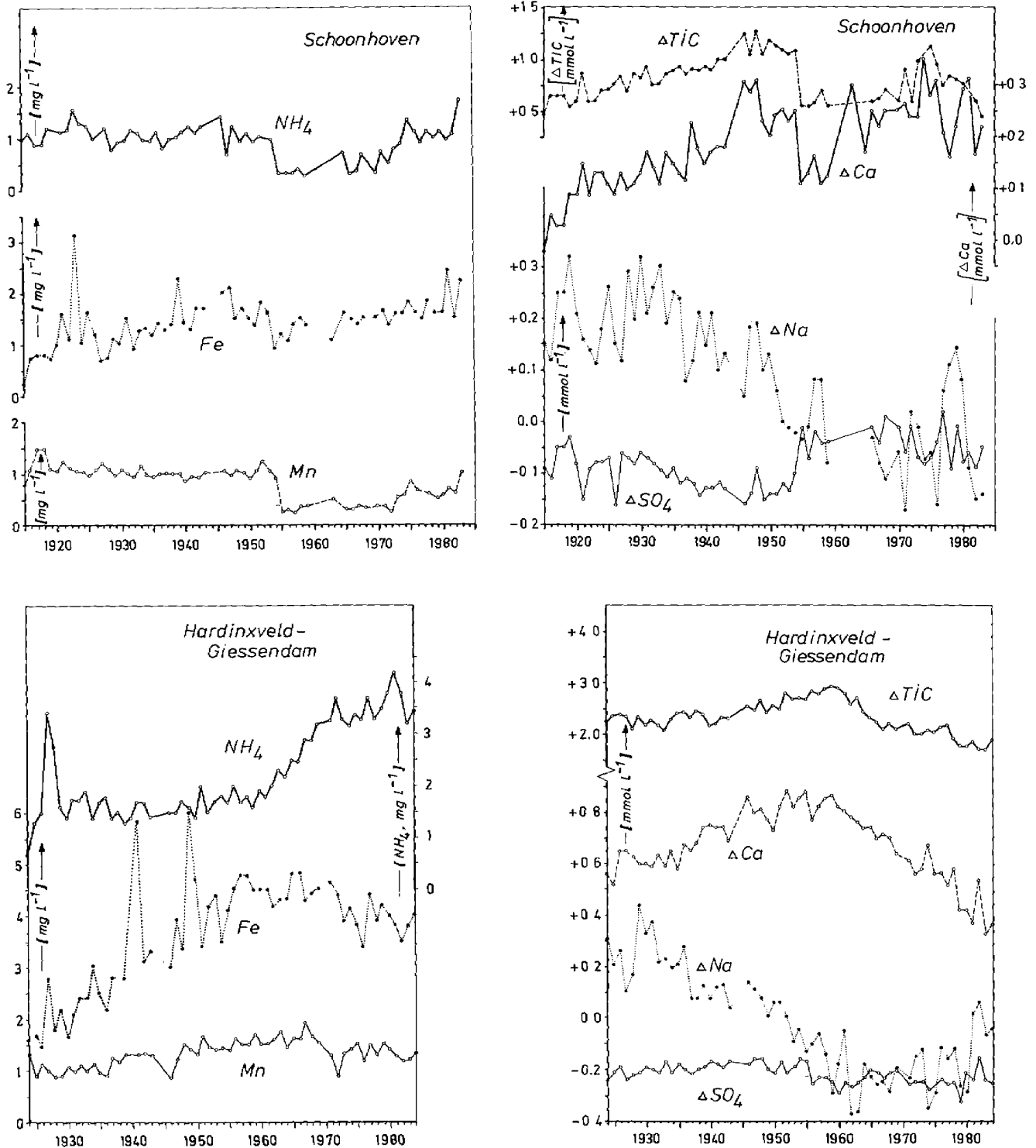


Fig. 3.5 - Fluctuaties in concentratie van NH_4 , Fe en Mn en in kwaliteitsverandering bij bodempassage van SO_4 , TIC ($= HCO_3 + CO_3 + CO_2$), Na en Ca , voor het ruwe water van Schoonhoven (langs de Lek) en Hardinxveld-Giessendam (langs de Beneden Merwede)

en analyse door het RIV van het ruwe water, gedeeltelijk toegankelijk in de VEWIN-statistische overzichten (VEWIN, 1915-1939, 1943, 1949, 1950, 1952, 1957, 1966, 1968, 1973 en 1981) en voor de overige jaren toegankelijk bij het RIVM.

Hiaten zijn hier en daar opgevuld met gegevens destijds verzameld op initiatief van het beherende waterleidingbedrijf.

Presentatie resultaten

Voor een vijftal pompstations is het verloop in NH_4 , Fe en Mn gehalte over de laatste 25-70 jaar geschetst in fig. 3.5 t/m 3.7. Voor Schoonhoven en Hardinxveld-Giessendam (fig. 3.5) is tevens het verloop in concentratieverandering bij bodempassage

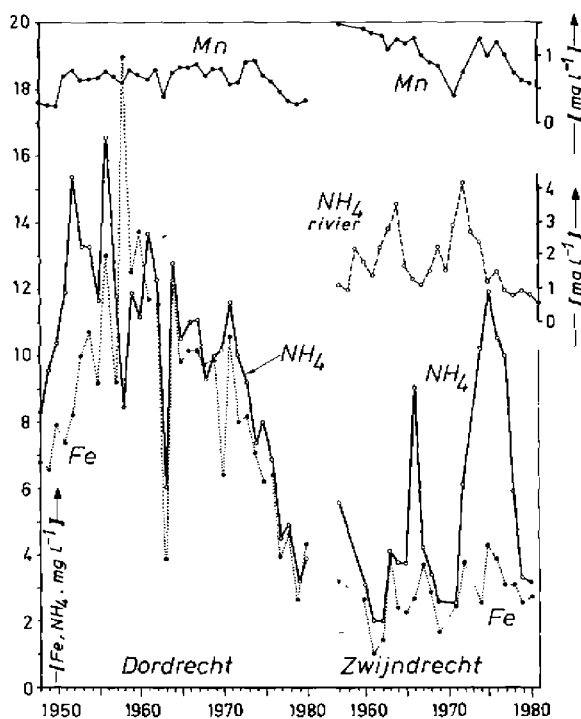


Fig. 3.6 - Fluctuaties in concentratie van NH_4 , Fe en Mn voor het ruwe water van Dordrecht en Zwijndrecht. Het verloop van NH_4 in de voedende rivier is tevens aangegeven

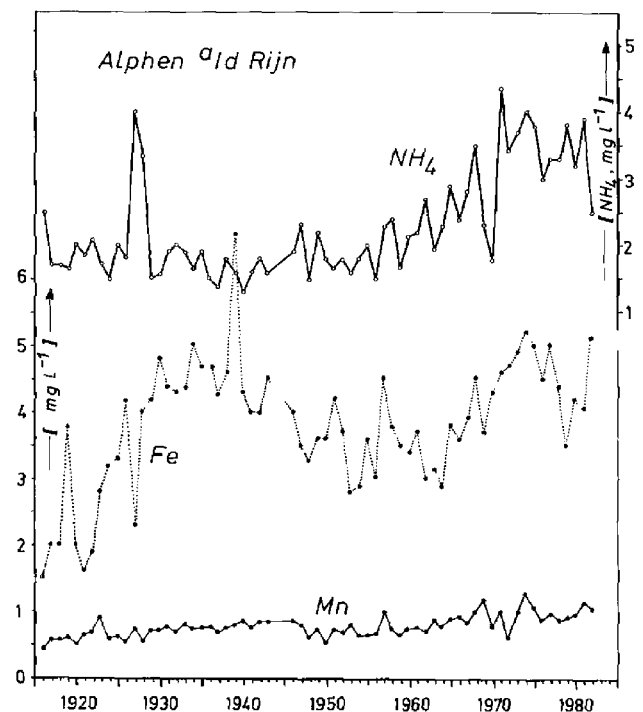


Fig. 3.7 - Fluctuaties in concentratie van NH_4 , Fe en Mn voor het ruwe water van Alphen a/d Rijn

van TIC, SO_4 , Ca en Na weergegeven. Deze pompstations vertonen relatief weinig beïnvloeding van het kwaliteitsverloop door wisselingen in schakelschema van pompputten, dankzij het geringe aantal putten en de geringe variatie in afstand van put tot rivieroever.

Dordrecht en Zwijndrecht (fig. 3.6) ondervinden daarentegen wèl deze beïnvloeding, ook omdat er uit meerdere pakketten gewonnen wordt. Alphen (fig. 3.7) wordt representatief geacht voor de situatie langs de Oude Rijn.

Voor 15 pompstations is verder de over 10 jaar gemiddelde kwaliteit van vroeger en nu geplot middels staafjesdiagrammen in fig. 3.8. Het verloop in kwaliteitsverandering bij 12 van de 15 pompstations geeft fig. 3.9.

Conclusies

Uit de fig. 3.5 t/m 3.9 kan het volgende worden afgeleid met betrekking tot de kwaliteitsontwikkeling van oevergrondwater met de tijd:

- (a) op alle locaties nemen het Cl- en (met uitzondering van Dordrecht) SO_4 -gehalte toe, hetgeen voornamelijk te wijten is aan een analoge stijging in de Rijn (zie ook par. 2.4.3 en fig. 2.28). Voor de SO_4 -stijging langs de Oude Rijn zijn meerdere oorzaken mogelijk.
- (b) op alle locaties, exclusief die langs de Oude Rijn (daar onbekend), geldt praktisch ten alle tijde dat $\Delta\text{SO}_4 < 0$, $\Delta\text{K} < 0$ (met uitzondering van Tiel) en $\Delta\text{Ca}^* > 0$. Dit houdt in, dat er vrijwel continu respectievelijk SO_4 gereduceerd, K geadsorbeerd en gefixeerd en kalk opgelost wordt. Op deze processen wordt nader ingegaan in par. 3.3.6. De omvang van de processen is niet constant met de tijd: de SO_4 -reductie wordt in 50 % van de gevallen zowel meer

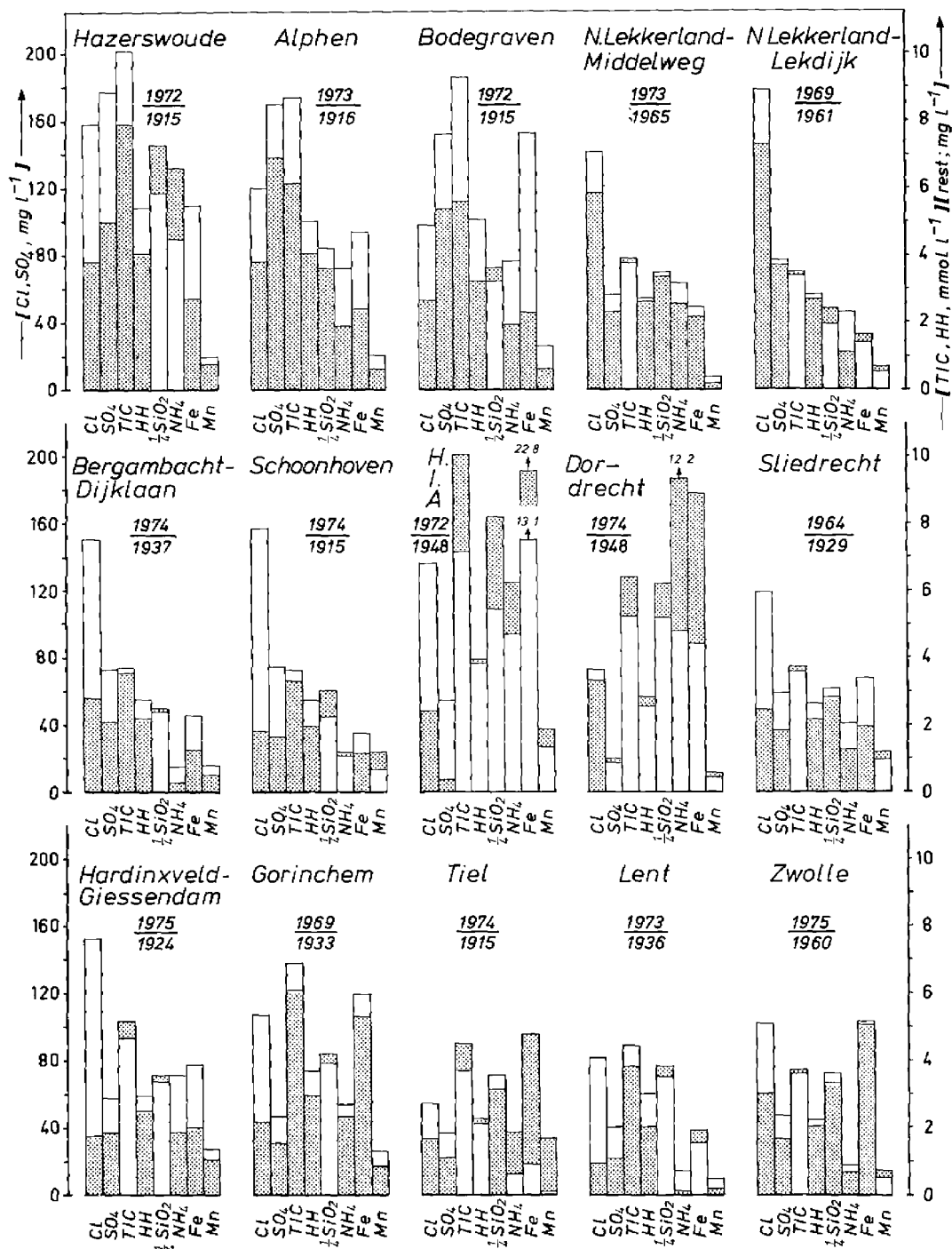


Fig. 3.8 - Over 10 jaar gemiddelde kwaliteit van vroeger en nu (voor beide periodes is het eerste jaar vermeld), van het ruwe water ontrokken door 15 pompstations met meer dan 50 % oeverfiltraat (nu en/of vroeger); vroeger = gearceerde staaf. De hoogste staaf van beide periodes staat achter de laagste. HH = totale hardheid

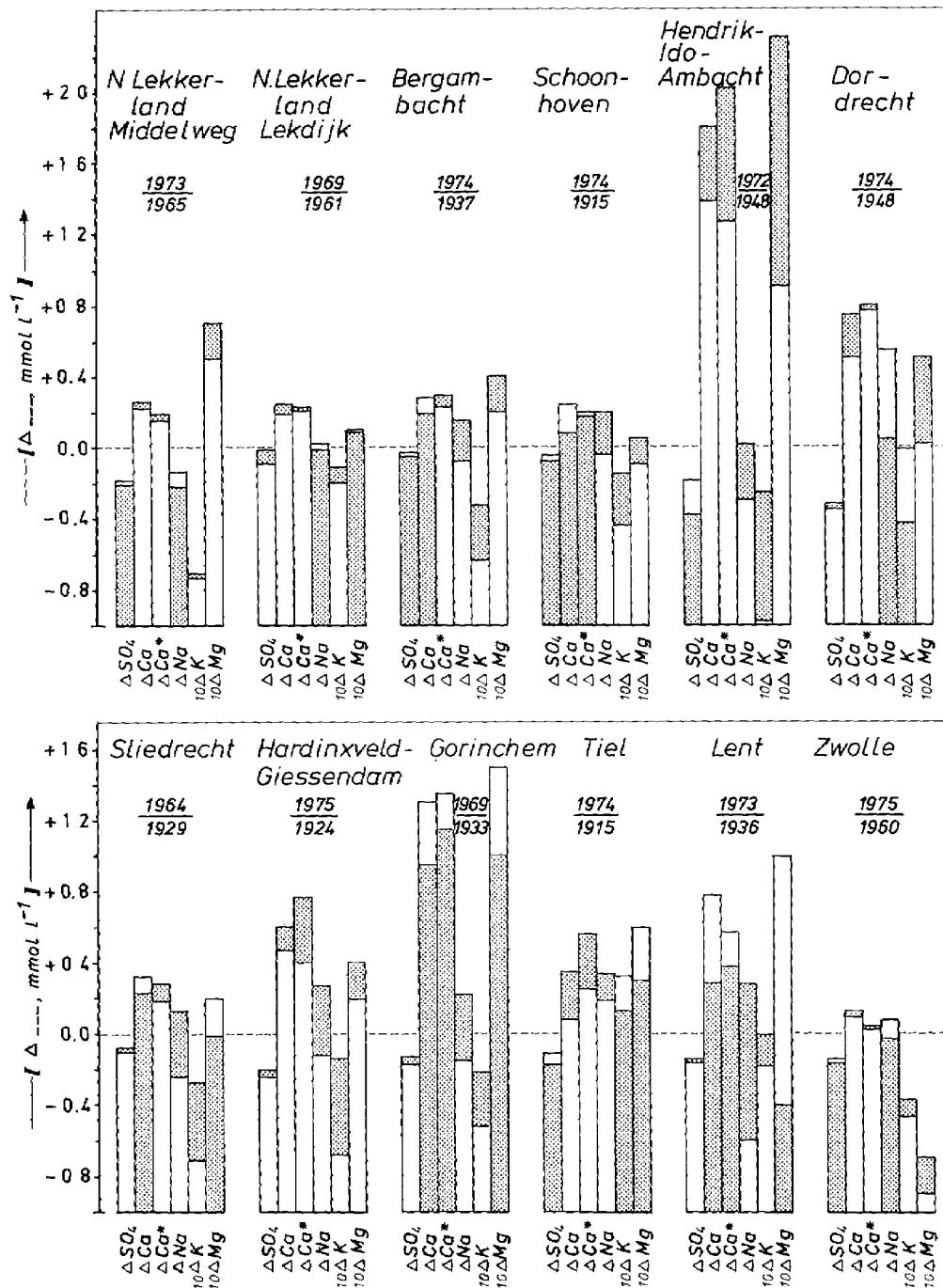


Fig. 3.9 - Over 10 jaar gemiddelde kwaliteitsverandering vroeger en nu (voor beide periodes is het eerste jaar vermeld), van Rijnwater bij bodempassage t/m onttrekking door 12 pompstations. Vroeger = gearceerde staaf. De hoogste staaf van beide periodes staat achter de laagste. HH = totale hardheid

als minder, de Ca^* -toename vermindert in 75 % van de gevallen en de K-afname wordt in 85 % van de gevallen groter.

- (c) op alle locaties neemt ΔNa vanaf 1930 t/m 1970 geleidelijk af, het omslagpunt van positief (door Na-desorptie) naar negatief (door Na-adsorptie) ligt omstreeks 1950 (zie fig. 3.5). Dit verloop houdt duidelijk verband met de in die periode sterk stijgende Cl en Na concentraties in de Rijn (zie fig. 3.1). De sterk toegenomen Na-gehalten van het infiltrerende Rijnwater worden blijkbaar gebufferd door adsorptie. Het nogal sterk fluctuerende verloop van ΔNa moet juist worden opgevat als een teken van sterke buffering van Na-fluctuaties in rivierwater.

- (d) het van de overige pompstations in fig. 3.8 en 3.9 zo afwijkende beeld van Tiel en Dordrecht, wordt veroorzaakt door waterwinning uit diepere pakketten sinds respectievelijk 1971 en 1974 (toen voor een zeer klein deel, sinds 1978 grotendeels). Het sterk dalende Fe, Mn en NH_4 -gehalte bij Dordrecht vanaf 1974 t/m 1978 (fig. 3.6) laat duidelijk het effect van dieper winnen en hierdoor overschakeling op diep "grondwater" zien.

- (e) langs de Lek (Middelweg, Lekdijk, Dijklaan en Schoonhoven) en de Beneden Merwede (Sliedrecht, Hardinxveld en Gorinchem) nemen de totale hardheid (HH), NH_4 en Fe in praktisch alle gevallen toe en TIC af. De toename van Fe verloopt globaal zeer geleidelijk, hetgeen onder andere uit fig. 3.5 volgt. Waar Mn toeneemt, geschiedt dit ook zeer geleidelijk (zie Hardinxveld-Giessendam in fig. 3.5). NH_4 vertoont bij veel pompstations naast een geleidelijke ook een versnelde toename in de periode 1955-1973, wellicht ten gevolge van de in die tijd sterk toenemende vervuiling van de Rijn.

- (f) bij Schoonhoven verspringt het kwaliteitsverloop zeer opvallend in 1955. Dit hangt samen met een verplaatsing van het puttenveld in dat jaar. De concentraties van NH_4 , Fe en Mn, alsmede ΔTIC , ΔCa en ΔSO_4 liggen bij het nieuwe pompstation een stuk lager dan vóór 1955, doch vertonen alras opnieuw een stijgende tendens. Ten grondslag hieraan ligt waarschijnlijk de verhoogde stroomsnelheid van het grondwater ten gevolge van de onttrekking.

- (g) langs de Oude Rijn nemen overal TIC, de totale hardheid, Fe en Mn toe; vooral Mn en in mindere mate Fe geleidelijk (zie fig. 3.6). In 2 van de 3 gevallen neemt SiO_2 af en NH_4 toe. De toename van NH_4 en TIC geschiedt vooral in de periode 1955-1973, mogelijk als gevolg van een in die jaren sterk toenemende vervuiling (ook) van de Oude Rijn

- (h) bij Lent, Zwolle en Hendrik-Ido-Ambacht vertoont het kwaliteitsverloop overeenkomsten met dat langs de Lek en Beneden Merwede. Er zijn echter enkele verschillen: bij Lent en Hendrik-Ido-Ambacht neemt het Fe-gehalte af, bij Zwolle wordt ΔNa positief in plaats van negatiever en bij Hendrik-Ido-Ambacht neemt NH_4 af. Deze verschillen hangen mogelijk samen met wijzigingen in het puttenveld, zoals voortdurende uitbreidingen bij Zwolle met betrekking tot het 1e pakket en winning uit het tweede sinds 1978.

- (i) bij Zwijndrecht lijkt het NH_4 -verloop qua patroon op dat in de rivier, indien een faseverschuiving van 3 jaar wordt gehanteerd. Hierop wordt nader ingegaan in par. 3.3.6.

- (j) in de meeste gevallen geldt voor beide periodes in fig. 3.8, dat ΔMg positief is, al is het weinig. Dit duidt erop, dat er nog een Mg-bron is naast de Rijn. Enerzijds kan het bijgemengde grondwater met relatief veel Mg hiervoor verantwoorde-

lijk zijn, anderzijds hoeft de oplossende kalk niet zuiver CaCO_3 te zijn, doch kan deze enig Mg bevatten.

3.3.5 Ruimtelijke variaties

Binnen een puttenveld kan de kwaliteit van onttrokken oevergrondwater ruimtelijk grote verschillen te zien geven. Voor Zwijndrecht en Zwolle is dit middels een bovenaanzicht van het le watervoerende pakket (WVP) en voor Remmerden door middel van een dwarsdoorsnede geïllustreerd in respectievelijk fig. 3.10 t/m 3.12.

Zwijndrecht (fig. 3.10):

In de noordoost-hoek en het zuiden van het puttenveld zijn onder andere de HCO_3^- , NH_4^- en Mn-gehalten relatief (erg) laag en de SO_4^- -concentraties hoog.

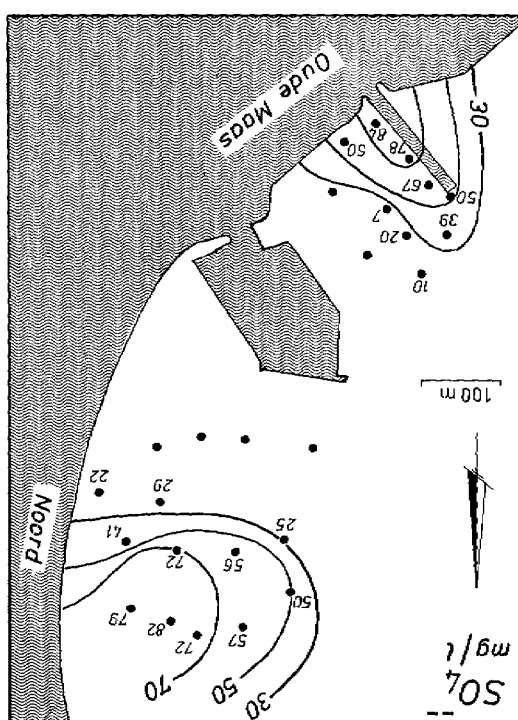
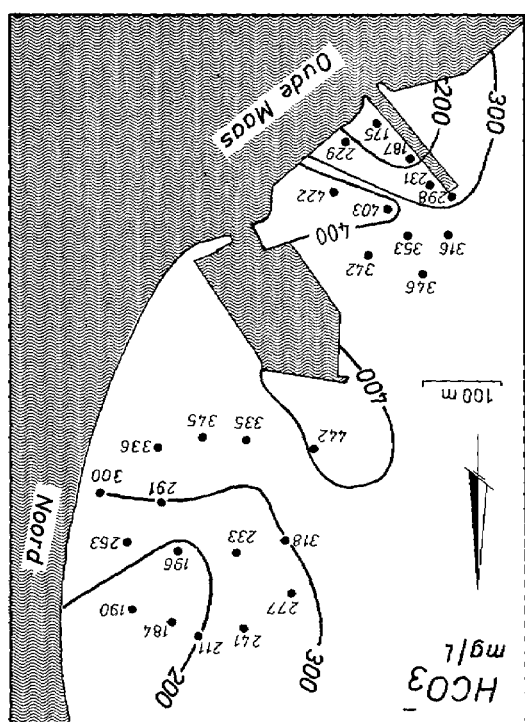
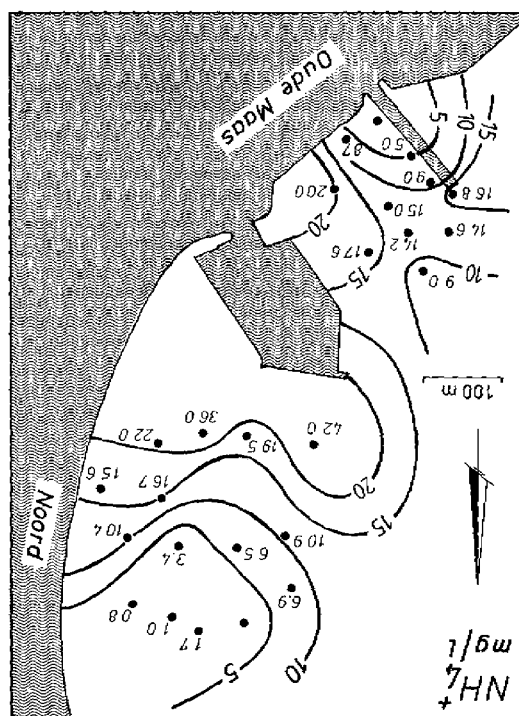
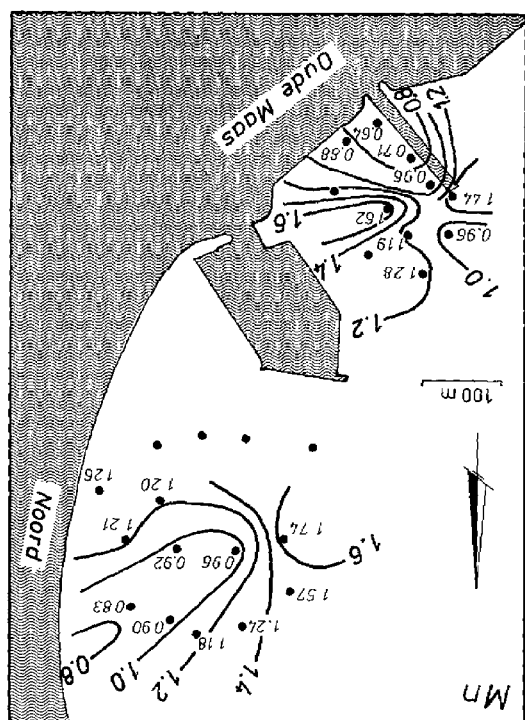
Op deze plaatsen is duidelijk sprake van minder contact met organische stof. Elders leidt een sterke interactie van water met organische stof tot onder andere SO_4^- -reductie, HCO_3^- en NH_4^- -productie en Mn-mobilisatie.

Het geschetste ruimtelijke beeld kan twee oorzaken hebben: (a) minder slibaccumulatie op de rivierbodem in de noordoost-hoek en het zuiden; en (b) doorsnijding van het eerste slecht doorlatende pakket (SDP) door de rivier of een zandige geulopvulling ter plaatse van de noordoost-hoek en het zuiden van het wingebied. Langs het noorden van het puttenveld is inderdaad een zandige geulopvulling door de Rijks Geologische Dienst geconstateerd (Grakist, RIVM, mond. mededeling).

Zwolle (fig. 3.11):

Binnen het puttenveld valt een min of meer hoefijzervormig gebied op, met 2-3 maal hogere As- en

Fig. 3.10 - Ruimtelijke variatie in kwaliteit van oevergrondwater in het Ie watervoerende pakket op het puttenveld van Zwijnrecht in 1981 (gegevens verkregen van het Waterleidingbedrijf Oost-IJsselmonde)



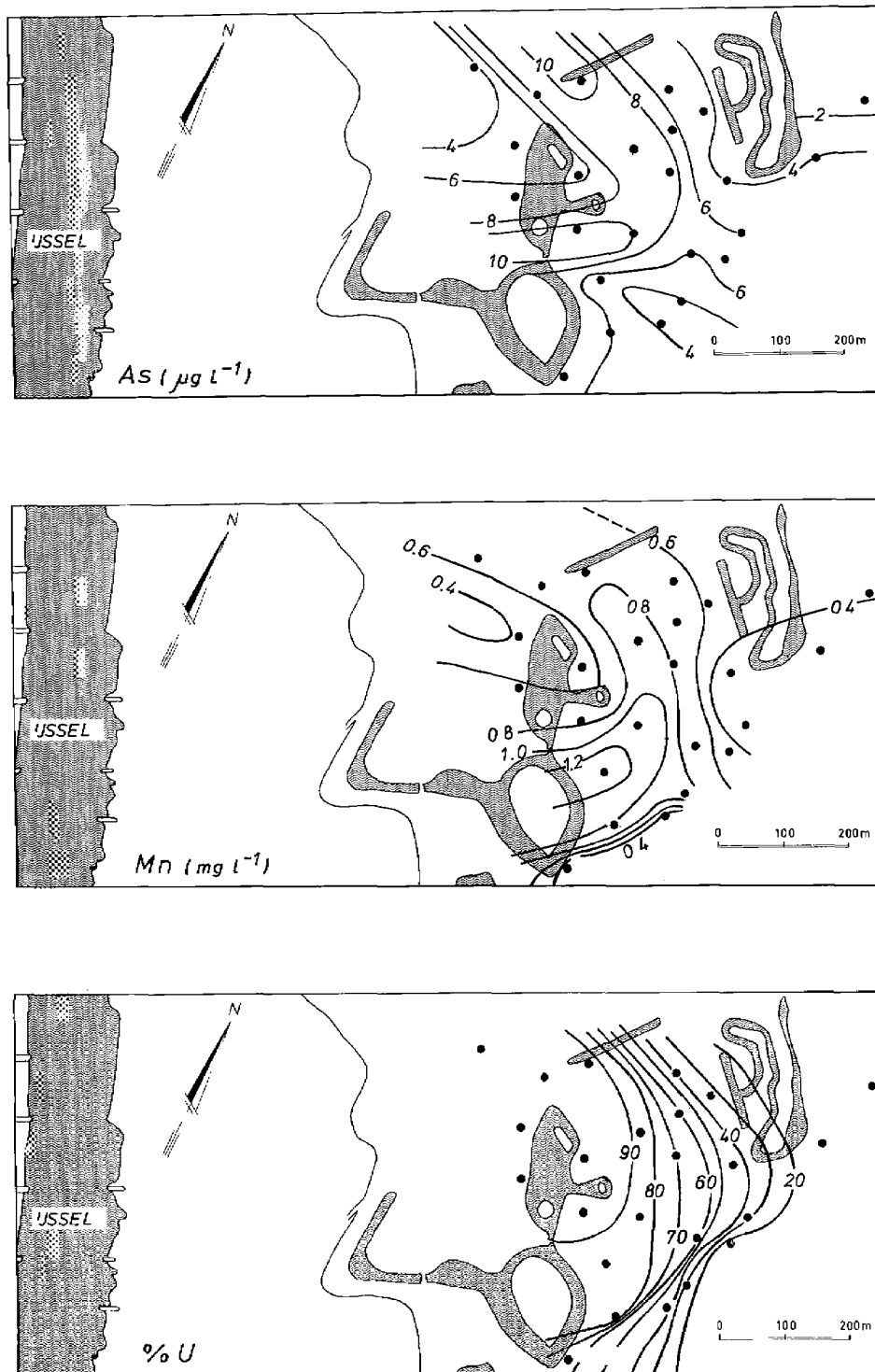


Fig. 3.11 - Ruimtelijke variatie in kwaliteit van (oever)grondwater in het 1e watervoerend pakket op het puttenveld van Zwolle in 1982 (As en Mn; gegevens verkregen van het Waterwinningsbedrijf). Percentage oeverfiltraat (%U) in 1983 (gebaseerd op gegevens in Haak, 1984)

Mn-gehalten dan erbuiten. Het percentage oeverfiltraat is hier 70-95 %. De meest waarschijnlijke verklaring van het ruimtelijke patroon is toestroming van (a) relatief anaeroob oevergrondwater (dankzij meer contact met organische stof) met hoge Mn- en As-gehalten naar het hoefijzervormige gebied, (b) minder anaeroob oevergrondwater met lage Mn- en As-concentraties naar het door het hoefijzer omarmde gebied, en (c) toestroming van grotendeels "grondwater" met lage Mn- en As-gehalten elders.

Remmerden (fig. 3.12):

In het profiel loodrecht op de Lek zijn drie water-soorten onderscheiden: (a) van de Utrechtse Heuvelrug afstromend "grondwater", dat vóór de ont-trekking door PP1 en PP2 het 1e, 2e (en 3e) water-

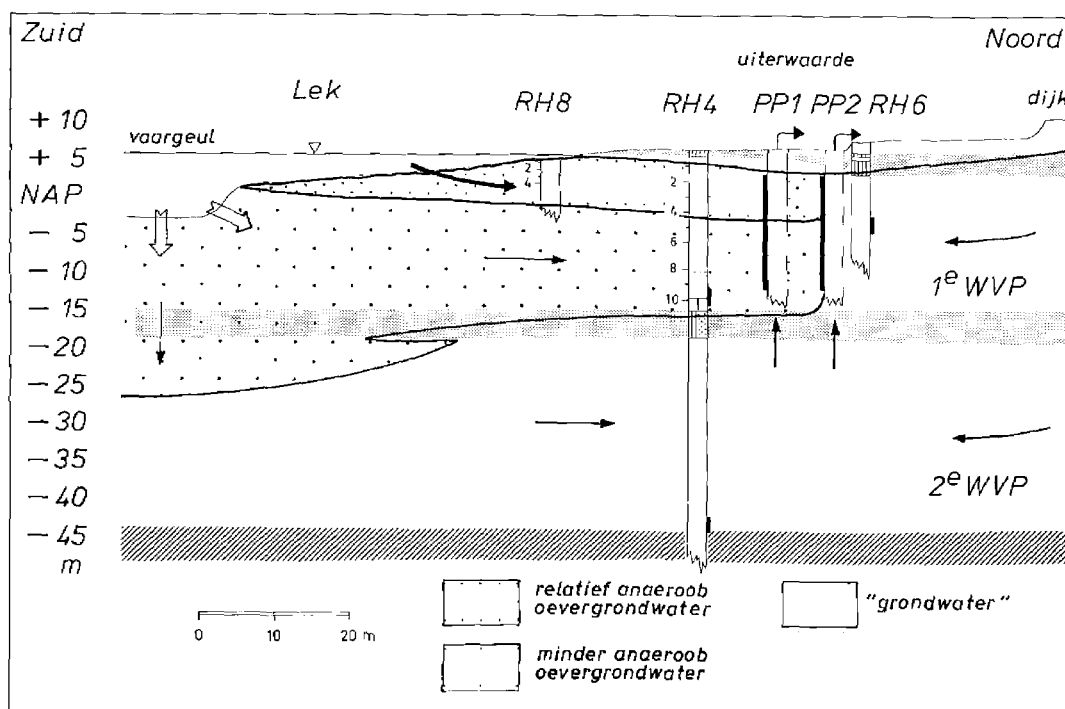


Fig. 3.12 - Verbreiding van watersoorten "en profiel" bij Remmerden. Bemonstering mini-, peil- en pompfilters in de periode 1979-1981 (gegevens verkregen van drs. J. van der Laan, WMN)

voerende pakket ter plaatse van fig. 3.11 geheel vulde; (b) ondiep, relatief anaeroob oevergrondwater met hoge NH_4^- , Mn- en HCO_3^- -gehalten en zeer lage NO_3^- -concentraties. Dit water infiltreert tussen de strekdammen in de Lek en ontmoet relatief veel geaccumuleerd bodemslib; en (c) diep, in de vaargeul geïnfiltreerd, minder anaeroob oevergrondwater met vooral hoge NO_3^- -gehalten.

3.3.6 Processen

Algemeen overzicht

De transformatie van Rijnwater in Rijnsoevergrondwater vertoont grote overeenkomsten met de kwaliteitsveranderingen van kunstmatig geïnfiltreerd Rijnwater in de duinen, alsmede met de kwaliteitsveranderingen van duinwater (= "grondwater" in de duinen) tijdens passage van klei- en veenlagen. De in die regio opgedane ervaringen (Stuyfzand, 1984a en b; Stuyfzand et al., 1985; Stuyfzand, 1985a,b,c) kunnen derhalve worden overgedragen naar het rivierengebied.

De volgende hoofdprocessen liggen ten grondslag aan de bij bodempassage optredende kwaliteitsveranderingen:

- (a) filtratie van zwevende bestanddelen;
- (b) nitrificatie van ammonium (NH_4);
- (c) ontleding van organische stof, zowel afkomstig van de Rijn als van het doorstroomde pakket;
- (d) de vorming van sulfideneerslagen nabij de oever;
- (e) oplossing van anorganische bestanddelen van het poreuze medium;
- (f) uitwisseling (ook voorlopig nog netto-adsorptie c.q. fixatie) van kat- en anionen;
- (g) putverstoppingsreacties.

Op deze processen wordt in het navolgende ingegaan. Een kwantificering volgt in par. 3.3.7.

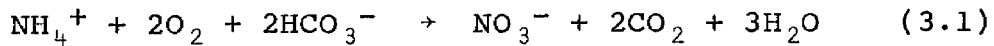
Filtratie:

Tijdens de eerste centi- tot decimeters bodempassage worden in de rivier voorkomende zwevende deeltjes voor 99,9...% verwijderd uit het water. Dit leidt in eerste instantie tevens tot verwijdering uit water van aan slib gebonden stoffen en wel des te meer naarmate deze lutofieler (= meer slibminnend) zijn (zie fig. 3.3B). Zou het effect van de filtratie bij bodempassage dat van membraanfiltratie (0,45 μm) evenaren en zouden er geen andere processen werkzaam zijn, dan verwacht men verwijderingspercentages gelijk aan het percentage slibgeboden voor elke stof en gehalten in oevergrondwater gelijk aan die gemeten in gefiltreerd Rijnwater (zie tabel 3.1 t/m 3.3). Bij benadering zou dit kunnen gelden voor Be, Ba, Ni, As, Hg en Pb. De concentraties van TOC, Li, B, V?, Cr, Co?, Cu, Zn en Cd? worden echter nog verder verlaagd dan door filtratie alleen.

In latere instantie kan het resultaat van filtratie worden tegengewerkt door mobilisatie vanuit geaccumuleerd bodemslib, bijvoorbeeld van As dat onder andere in de raai waarnemingsputten bij Opperduit dicht bij de Lek in hogere concentraties in oevergrondwater voorkomt dan ooit in de Lek gemeten.

Nitrificatie van ammonium

Op plaatsen met weinig slibaccumulatie en weinig organische stof in het pakket gaan de eerste cms bodempassage vergezeld van de omzetting van NH_4 via NO_2 in NO_3 door mediatie van bacteriën. De "overall" reactie is als volgt:



Het gevormde NO_3 verdwijnt echter (bijna) volledig voorbij deze zône (zie volgende proces). Waar wel veel bodemslib ligt, wordt de zuurstof mogelijk direct verbruikt voor oxydatie van organische stof en blijft NH_4 stabiel.

Ontleding van organische stof

Organische stof is in opgeloste of colloïdale toestand aanwezig in het oevergrondwater en als vaste fase in het poreuze medium. Ter versimpeling van reactievergelijkingen kan organische stof meestal gevoeglijk worden aangeduid als CH_2O (Stumm & Morgan, 1981).

Ontleding ervan geschiedt bij voortgaande bodempassage in een van de atmosfeer praktisch gesloten systeem, door steeds zwakkere oxydatoren, daar de sterkste het eerst worden verbruikt. Derhalve wordt eerst O_2 verbruikt dan NO_3 en bijna tegelijkertijd MnO_2 , vervolgens $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en bijna gelijktijdig doch theoretisch in volgorde SO_4 , CO_2 en N_2 (Stumm & Morgan, 1981), volgens de reacties in tabel 3.11. Het MnO_2 en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kunnen als vaste fase aanwezig zijn, terwijl CH_2O in water voorkomt. Het omgekeerde kan ook, wanneer MnO_2 en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zich als colloïdale deeltjes in water bevinden. Anders moeten (3.4) en (3.5) worden opgevat als de "overall" reactie van eerst congruente oplossing van respectievelijk MnO_2 en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en vervolgens oxydatie van organische stof door respectievelijk Mn^{4+} en Fe^{3+} .

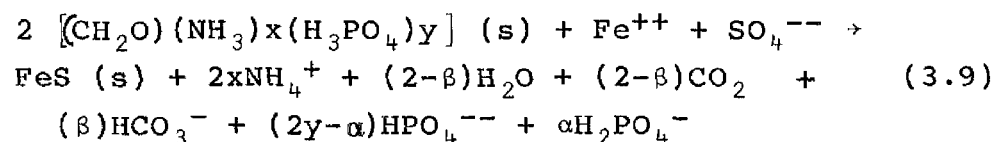
Het bij reactie (3.6) gevormde HS^- geeft in het algemeen aanleiding tot de vorming van ijzersulfiden en zeer lage concentraties H_2S (genoeg om naar rotte eieren te stinken).

Tabel 3.11 - Mineralisatie van organische stof (vereenvoudigd weergegeven door CH_2O) tijdens bodempassage van oevergrondwater in een van de atmosfeer gesloten systeem, successievelijk door steeds zwakkere oxydatoren (O_2 = sterkst; N_2 = zwakst)

Reactie	vergelijking	nr
Aerobe respiratie	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(3.2)
Denitrificatie	$\text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$	(3.3)
Mn(IV)-reductie	$\text{MnO}_2 + \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \frac{3}{2} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{HCO}_3^-$	(3.4)
Fe(III)-reductie	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{7}{4} \text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{HCO}_3^- + \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$	(3.5)
Sulfaat-reductie	$\text{SO}_4^{--} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$	(3.6)
Methaan fermentatie	$\text{CO}_2 + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	(3.7)
Stikstof fixatie	$\text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{CH}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{HCO}_3^-$	(3.8)

Bij de in tabel 3.11 aangegeven reactie-volgorde hoort een ecologische successie van microorganismen, die de reacties biologisch katalyseren. Bekend is, dat bij de reacties (3.2), (3.3) en (3.6) t/m (3.8) respectievelijk aerob heterotrofen, denitrificeerders, sulfaat-reduceerders, methaan bacteriën en niet-fotosynthetische stikstof fixeerders betrokken zijn (hoofdstuk 6).

Belangrijk is nog, dat de mineralisatie van organische stof tevens leidt tot het verschijnen in water van NH_4 en PO_4 , namelijk vanaf het moment, dat NO_3 is opgesoupeerd via reactie (3.3). Dit kan worden geschematiseerd door



waarin:

(s) = als vaste fase; $\beta = (2x-4y+\alpha)$; HPO_4^{--} en H_2PO_4^- = vormen, waarin orthofosfaat voorkomt bij een pH van 7-8; voor x en y werd in de duinen een waarde afgeleid van respectievelijk 0,066 en 0,006 (Stuyfzand, 1985a).

In principe kan oevergrondwater de reacties (3.2) t/m (3.8) doorlopen. Dit hangt echter geheel af van de beschikbaarheid van ontleedbare organische stof. Deze is in het rivierengebied lang niet overal even groot, dankzij verschillen in enerzijds slibaccumulatie op de bodem van het rivierbed en anderzijds de dikte en ontwikkeling van het eerste slecht doorlatende pakket (zie fig. 2.2 t/m 2.5).

De mineralisatie van in rivierwater opgeloste (en colloïdale) organische stof (in 1980-1983 en 1974-1976 respectievelijk circa 4 en 7 mg l⁻¹) leidt maximaal tot volledige denitrificatie; in werkelijkheid waarschijnlijk tot niet meer dan een gedeeltelijke zuurstofconsumptie, daar niet alle DOC uit de rivier geoxideerd wordt.

Bij Hendrik-Ido-Ambacht wordt zoveel organische stof afgebroken, dat het stadium van methaanvorming ruimschoots gehaald wordt. Hierop duiden althans hoge concentraties aan CH₄, TIC en NH₄, alsmede een ten opzichte van de rivier sterk afgenomen SO₄-gehalte en afwezigheid van O₂ en NO₃ (zie tabel 3.6, 3.7 en 3.10).

In het ruwe water van Remmerden komt daarentegen NO₃ voor, ontbreekt CH₄ praktisch, is het SO₄-gehalte vrijwel gelijk aan dat in de Lek en is het gehalte aan TIC laag en Mn hoog.

Dit wijst erop, dat de afbraak van organische stof hier relatief gering van omvang is, leidend tot het stadium van denitrificatie en Mn (IV)-reductie (zie tabel 3.11).

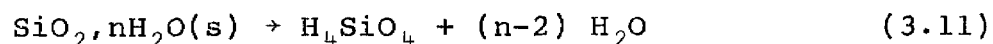
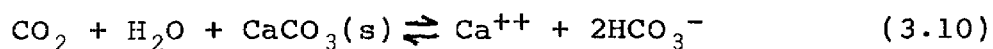
Vorming van sulfideneerslagen

Het bij reactie (3.6) vrijkomende HS⁻ + H₂S reageert grotendeels met het tevoren opgeloste Fe⁺⁺ (reactie 3.5) en vormt een ijzersulfideneerslag, doorgaans FeS (= mackinawiet). De "overall" reactie is reeds

gegeven als (3.9). Zowel door coprecipitatie met FeS als afzonderlijke vorming van sulfideneerslagen kunnen tevens zware metalen als Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg en Pb uit water verdwijnen. Dit lijkt in Duitsland vooral met betrekking tot Cu en Cd een belangrijk proces (Förstner & Müller, 1975).

Oplossing van diverse mineralen

In belangrijke mate lossen kalk en zeer waarschijnlijk biogeen SiO₂ (onder andere kiezelsceletjes van diatomeeën, verkiezeld riet, sponsnaalden) in oevergrondwater op; respectievelijk volgens



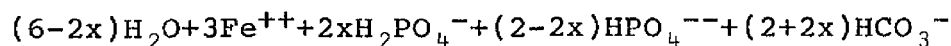
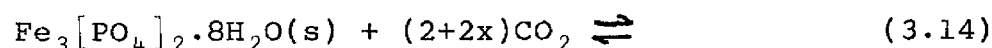
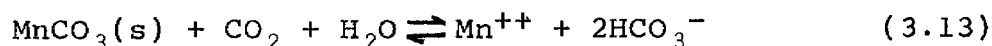
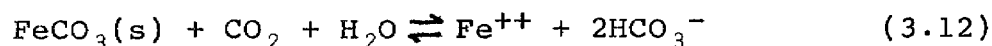
De oplossing van kalk wordt grotendeels veroorzaakt door het bij de reacties (3.1), (3.6) of liever (3.9) en (3.7) geproduceerde koolzuur (CO₂). Het rivierwater is onderverzadigd ten aanzien van biogeen SiO₂, dat een met silicagel en opaal vergelijkbare hoge oplosbaarheid vertoont (Kamatani, 1971).

De aanwezigheid ervan in de Westland Formatie, die het eerste slecht doorlatende pakket vormt globaal ten westen van de lijn Tiel-Remmerden, blijkt uit onderzoek door onder andere Van Straaten (1954) en Van der Werff (1957). Het grootste deel van de toename van SiO₂ (in water als H₄SiO₄ aanwezig) komt dus waarschijnlijk van reactie (3.11) en niet van de vermeende (onder andere Glasbergen et al., 1980) oplossing van veldspaten, die in dit milieu betrekkelijk stabiel zijn.

Het meeste kalk en biogeen SiO₂ wordt in oevergrondwater opgelost, waar ook het meeste organische

stof gemineraliseerd wordt. Voor kalk is dit een causaal verband. Voor biogeen SiO_2 is het verband tweeledig: enerzijds is het rijkelijker voorhanden in sediment met veel organische stof, anderzijds wordt de oplosbaarheid ervan verhoogd door verwijdering van op het biogene SiO_2 zittende elementen (vooral Fe), die het oplossingsproces vertragen, door complexvorming met organische verbindingen, die vrijkomen tijdens het mineralisatieproces (Lewin, 1961).

Andere vooral met veen geassocieerde mineralen, die kunnen oplossen, zijn sideriet (FeCO_3), rhodochrosiet (MnCO_3) en vivianiet ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), respectievelijk volgens:



waarin: $0 \leq x \leq 1$

In gebieden met veel veen in de ondergrond, waardoor oevergrondwater stroomt, kunnen deze reacties belangrijk zijn. Dit is met name het geval bij de westelijkst gelegen puttenvelden (Ridderkerk, Hendrik-Ido-Ambacht, Zwijndrecht, Dordrecht vroeger, 's-Gravendeel).

Sorptie en fixatie

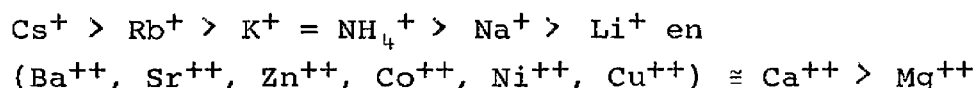
Vooraf bodemslib en het eerste slecht doorlatende pakket vertonen, dankzij een hoog gehalte aan kleimineralen, organische stof en andere fijnkorrelige

bestanddelen, een hoge uitwisselingscapaciteit voor kationen en in mindere mate anionen.

Dit houdt in, dat kwaliteitsfluctuaties in Rijnwater op korte en lange termijn bij bodempassage min of meer gebufferd worden door tijdelijke ad- en/of desorptie. Doordat er een voorkeursvolgorde bestaat, belanden ionen selectief in het adsorptie-complex of worden zelfs in het kristalrooster opgenomen. In het laatste geval is sprake van fixatie, al is deze niet geheel irreversibel.

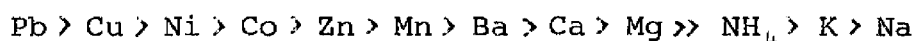
Indien het een overgangsvorm tussen sorptie en fixatie betreft, spreekt men van chemisorptie.

Bekend is onder andere uit de landbouw (Scheffer & Schachtschabel, 1970), dat K en NH_4 gefixeerd kunnen worden. Een algemene, doch van het type ionenwisselaar en de pH afhankelijke volgorde van bindingsintensiteit aan klei is (Bolt & Bruggenwert, 1978):

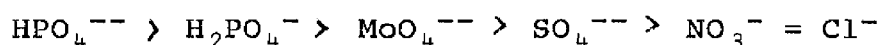


waarbij in het algemeen $\text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$

Voor organische stof is de volgorde daarentegen (Scheffer & Schachtschabel, 1970):



Dezelfde auteurs geven voor anionen de volgorde:

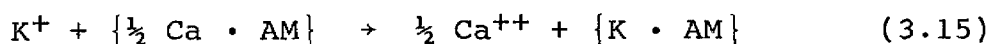


Bij een pH > 6 is de sorptie van SO_4 , NO_3 en Cl verwaarloosbaar, dus ook in geval van alle soorten Rijnsoevergrondwater.

In par. 3.3.4 is reeds naar voren gebracht, dat:

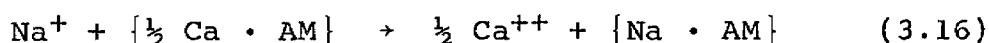
(a) K uit oevergrondwater verdwijnt door adsorptie en fixatie en wel vanaf de eerste K-metingen door het RIV in 1959 tot op heden.

De reactie is waarschijnlijk als volgt:



(b) Na periodiek geadsorbeerd en gedesorbeerd is.

De reactie is waarschijnlijk als volgt:



Enig bewijs hiervoor is het tegenovergestelde verloop van ΔCa en ΔNa tot circa 1950 in fig. 3.5; en (c) het NH_4 -verloop van het ruwe water te Zwijndrecht 3 jaar verschoven lijkt ten opzichte van dat van de rivier (fig. 3.6). Dit kan (maar hoeft niet) te wijzen op sorptie van NH_4 .

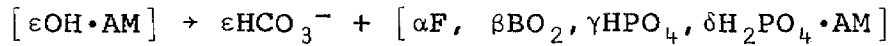
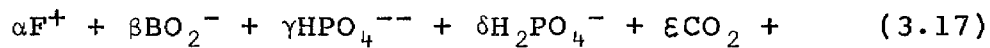
Belangrijk is de consequentie van Ca ad- en desorptie voor het kalk-koolzuurevenwicht (Stuyfzand, 1984a). Blijft dit evenwicht namelijk gehandhaafd en wordt er niet gelijktijdig CO_2 verbruikt of bijgevoerd, dan zal kalk respectievelijk moeten oplossen en neerslaan volgens reactie (3.10). Een deel van de verandering in Ca-concentratie ten gevolge van sorptie wordt op deze wijze gebufferd.

Op de oorzaak van het gebrek aan huidige sorptie van Mg is reeds gewezen in par. 2.3.3.

In hoeverre sorptie van nevenbestanddelen nog leidt tot een verdere verwijdering uit oevergrondwater is moeilijk aan te geven.

Sorptie van $F BO_2^-$ (aangenomen dat dit de belangrijkste geladen species van B is) en fosfaat (als

HPO_4^{--} en H_2PO_4^-) kan worden voorgesteld door:



waarin $\varepsilon = (\alpha + \beta + 2\gamma + \delta)$ en AM = adsorberende medium.

De netto-adsorptie van F en B(+ Li) is reeds aan de orde gekomen in respectievelijk par. 2.3.5 en 2.3.7. De (chemi)sorptie van fosfaat volgt uit het feit, dat in het ruwe water van onder andere Remmerden en Rodenhuis en in monsters uit de waarnemingsputten te Opperduin nog steeds lagere PO_4 -gehalten worden gemeten dan in de rivier sinds 1970.

Deze (chemi)sorptie is ook in weinig anaerobe rivierwater-infiltratiesystemen in de duinen vastgesteld (De Groot, 1981; Stuyfzand, 1984b, 1985c).

Hoge orthofosfaatgehalten in oevergrondwater zijn bijna altijd het gevolg van de mineralisatie van organische stof volgens (3.9) en gebrek aan (zichtbare) sorptie.

Putverstoppingsreacties

In het rivierengebied treedt een typische vorm van putverstopping op, namelijk één waarbij de vorming van ijzersulfiden en daarnaast de accumulatie van organische stof een hoofdrol lijken te spelen (Van Beek & Kooper, 1980).

Dit houdt in, dat ijzersulfiden niet alleen in bodemslib of daaronder in het eerste slecht doorlatende pakket worden gevormd, doch tevens dicht bij de pompput, juist buiten het boorgaat.

Voor de kwaliteit van onttrokken oevergrondwater heeft deze verstopping dus (enige) betekenis, daar

de concentraties van SO_4 , Fe en mogelijk enkele zware metalen worden verlaagd en die van TIC en mogelijk Ca verhoogd.

Omtrent de exacte oorzaak van deze vorm van putverstopping wordt nog in het duister getast (Van Beek, 1984). De theorie knelt, wanneer een voldoende grote koolstofbron wordt gezocht voor sulfaatreducerende bacteriën om ijzersulfiden te kunnen vormen (Van Beek & Van der Kooij, 1982).

3.3.7 Kwantificering

Het is nuttig om met behulp van een massabalans plus reactieschema na te gaan of en zo ja hoe de in par. 3.3.6 beschouwde processen in staat zijn om rivierwater te transformeren in oevergrondwater. Enerzijds levert dit een controle op van het gehanteerde model, dat in feite niets anders is dan een serie reactievergelijkingen in een bepaalde volgorde. Anderzijds verschaft het inzicht in het belang c.q. gewicht van bepaalde reacties.

Een massabalans plus reactieschema is opgesteld voor twee situaties, namelijk bij Bergambacht-Dijklaan en Hardinxveld-Giessendam. Tabel 3.12 geeft hiervan het resultaat.

De gevolgde werkwijze:

- De samenstelling van het rivierwater, waaruit het onttrokken oevergrondwater op beide locaties is ontstaan, is gereconstrueerd door (a) berekening van Na, K, Ca, Mg en SO_4 uit het Cl-gehalte van het oevergrondwater middels de in tabel 3.5 gegeven betrekkingen; en (b) discretisatie van de cumulatieve frequentieverdeling van verblijftijden van Hardinxveld-Giessendam (zie fig. 2.9) in hele jaren, hieraan de historische kwaliteit van het rivierwater te koppelen en vervolgens proportioneel

BERGAMBACHT-DIJKLAAN, JUNI 1983

	NH ₄	O ₂	NO ₃	SO ₄	CO ₂	HCO ₃	Fe	Mn	CH ₄	Na	K	Ca	SiO ₂
rivier	55	256	235	849	154	2530	0,1	1	0	3816	184	2036	100
<u>reacties</u>													
55 * (3.1)	-55	-110	55	-	110	-110	-	-	-	-	-	-	-
146 * (3.2)	-	-146	-	-	146	-	-	-	-	-	-	-	-
290 * (3.3)	-	-	-290	-	73	290	-	-	-	-	-	-	-
12 • (3.4)	-	-	-	-	-18	24	-	12	-	-	-	-	-
77 * (3.5)	-	-	-	-	-135	154	77	-	-	-	-	-	-
13 * (3.7)	-	-	-	-	13	-	-	-	13	-	-	-	-
22 * (3.8)	44	-	-	-	11	44	-	-	-	-	-	-	-
30 * (3.9)	-	-	-	-30	60	-	-30	-	-	-	-	-	-
124 * (3.10)	-	-	-	-	-124	248	-	-	-	-	-	124	-
51 • (3.11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51
79 * (3.15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-79	40	-
53 * (3.16)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-53	-	27	-
Dijklaan ruw, berekend	44	0	0	819	290	3180	47	13	13	3763	105	2227	151
Idem, gemeten	44	0	0	819	290	3187	47	13	13	3763	105	2313	151

HARDINXVELD-GIESSENDAM, JUNI 1983

	NH ₄	O ₂	NO ₃	SO ₄	CO ₂	HCO ₃	Fe	Mn	CH ₄	Na	K	Ca	SiO ₂
rivier	55	256	235	815	154	2530	0,1	1	0	3576	175	1993	100
<u>reacties</u>													
55 * (3.1)	-55	-110	55	-	110	-110	-	-	-	-	-	-	-
146 * (3.2)	-	-146	-	-	146	-	-	-	-	-	-	-	-
290 * (3.3)	-	-	-290	-	73	290	-	-	-	-	-	-	-
21 * (3.4)	-	-	-	-	-32	42	-	21	-	-	-	-	-
295 * (3.5)	-	-	-	-	-516	590	295	-	-	-	-	-	-
25 * (3.7)	-	-	-	-	25	-	-	-	25	-	-	-	-
97 * (3.8)	194	-	-	-	-49	194	-	-	-	-	-	-	-
227 • (3.9)	-	-	-	-227	454	-	-227	-	-	-	-	-	-
34 • (3.10)	-	-	-	-	-34	68	-	-	-	-	-	34	-
111 * (3.11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111
55 * (3.15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-55	28	-
4 * (3.16)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-4	-	2	-
Hardinxv.-ruw berekend	194	0	0	588	331	3604	68	22	25	3576	120	2057	211
Idem, gemeten	194	0	0	588	331	4087	68	22	25	3576	120	2330	211
-295 * (3.5)	-	-	-	-	516	-590	-295	-	-	-	-	-	-
295 * (3.12)	-	-	-	-	-295	590	295	-	-	-	-	-	-
221 * (3.10)	-	-	-	-	-221	442	-	-	-	-	-	221	-
Hardinxv.-ruw berekend	194	0	0	588	331	4046	68	25	25	3576	120	2278	211
Idem, gemeten	194	0	0	588	331	4087	68	25	25	3576	120	2330	211

Tabel 3.12 - Massabalansen plus reactieschema voor het onttrokken oevergrondwater op het puttenveld van Bergambacht-Dijklaan en Hardinxveld-Giessendam. Voor toelichting zie tekst

te sommeren. Gemakshalve is voor Bergambacht-Dijk-laan dezelfde cumulatieve frequentieverdeling gebruikt.

• Vervolgens zijn, na conversie van alle concentraties in $\mu\text{mol l}^{-1}$, de benodigde reacties gekwantificeerd om rivierwater te transformeren in het onttrokken oevergrondwater en wel in deze volgorde:

(a) nitrificeer eerst alle NH_4 volgens (3.1); (b) verbruik alle O_2 voor oxydatie van organische stof volgens (3.2); (c) denitrificeer alle NO_3 uit de rivier en NO_3 gevormd bij (3.1); (d) los zoveel MnO_2 op als er aan Mn^{++} is gevonden in oevergrondwater; (e) verwijder zoveel SO_4 als nodig door oxydatie van organische stof (3.9); (f) los zoveel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ op (reactie 3.5) als er aan Fe^{++} is gemeten in oevergrondwater plus wat er bij (3.9) is neergeslagen aan Fe; (g) laat zoveel methaan vormen volgens (3.7) als nodig; (h) vorm zoveel NH_4 via N_2 -fixatie volgens (3.8) als gemeten in oevergrondwater; (i) los zoveel kalk op als er intussen aan CO_2 gevormd is min het verschil in CO_2 -gehalte tussen oevergrondwater en de rivier; los zoveel biogeen SiO_2 op als nodig via (3.11); (j) wissel zoveel K in als nodig via (3.15); (k) doe hetzelfde met Na via (3.16); en (l) tel nu alle reactieproducten en -verliezen op bij het rivierwater en vergelijk het berekende HCO_3^- en Ca-gehalte van oevergrondwater met het gemeten gehalte.

• Levert de vergelijking van de berekende met de gemeten HCO_3^- en Ca-concentraties geen bevredigend resultaat op, dan is het gevolgde reactieschema (model) onjuist, incompleet of gaat het gebukt onder fouten in analyse-uitkomsten.

Resultaten:

Uit tabel 3.12 volgt, dat de massabalans bij Berg-

ambacht-Dijklaan zeer redelijk sluit en derhalve het gevolgde reactieschema voldoet. Kwantitatief de belangrijkste reacties zijn duidelijk de denitrificatie (3.3), aerobe respiratie (3.2) en oplossing van kalk (3.10). Op de tweede plaats komen de adsorptie en fixatie van K (3.15), oplossing van Fe (3.5), nitrificatie van NH_4 (3.1), adsorptie van Na (3.16) en oplossing van biogeen SiO_2 (3.11).

Bij Hardinxveld-Giessendam daarentegen sluit de eerste massabalans geenszins en rijzen de twijfels over het reactieschema of analyse-uitkomsten, met name die van methaan. Een hoger CH_4 -gehalte zou immers evenveel meer CO_2 opleveren voor oplossing van kalk, hetgeen nodig is om de massabalans sluitend te krijgen. Men zou zich namelijk kunnen voorstellen dat grote gasbellen met veel CH_4 niet zijn meebemonsterd.

Een andere mogelijkheid is, dat het opgeloste Fe niet afkomstig is van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ doch van FeCO_3 . De oplossing hiervan vergt zoveel minder CO_2 (zie reactie 3.12), dat de balans hierdoor bijna sluitend wordt (zie tabel 3.12 onderaan). In deze context past goed de gevonden geringe oververzadiging van het water ten opzichte van FeCO_3 , zoals berekend met het computerprogramma WATEQF van Plummer et al. (1976).

In de volgorde van kwantitatief de belangrijkste processen zijn ten opzichte van Bergambacht-Dijklaan duidelijk wijzigingen opgetreden, met name door de relatief sterke SO_4 -reductie en N_2 -fixatie.

3.4

Drinkwater

Wat de meeste anorganische bestanddelen betreft, wijkt drinkwater bereid uit oevergrondwater weinig af van het "ruwe" oevergrondwater.

Uitzonderingen zijn natuurlijk:

- NH_4 , dat meestal tot $< 0,05 \text{ mg l}^{-1}$ verlaagd wordt en waarbij evenveel molen l^{-1} NO_3 ontstaan;
- Fe en Mn, waarvan de concentraties in het algemeen tot respectievelijk < 70 en $< 5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ worden gebracht;
- PO_4 en As, die in concentratie dalen, meestal tot respectievelijk < 50 en $< 1-2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$; en
- Ca en HCO_3 in geval van ontharding en ionenwisseling (zie hoofdstuk 10).

Het gedrag van nevenbestanddelen als de zware metalen is niet erg duidelijk, hetgeen zeker verband houdt met de rond de onderste analysegrens fluctuerende concentraties.

Een belangrijk facet van de kwaliteit van uit oevergrondwater bereid drinkwater is natuurlijk in hoeverre deze aan de in het Waterleidingbesluit (1984) gestelde normen voldoet. Behoudens enkele uitzonderingen kan worden gesteld, dat dit drinkwater aan de norm voldoet. De uitzonderingen zijn:

- Cl, dat de laatste jaren bij een aantal pompstations frequent de 150 mg l^{-1} grens overschrijdt (zie fig. 2.28);
- SO_4 en Ca, die de afgelopen decennia langs de Oude Rijn, stroomafwaarts voorbij Woerden de 150 mg l^{-1} norm overschrijden; en
- K, dat alleen te Hazerswoude-Dijk boven de norm van 12 mg l^{-1} uitstijgt. Bij Alphen a/d Rijn en Bodegraven is dit slechts incidenteel het geval.

Op deze parameters berust evenwel een ontheffing, daar het wat Cl betreft gaat om overmacht (de Franse zoutlozingen) en derhalve artikel 4, tweede lid onder b van toepassing is. Wat SO_4 , Ca en K betreft, geldt artikel 4, tweede lid onder a, daar hier sprake is van een beïnvloeding door de natuurlijke gesteldheid van de bodem.

Het hoge Ca-gehalte langs de Oude Rijn wordt thans verlaagd door ontharding, zodat dit geen probleem meer vormt.

3.5

Conclusies

Voldoet het drinkwater aan de norm?

Drinkwater bereid uit Rijnsoevergrondwater voldoet wat betreft de anorganische bestanddelen aan de in het Waterleidingbesluit (1984) gestelde normen. Op overschrijdingen ervan door Cl , SO_4 en K kan een ontheffing berusten.

Ten aanzien van Cl (alleen langs Lek en Waal vastgesteld) door overmacht, namelijk de Franse zoutlozingen. Wat SO_4 en K betreft (alleen langs de Oude Rijn geconstateerd) door de natuurlijke gesteldheid van de bodem.

Kwaliteit van Rijnsoevergrondwater in het algemeen

Deze vertoont een zeer grote variatie (zie tabel 3.6 en 3.7), zowel ten aanzien van de grotendeels van de Rijn afkomstige zouten Cl , SO_4 , Na, K, Ca, Br, F, Ba, B en Li als ten aanzien van bestanddelen, die direct of indirect afhankelijk zijn van de mate van afbraak van organische stof, te weten NH_4 , CH_4 , H_2S , HCO_3 , PO_4 , SiO_2 , Fe en Mn. Concentraties van zware metalen variëren daarentegen in het algemeen weinig rond de onderste analysegrens. Concentraties van SO_4 , K, F, B, Li en zware metalen zijn in Rijnsoevergrondwater in het algemeen lager dan in de rivier, concentraties van Ca, HCO_3 , SiO_2 , Fe, Mn, NH_4 , CH_4 en H_2S in het algemeen hoger. Fosfaat kan zowel hoger als lager zijn.

Kortstondige fluctuaties in de kwaliteit van Rijnwater zijn nauwelijks terug te vinden in oevergrondwater, enerzijds door verblijftijdspreiding, anderzijds door sorptie en eliminatie.

Ruimtelijke variaties

Binnen een puttenveld vertoont oevergrondwater dikwijls grote kwaliteitsverschillen (zie fig. 3.10 t/m 3.12). Hieraan ten grondslag liggen ruimtelijke verschillen in (a) slibaccumulatie op de rivierbodem (relatief veel op ondiepten tussen strekdammen en in uitgegraven havens, zoals bij Zwijndrecht en Hardinxveld-Giessendam); (b) de mate van doorsnijding van het eerste slecht doorlatende pakket door de rivier of een zandige geulopvulling; en (c) ouderdom en het percentage oeverfiltraat van het water.

Trendmatige ontwikkeling

In het algemeen volgt de kwaliteit van (onttrokken) oevergrondwater min of meer sterk gedempt en vertraagd die van de Rijn (zie bijvoorbeeld fig. 2.28). Dit geldt natuurlijk niet voor stoffen, die permanent worden omgezet (mogelijk NO_3 en O_2) of uit water gefiltreerd en later als geërodeerd bodemslib met de rivier worden afgevoerd (veel zware metalen en Be).

De kwaliteitsverslechtering van de Rijn van 1880 tot 1970-1975 (zie fig. 3.1) manifesteert zich derhalve vroeg of laat in de kwaliteit van onttrokken oevergrondwater.

Bij pompstations met een modale ondergrondse reistijd kleiner dan 10 jaar is er wat betreft de meer hydrofiele species als Cl , SO_4 en Na sprake van een (geringe) kwaliteitsverbetering, evenals in de Rijn (vanaf 1970-1975). Dit hoeft echter niet te gelden voor goed adsorbeerbare stoffen als F , Li , K , PO_4 , B en enkele zware metalen (onder andere Cu , Ni , Cd) en mogelijk As . Van deze groep kan een nog vele jaren durende concentratietoename worden verwacht. Het uiteindelijke niveau zal echter niet erg hoog

en zeker beneden de norm liggen.

Het verloop van een andere groep verbindingen hangt af van de ontwikkeling in de mate en omvang van de mineralisatie van organische stof (vooral Ca , $\text{HCO}_3 + \text{CO}_2$, SO_4 , NO_3 , NH_4 , CH_4 , PO_4 , Fe , Mn en SiO_2). Deze organische stof is voor een betrekkelijk klein deel afkomstig van de Rijn (zie het verloop in fig. 3.1) en grotendeels van geaccumuleerd bodemslib en het eerste slecht doorlatende pakket. Wat betreft NH_4 , Fe en Mn is op veel locaties sprake van een toename (zie fig. 3.5 t/m 3.9). Dit zou (in)direct kunnen samenhangen met de kwaliteitsverslechtering van de Rijn. Ten aanzien van TIC ($= \text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}_3$) geldt in het algemeen een afname.

Classificatie van oevergrondwater

Rijnsoevergrondwater is geclassificeerd op basis van (a) het percentage oeverfiltraat (%U), (b) het percentage water jonger dan 22 jaar (%J), (c) de totale hoeveelheid opgeloste anorganische koolstof ($\text{TIC} = \text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}_3$) en (d) de voedende Rijntak, waarbij onderscheid tussen de Oude Rijn en Waal + Lek + IJssel.

Volgens tabel 3.8 leidt dit tot 18 typen Rijnsoevergrondwater. Waar deze typen onttrokken worden voor de bereiding van drinkwater toont dezelfde tabel. Het gehalte aan TIC vormt de belangrijkste maat voor de interactie van water met organische en anorganische bestanddelen van het poreuze medium.

Eenvoudige berekening van de kwaliteitsverandering bij bodempassage

Sterke verbanden in Rijnwater van Na , K , Ca , Mg en SO_4 met Cl (fig. 3.2) maken een zeer eenvoudige kwantificering mogelijk van de concentratieveranderingen tijdens bodempassage (zie tabel 3.9). Voor ΔTIC geldt: $[\text{TIC}]$ gemeten - 2.7.

Processen

De transformatie van Rijnwater in Rijnsoevergrondwater wordt veroorzaakt door:

- (a) filtratie van zwevende bestanddelen en hieraan gebonden stoffen. Voor Be, Ba, Ni, As, Hg en Pb zou dit het belangrijkste proces van eliminatie kunnen zijn, indien het effect van membraanfiltratie ($0,45 \mu$) van rivierwater (zie fig. 3.3) geëvenaard wordt.
- (b) Nitrificatie van ammonium.
- (c) Mineralisatie van organische stof, bij verdere bodempassage en contact met ontleedbare organische stof door steeds zwakkere oxydatoren volgens de successie van reacties in tabel 3.11.
- (d) Vorming van sulfideneerslagen, vooral met Fe en mogelijk onder andere Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg en Pb.
- (e) Oplossing van kalk en biogeen SiO_2 (onder andere kiezelskeletjes van diatomeeën, verkiezeld riet en sponsnaalden). In gebieden met veel veen tevens van FeCO_3 , MnCO_3 en $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
- (f) Sorptie en fixatie; fixatie van K lijkt zeer belangrijk, die van NH_4 mogelijk. Een netto-adsorptie van F, B, Li en fosfaat lijkt op te treden. Natrium wordt periodiek geadsorbeerd en desorbeerd.
- (g) Putverstoppingsreacties.

Kwantificering

Voor Bergambacht-Dijklaan en Hardinxveld-Giessendam is een massabalans plus reactieschema opgesteld in tabel 3.12.

Hiertoe is de kwaliteit van het rivierwater berekend uit het Cl-gehalte van het onttrokken water en uit de cumulatieve frequentieverdeling van reistijden en het kwaliteitsverloop van de Rijn. Vervolgens zijn alle reacties in volgorde doorlopen ter transformatie van rivierwater tot het onttrokken oevergrondwater.

Bij Bergambacht-Dijklaan is aldus een goed sluitende massabalans gevonden, hetgeen aangeeft dat het gevolgde reactieschema voldoet. Bij Hardinxveld-Giessendam (en de meeste stations met $\text{TIC} > 4,5 \text{ mmol l}^{-1}$) voldoet hetzelfde reactieschema blijkbaar niet. Gedacht wordt aan hogere CH_4 -concentraties dan gemeten en aan oplossing van FeCO_3 in plaats van Fe(OH)_3 , daar hiermee een praktisch kloppende massabalans wordt verkregen.

3.6

Aanbeveling

Onderzoek naar de invloed van de factor tijd op de samenstelling van het aan de put onttrokken oevergrondwater.

Als doelstelling geldt het vaststellen van de kwaliteitsontwikkeling van door pompputten onttrokken oevergrondwater met de tijd, voor verschillende hydrogeochemische situaties. Met de kwaliteitsontwikkeling wordt zowel die tot op heden als die in de toekomst bedoeld. Tot verschillende hydrogeochemische situaties worden regionale verschillen in interactie van grondwater met klei en veen gerekend.

Kan nu op grond van goed onderbouwde prognoses worden aangegeven dat het huidige beeld van de oevergrondwaterkwaliteit in de toekomst nog ongunstiger zal worden, dan kan dit voor een waterleidingbedrijf een reden zijn tot uitbreiding van de nazuivering. In het omgekeerde geval is uitbreiding misschien niet noodzakelijk, terwijl het bij een voor langere tijd stabiel beeld afhangt van de huidige problemen.

Verantwoording

Dank is verschuldigd aan de heer J.G. Stuyfzand

voor het tekenwerk, mevrouw M.I. Castien-Stuyfzand voor gegevensverzameling uit de statistische overzichten van de VEWIN en de heer ing. J. van Roon (thans Waterschap Drentse Aa) voor gegevensverzameling bij het RIVM.

3.7

Literatuur

- Beek C.G.E.M. van, 1984. "Restoring well yield in the Netherlands". JAWWA, p. 66-72.
- Beek, C.G.E.M. van & Kooper, W.F., 1980. "The clogging of shallow discharge wells in the Netherlands River region". Ground water nr. 6, Vol. 18, p. 578-586.
- Beek, C.G.E.M. van & D. van der Kooij, 1982. "Sulfate-reducing bacteria in ground water from clogging and non-clogging shallow wells in the Netherlands river region". Ground water 20(3), p. 298-302.
- Bolt, G.H. & M.G.M. Bruggenwert, 1978. "Soil chemistry; A. Basic elements". Devel. in Soil Sci. 5A, Elseviers Sci. Publ. Comp. A'dam, 281 p.
- Dijkzeul, A., 1982. "De waterkwaliteit van de Rijn in Nederland in de periode 1970-1981". Notanr. 82-061 RIZA, 112 p.
- Förstner, U. & G. Müller, 1975. "Hydrochemische Beziehungen zwischen Flusswasser und Uferfiltrat, monatliche messungen 1972/73 von Salz-, Sauerstoff- und Schwermetallgehalten in der Versuchsstrecke Heilbronn/Neckar". GWF-Wasser/abw. 116(2) p. 74-79.
- Glasbergen, P., G. Grakist & C. Maas, 1982. "Winning van oevergrondwater; algemene hydrologische en hydrochemische aspecten". RID-rapport WV 80-5/Hy.h. 82-11, 75 p.

- Groot, W.T., de, 1981. "Het gedrag van fosfaat bij duininfiltratie". *H₂O* (14), nr. 7, p. 152-158.
- Haak, A.M., 1984. "Een isotopenhydrologisch onderzoek naar de samenstelling van het grondwater bij oevergrondwaterwinning (Engelse Werk) bij Zwolle". Inst. v. Aardwetensch. Vrije Univ. A'dam, 15 p.
- Kamatani, A., 1971. "Physical and chemical characteristic of biogenous silica". *Marine Biology* (8), p. 89-95.
- Lewin, J.C., 1961. "The dissolution of silica from diatom walls". *Geochim. et cosmochim. Acta* (21), p. 182-198.
- Moel, de P.J. & J.C. van Dijk, 1983. "Zakrekenmachines en het kalkkoolzuurevenwicht". *H₂O* (16), nr. 15, p. 336-339.
- Molt, E.L. (1961). "Verontreiniging van het Rijnwater". 13e Vakantiecursus Drinkwatervoorziening, p. 46-71.
- Plummer, L.N., B.F. Jones & A.H. Truesdell, 1976. "WATEQF, a Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters". *US Geol. Survey Water Resour. Invest.* 76-13, 61 p.
- RIWA, 1971-1983. Jaarverslagen met betrekking tot de Rijn, Rijncommissie Waterleidingbedrijven, jaren 1971 t/m 1983.
- Roberts, P.V., J. Schreiner & G.D. Hopkins, 1982. "Field study of organic water quality changes during groundwater recharge in the Palo Alto Baylands". *Water Res.* (16), p. 1025-1035.
- RWS, 1980-1983. "Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren". Kwartaalverslagen Rijkswaterstaat, samengesteld door Rijksinst. v. Zuivering van Afvalwater, in de jaren 1980 t/m 1983.

- Scheffer, F. & P. Schachtschabel, 1970. "Lehrbuch der Bodenkunde". Ferd. Enke, Stuttgart, 448 p.
- Schwarzenbach, R.P., W. Giger, E. Hoehn & J. Schneider, 1983. "Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. Field studies". Environ. Sci. Technol. (17), p. 474-479.
- Smeenk, J.G.M.M., 1985. "Organische microverontreinigingen". Hoofdstuk 4 in "Microverontreiniging en duininfiltratie", Stuyfzand, P.J. (ed.), KIWA-mededeling 81, p. 106-216.
- Straaten, 1954. "Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands". Leidse Geol. Meded. (19), p. 1-110.
- Stumm, W. & J.J. Morgan, 1981. "Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters". J. Wiley & Sons, New York, 2nd ed. 780 p.
- Stuyfzand, P.J. 1983. "Belangrijke foutenbronnen bij bemonstering van grondwater via peil- en minifilters". H₂O (16) 4, p. 87-94.
- Stuyfzand, P.J., 1984a. Ground water quality evolution in the upper aquifer of the coastal dune area of the western Netherlands. In: Eriksson, E. (ed.); Hydrochemical balances of freshwater systems; Proceedings of the Uppsala symposium september 1984, IAHS Publ. 150, p. 87-98.
- Stuyfzand, P.J., 1984b. "Kwaliteitsveranderingen van voorgezuiverd rivierwater bij kunstmatige infiltratie in het wingebied van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage; Deelrapport nr. 4. KIWA-SWE-369, 223 p.
- Stuyfzand, P.J., 1985a. "Hydrochemie en hydrologie van het duingebied tussen Egmond en Wijk aan Zee". KIWA-SWE in prep.

- Stuyfzand, P.J. (ed.), 1985b. "Microverontreiniging en duininfiltratie". KIWA-meded. 81, 336 p.
- Stuyfzand, P.J., 1985c. "Kwaliteitsveranderingen van oppervlaktewater bij kunstmatige infiltratie in de Nederlandse kustduinen: Macroparameters". KIWA-meded. 82 (voorlopige titel) in voorbereiding.
- Stuyfzand, P.J., J. van Puffelen & H.J.M. Lips, 1985. "Anorganische microverontreinigingen". Hoofdstuk 3 in "Microverontreiniging en duininfiltratie". Stuyfzand, P.J. (ed.), KIWA-meded. 81, p. 54-105.
- Toussaint, C.G., 1972. "De chemische samenstelling van het oppervlaktewater in West-Nederland". ICW-nota 653, 33 p. + 73 bijlagen.
- Verheyen, L.A.H.M., 1984. "Transport van stoffen door de bodem". KIWA-rapport SWI-84.104, 70 p.
- Waterleidingbesluit, 1984. "Besluit van 2 april 1984, inhoudende wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb. 1960, 345)". Staatsblad Kon. der Ned. (220), 36 p.
- Werff, A. van der, 1957. "Diatom associations". Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen. Geol. serie 17, p. 184-189.
- VEWIN, 1915-1981. "Statistische overzichten van de Waterleiding in Nederland, met uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek". VEWIN-rapporten, diverse jaren in de periode 1915-1981.

L.M. Puijker, H.M.J. Janssen

Achtergrond

Om een snel inzicht te verkrijgen in de waterkwaliteit met betrekking tot organische micro-verontreinigingen worden naast analysemethoden voor individuele verbindingen de laatste jaren steeds vaker aanvullende of vervangende methoden toegepast waarmee het gehalte van groepen organische verbindingen als totaal worden bepaald. Vaak, soms al langer, toegepaste parameters zijn het totaal opgelost organisch koolstof (DOC), chemisch zuurstofverbruik (COD), kaliumpermanganaatverbruik (KMnO_4), de ultra-violet (UV)-extinctie, de fenol-index, minerale olie (via de infra-rood-methode), extraheerbaar organochloor (EOCl), aan actieve kool adsorbeerbaar organochloor (AOCl) en cholinesteraseremmers.

Bij deze groepparameterbepalingen wordt een fysisch effect gemeten, bijvoorbeeld de absorptie van ultra-violetlicht, of vindt een chemische karakterisering plaats, bijvoorbeeld via het gehalte van een bepaald element.

Door toepassing van een selectieve isolatie van de als groep te bepalen verbindingen uit het watermonster wordt inzicht verkregen in de afwezigheid of mogelijke aanwezigheid van ongewenste verbindingen, zoals organochloorpesticiden, PCB's of chloorfenolen via de organohalogenbepaling.

Samen met aanvullende gegevens uit chemisch onderzoek naar het voorkomen van individuele verbindingen of biologische testmethoden (Amestest) wordt met behulp van groepparameterbepalingen informatie verkregen over de waterkwaliteit en de verandering

hiervan bij bodempassage of zuiveringsstappen.

Recent zijn nieuwe groepparameterbepalingen ontwikkeld zoals voor organostikstofverbindingen in water na extractie (EON) of isolatie met behulp van de kunsthars XAD (XON) (lit. 1), en organofosfor- en zwavelverbindingen eveneens in combinatie met een extractie (EOP, EOS) of een isolatie met XAD (XOP, XOS) (lit. 2). Ook zijn aanvullende methoden beschikbaar gekomen voor de bepaling - als groep - van vluchtige organohalogeenvverbindingen (VOCl) en van meer polaire, aan XAD adsorbeerbare organohalogeenvverbindingen (XOCl) (lit. 3). In Duitsland is door Schnitzler e.a. een methode ontwikkeld om het aan actieve kool adsorbeerbare organozwavel in water te bepalen (lit. 4).

Met deze methoden zijn op beperkte schaal analyses uitgevoerd in oppervlaktewater, grondwater of drinkwater na diverse zuiveringsstadia (lit. 5).

In tabel 1 zijn de gemiddelde waarden van de jaar-gemiddelden van de Rijn over de periode 1974 t/m 1978 en 1979 t/m 1983 vermeld voor een aantal van de genoemde groepparameters. Om een beeld te krijgen van een eventuele kwaliteitsverandering van de rivier zijn de gemiddelde waarden over twee perioden berekend.

Voor ruw grondwater in Nederland zijn slechts voor een beperkt aantal van deze groepparameters analysesresultaten gerapporteerd, zoals UV-absorptie, KMnO_4 -verbruik, (lit. 7) en van meer recente datum zijn gegevens over minerale olie via IR en van de fenol-index beschikbaar gekomen.

Tabel 4.1 - Overzicht van meetwaarden voor groepparameters in het oppervlaktewater van de Rijn (lit. 6)

Parameter	Periode	Gemiddeld	Periode	Gemiddeld
DOC	1979-1983	3,3 mg C/l	1974-1978	5,0 mg C/l
KMnO ₄ -verbruik	"	15 mg/l	"	23 mg/l
UV	"	10 m ⁻¹	"	15 m ⁻¹
olie via IR	"	0,1 mg/l	"	0,2 mg/l
fenolindex	"	6 µg/l	"	12 µg/l
chol.remmers	"	0,7 µg/l	"	1,2 µg/l
AOC1	"	65 µg Cl/l	-	-
EOC1	"	6 µg Cl/l	1976	14,5 µg Cl/l
EON	1979	4 µg N/l		
EOP	1979	1 µg P/l		
EOS	1979	1 µg S/l		

Of er in oeverfiltraat groepen organische verbindingen, afkomstig uit de rivier, voorkomen, en de mate waarin, is onder meer afhankelijk van de verplaatsbaarheid van deze stoffen via de waterfase door de bodem (zie hoofdstuk 5).

De verplaatsbaarheid van niet of moeilijk afbreekbare verbindingen wordt met name bepaald door fysische processen zoals interactie met bodemdeeltjes (adsorptie), en chemische processen als chelatie, precipitatie etc.

De bijdragen van de verschillende processen zijn afhankelijk van de aard van het bodemmateriaal, de samenstelling van het grondwater en de aard van de gemeten groep verbindingen.

Mede bepalend voor de aard van een groep organische verbindingen is de mate van lipofiliteit (vermogen om op te lossen in vet) en hydrofiliteit (vermogen

om op te lossen in water) van de organische verbindingen. Hiervoor wordt vaak de verdelingscoëfficiënt van deze verbindingen tussen octanol en water (K_{ow}) gebruikt.

Schwarzenbach (lit. 8) heeft het adsorptiegedrag van organische verbindingen tijdens bodempassage beschreven, en heeft een verband opgesteld voor de verdragingsfactor van verbindingen ten opzichte van het water in de bodem. Uit experimenten blijkt dat deze verdragingsfactor of retentie in de bodem evenredig is met de K_{ow} -waarde, het organisch koolstofgehalte van het bodemmateriaal en de fractie fijne bodemdeeltjes.

Het gemeten gehalte voor een groepparameter wordt sterk bepaald door de toegepaste isolatietechniek voor deze groep verbindingen, waarbij ook weer de mate van lipofiliteit (K_{ow}) een grote rol speelt. Zo zal bij een techniek, waarmee verbindingen met een hoge K_{ow} -waarde geïsoleerd worden (bijvoorbeeld via extractie met hexaan of petroleumether: EOCl, EOP, EON, EOS) vrij snel een laag gehalte gemeten worden in verband met de hoge retentie van die groep verbindingen in de bodem.

Groepparameters als aan actieve kool adsorbeerbaar organochloor (AOCl) of met XAD-isoleerbaar organohalogen (XOCl), waarmee meer zwak-polaire organische verbindingen worden bepaald, welke ook gemakkelijker door de bodem verplaatsbaar zijn, kunnen hogere gehalten te zien geven.

Uit al deze gegevens kan worden geconcludeerd dat het gemeten gehalte van een bepaalde groepparameter in oevergrondwater uiteindelijk wordt bepaald door de aard van de toegepaste isolatietechniek voor deze verbindingen uit water, door het percentage

oeverfiltraat in het oevergrondwater, de aard van de bodem, de verblijftijd in de bodem, eventuele biologische of chemische omzetting van organische verbindingen en de kwaliteit van het oorspronkelijk geïnfiltreerde water.

Kussmaul (lit. 9) bestudeerde de veranderingen van de kwaliteit van oevergrondwater. De verschillende bronnen lagen op een afstand van 30-600 meter van de rivier (verblijftijd 20 dagen tot een halfjaar). In onderstaande tabel staan voor een aantal groepen verbindingen de procentuele afname ten opzichte van het gehalte in de rivier op een monsterpunt 30 meter van de rivier vermeld.

Tabel 4.2 - Procentuele afname van groepparameters

Parameter	Afname (%)
DOC	56
KMnO ₄	71
VOC1	50
EOC1	70
chol.remmers	68
aromatische aminen	60

Uit deze resultaten blijkt dat meer lipofiele verbindingen (EOC1) ten opzichte van de beter oplosbare, vluchtige verbindingen (VOC1) een grotere afname bij de bodempassage te zien geven.

4.2 Onderzochte parameters

De bij het onderzoek gehanteerde parameters zijn in drie typen groepparameters in te delen:

a. totaalmeting aan organisch materiaal in water;

DOC, KMnO_4 en UV-absorptie;

- b. elementmeting (totaal) in een door de isolatiemethode begrensde fysische fractie organische verbindingen: OCl-, ON-, OP- en OS-metingen;
- c. bepaling op basis van specifieke groepen in het organische materiaal: minerale olie, fenol-index en cholinesteraseremmers.

4.2.1 Totaalmeting aan organisch materiaal in water

Deze parameters geven inzicht in het (natuurlijke) gehalte aan organisch materiaal in het water. Bij de UV-absorptie meting wordt de extinctie van ultraviolet licht (254 nm) gemeten. Alleen de organische verbindingen, die licht van deze golflengte absorberen zoals moleculen met dubbele koolstofbindingen (vooral ringstructuren) dragen bij aan het resultaat.

Het KMnO_4 -verbruik is een maat voor de chemisch te oxideren (organische) stoffen in het water (NEN 6491, lit. 10).

Het DOC-gehalte geeft weer de hoeveelheid met UV te oxideren organische koolstof in het water.

4.2.2 Elementbepaling (totaal) in een door de isolatiemethode begrensde fractie organische verbindingen

Bij deze parameters vindt voorafgaand aan de meting een isolatie uit de waterfase plaats:

- VO- : vluchtige verbindingen worden met een gas uit het water gedreven (lit. 11); het betreft veelal laag moleculaire, slecht in water oplosbare lipofiele stoffen.
- EO- : via extractie met petroleumether worden vooral lipofiele verbindingen geanalyseerd; de vluchtige verbindingen gaan bij

het indampen van het extract verloren (lit. 12).

X_{7,2}O⁻ : met XAD bij pH 7 of 2 adsorbeerbare organische lipofiele en zwak hydrofiele verbindingen.

Ook hierbij gaan vluchtige verbindingen verloren (lit. 13).

AO- : de aan kool adsorbeerbare organische verbindingen eventueel zonder (A_{t-v}) of inclusief vluchtige verbindingen (A_t) (lit. 3).

De fysische fractionering is bepalend voor het gemeten gedeelte van het totale gehalte en stelt ons in staat groepen verbindingen met een specifiek gedrag tijdens verschillende processen (bijvoorbeeld bioaccumulatie) te meten.

De chemische (= element) specificatie is van belang bij de "kwaliteitsbeoordeling". OCl-parameters zijn xenobiotisch, dat wil zeggen van niet natuurlijke oorsprong. Stoffen die hieronder vallen zijn bijvoorbeeld de chloorpesticiden, chloorfenolen, PCB's, trihalomethanen. Voor deze (groepen van) verbindingen zijn in het Waterleidingbesluit waarden opgenomen, die niet of slechts in bijzondere gevallen overschreden mogen worden, namelijk 0,1 µg/l voor chloorpesticiden en 1 µg/l voor overige organochloorverbindingen.

Fosfor, stikstof en zwavel zijn elementen die in natuurlijke organische verbindingen voorkomen: stikstof en zwavel in eiwitten en humusstoffen, fosfor in bijvoorbeeld celwandmateriaal (fosfolipiden). Daarnaast komen deze elementen ook in xenobiotische producten voor: bestrijdingsmiddelen (P en S), anilinen en pyridinen (N), organische sulfiden en sulfonaten (S), alkylfosfaten (P).

Bij de uiteindelijke bepalingsmethoden worden de organische verbindingen met zuurstof of waterstof bij hoge temperaturen afgebroken tot eenvoudige reactieprodukten als HCl, NH₃, PH₃ en H₂S die vervolgens via microcoulometrie of met behulp van een vlamfotometer bepaald kunnen worden (lit. 1, 2, 3).

4.2.3 Bepaling op specifieke groepen

Xenobiotische organofosforpesticiden bezitten vaak een groep die een cholinesteraseremmende werking bezitten. Fenolen en minerale olie zijn uit esthetisch oogpunt interessante parameters.

Voor deze groepen verbindingen zijn in het Waterleidingbesluit eveneens MTC-waarden opgenomen: cholinesteraseremmers: 0,1 µg/l minerale olie 10 µg/l, fenolindex 0,5 µg/l.

Cholinesteraseremmers worden bepaald via extractie met dichloormethaan. Na extractie volgt een oxidatie, enzymatische behandeling en een kleurreactie; het gehalte wordt uitgedrukt in µg parathion per liter (lit. 14).

Bij de fenol-indexbepaling worden na destillatie de vluchtige fenolen geëxtraheerd met chloroform waarna het gehalte spectrofotometrisch wordt bepaald en berekend als µg hydroxybenzeen per liter (lit. 15). Minerale olie wordt bepaald na extractie van het water met tetrachloormethaan. Detectie vindt plaats via infrarood-spectroscopie (lit. 16).

4.3 Onderzoeksprogramma

De bemonstering - plaats, tijdstip - is beschreven in bijlage 1. Nadere gegevens over de hydrologische situatie van de bij het onderzoek betrokken loca-

ties zijn vermeld in hoofdstuk 2 van deze mededeling. De bemonstering is uitgevoerd op zodanige wijze als nodig voor de verschillende parameters. Een aantal parameters zijn geanalyseerd door de laboratoria van het Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht en het Waterleidingbedrijf Midden-Nederland. De meting van de gehalten $XOCl$, XON , XOP en XOS is uitgevoerd in de XAD-isolaten waarin ook Amestesten (hoofdstuk 8) en GC/MS-onderzoek (hoofdstuk 5) zijn uitgevoerd.

4.4 Resultaten en discussie

4.4.1 Algemeen

In de volgende figuren en tabellen zijn alle resultaten van de diverse groepparameters in de diverse monsters samengevat.

De volgorde van de monsterpunten in de figuren is zodanig gekozen dat er een schematische weergave, geografisch gezien, mogelijk wordt (zie fig. 4.1). Hierdoor is het mogelijk de onderlinge verbanden tussen de verschillende monsterlocaties per parameter beter zichtbaar te maken.

De gevonden gehalten zijn in reine watermonsters als lijnen getekend, in de ruwe oevergrondwatermonsters als staven en in de rivierwatermonsters als dubbeldikke staven.

De niet geanalyseerde monsterpunten zijn als een open vakje aangegeven. Een dicht vakje zonder lijn of staaf betekent dat in het onderzochte watermonster de betreffende parameter niet is aangetroffen. Van de parameters, waarbij in de meeste gevallen zeer lage waarden (kleiner of gelijk aan de detectiegrens) werden gemeten, zijn geen analyseresulta-

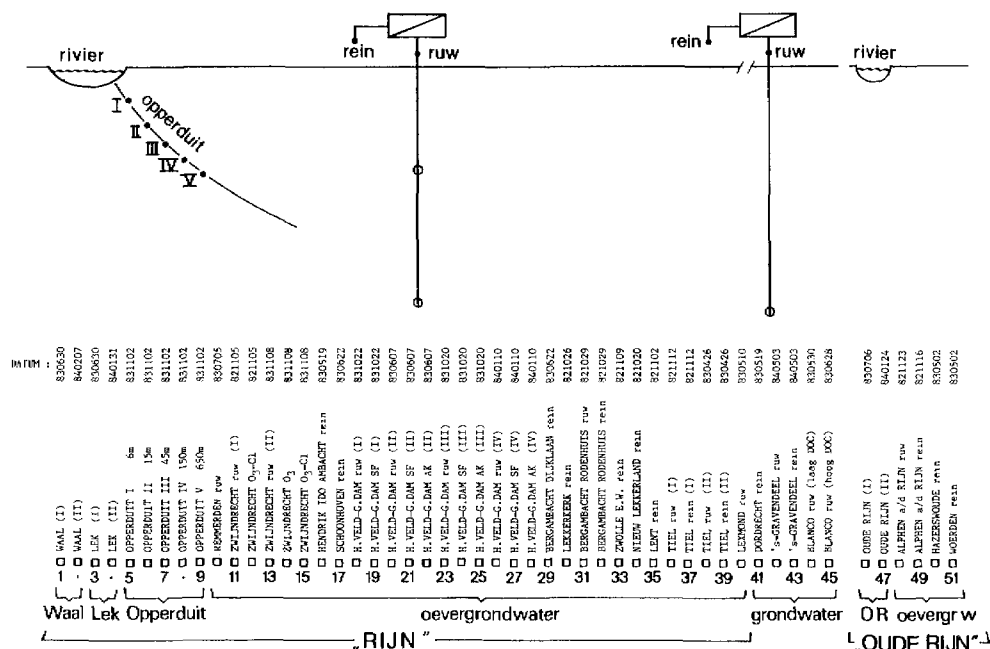


Fig. 4.1 - Schematische weergave monsterlocaties

ten in figuren weergegeven. Deze resultaten, voor onder andere EON, EOP, EOS en cholinesteraseremmers, zijn in overzichtstabel 4.3 vermeld.

Om inzicht te verkrijgen in de betekenis van en verbanden tussen de groepparameters, zijn zowel onderling als met de chemische (GC/MS), hydrologische (^3H) en toxicologische (Amestest) parameters correlatieberekeningen uitgevoerd.

4.4.2 Organische stof (DOC, KMnO_4 , UV)

In de volgende 3 figuren zijn de gehalten of waarden voor DOC, KMnO_4 en UV weergegeven. Tevens is in fig. 4.5 het verband tussen DOC en UV te zien.

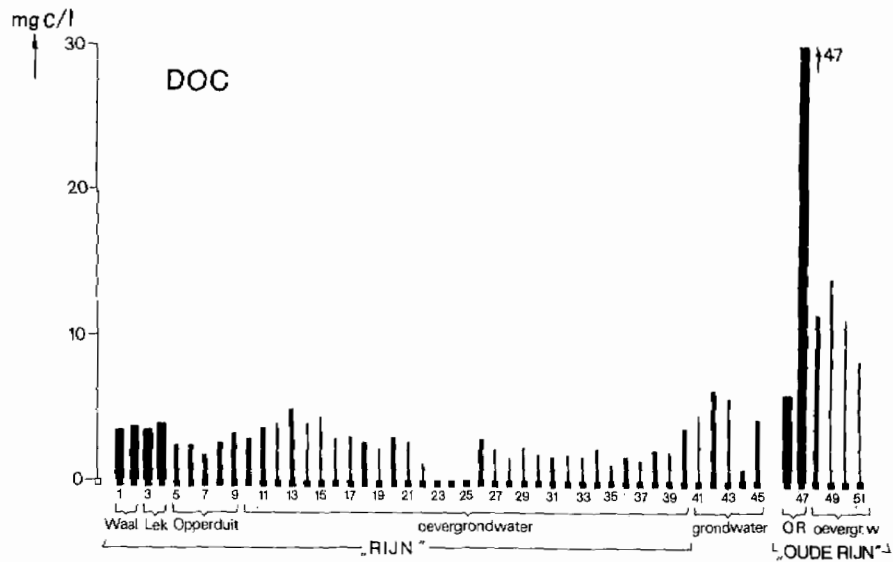


Fig. 4.2 - Opgelost organisch koolstof

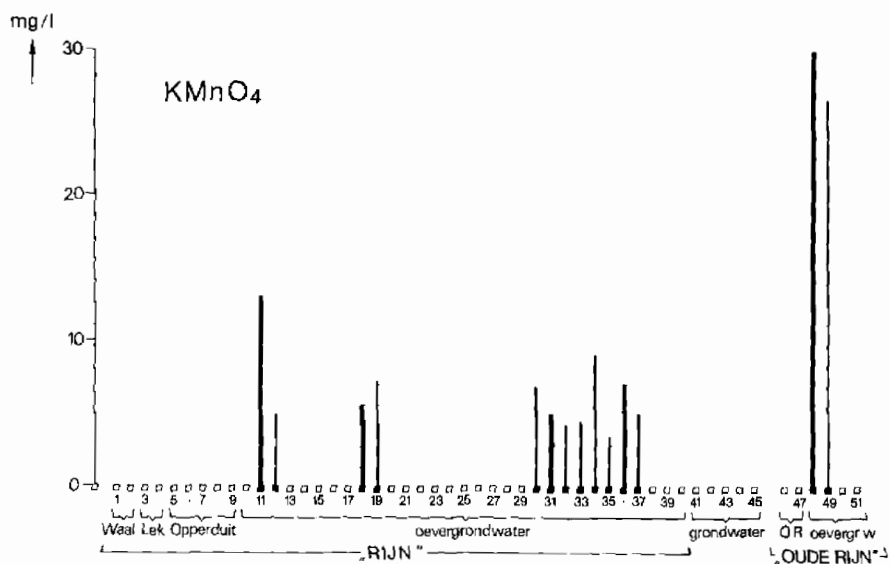


Fig. 4.3 - Kaliumpermanganaatverbruik

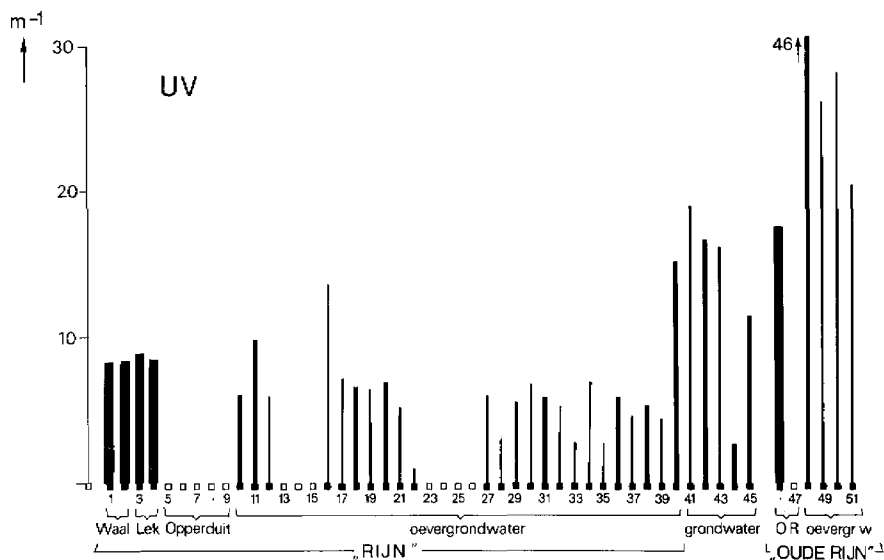


Fig. 4.4 - Ultra-violet absorptie

Het UV-getal geeft een indruk van het in het water aanwezige humusmateriaal. Via grondwater, dat in contact komt met bodemlagen die veel organisch materiaal bevatten kan uitloging van de bodem optreden. Hoge waarden voor het UV-getal, en ook het KMnO_4 -verbruik en DOC-gehalte, worden daarom aangetroffen bij Alphen a/d Rijn, Hazerswoude en Woerden.

In deze situatie heeft de rivier geen meetbare invloed op deze parameters in het grondwater.

Er is een hoge onderlinge correlatie tussen de UV-, KMnO_4 -, en DOC-waarden ($> 0,95$, voor ruwe en reine waters).

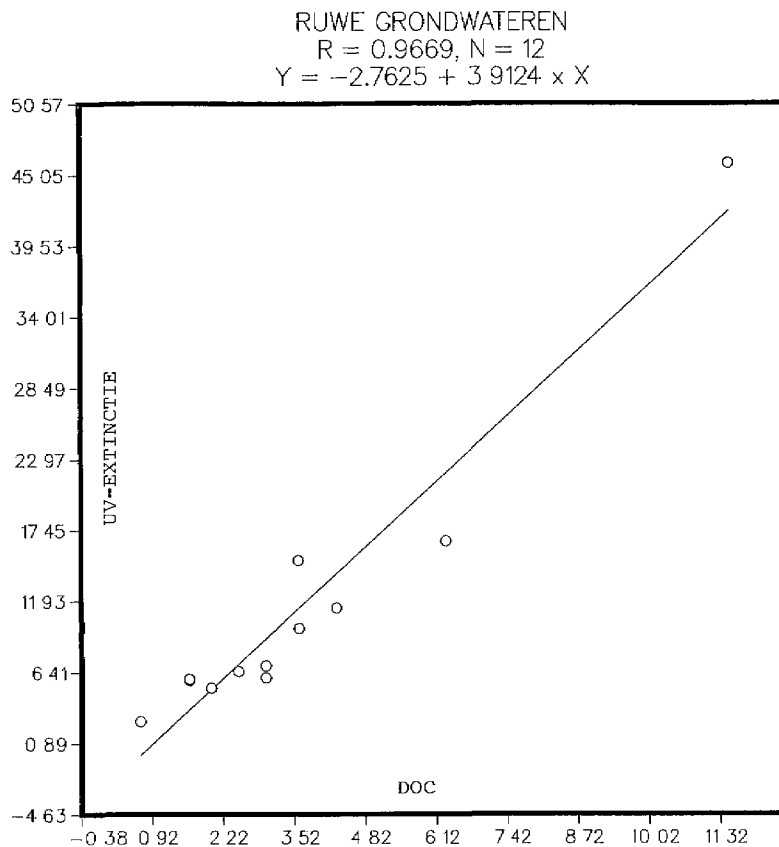


Fig. 4.5 - Verband tussen organisch koolstofgehalte en UV-extinctie

Het KMnO_4 -verbruik vertoont een identiek beeld als het UV-getal. In het Waterleidingbesluit is de drinkwaternorm voor het KMnO_4 -verbruik 10 mg per liter.

Deze waarde wordt bij één pompstation voor het ruwe en het reine water overschreden (Alphen a/d Rijn).

Bij de klassieke zuivering (beluchting, langzame zandfiltratie) vindt een geringe verlaging plaats van de UV-, KMnO_4 -, en DOC-getallen. Er is een sterke daling van het UV- en DOC-getal na behandeling van het water over een actief koolfilter.

Het effect van bodempassage op de aanwezigheid van organische stoffen wordt beschreven in hoofdstuk 5. Kussmaul (lit. 9) berekende een afname van de DOC-

waarde en het KMnO_4 -verbruik van respectievelijk 56 en 71 % bij bodempassage. Tijdens bodempassage (Oppervlakt) trad geen daling op van het DOC-gehalte, met uitzondering van het punt Oppervlakt 3. De in dit punt gemeten chloride-, XON-, XOS- en AOC1-waarden tonen een vrijwel identiek beeld waaruit mogelijk geconcludeerd mag worden dat dit punt qua situering afwijkend was.

Tijdens de bodempassage in Oppervlakt spelen mogelijk twee tegengestelde effecten een rol, namelijk adsorptie van lipofiele verbindingen aan bodemmateriaal en uitloging van polaire organische verbindingen.

4.4.3 Organohalogenen (AOC1, EOC1, VOC1, XOC1)

In navolgende figuren zijn de resultaten van de diverse OC1-parameters en de onderlinge verbanden weergegeven.

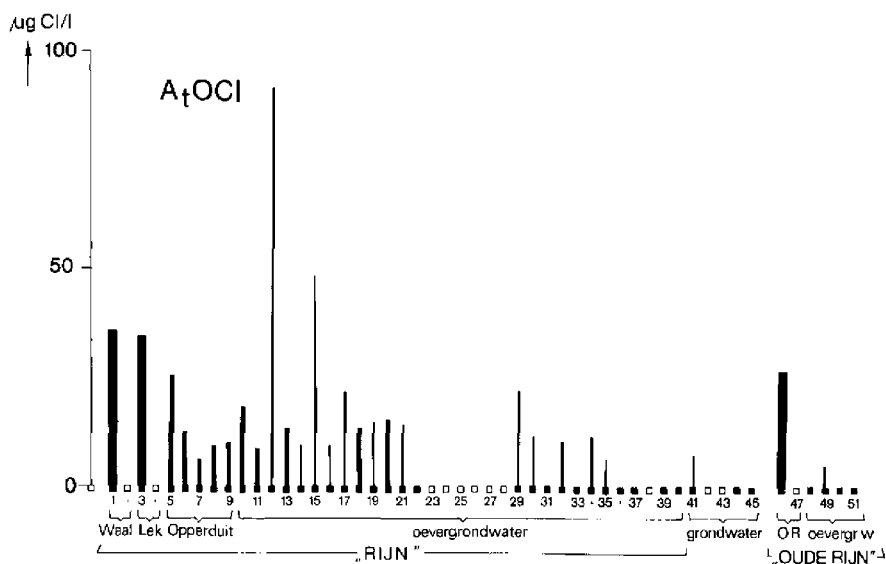


Fig. 4.6 - Aan kool adsorbeerbaar organochloor (AOC1)

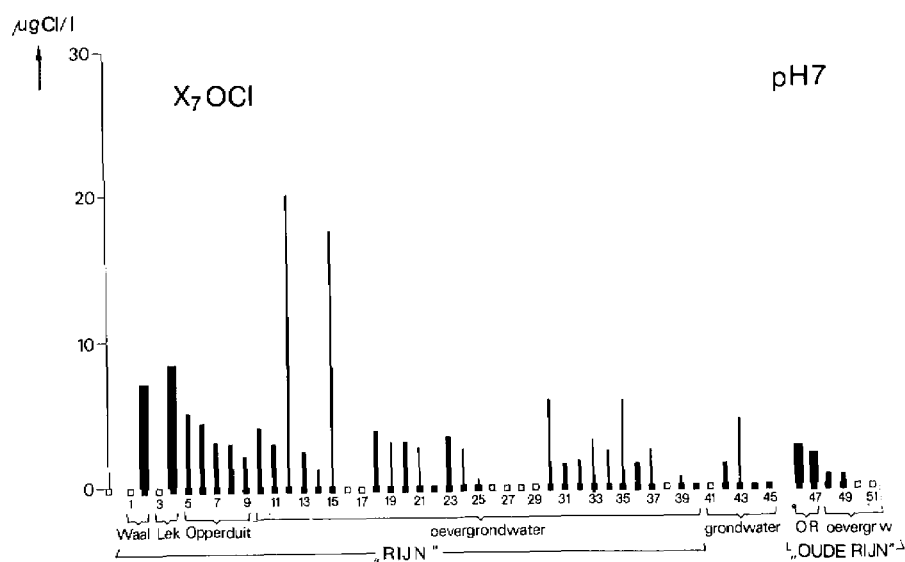


Fig. 4.7 - Bij pH 7 aan XAD adsorbeerbaar organo-chloor (X_7OCl)

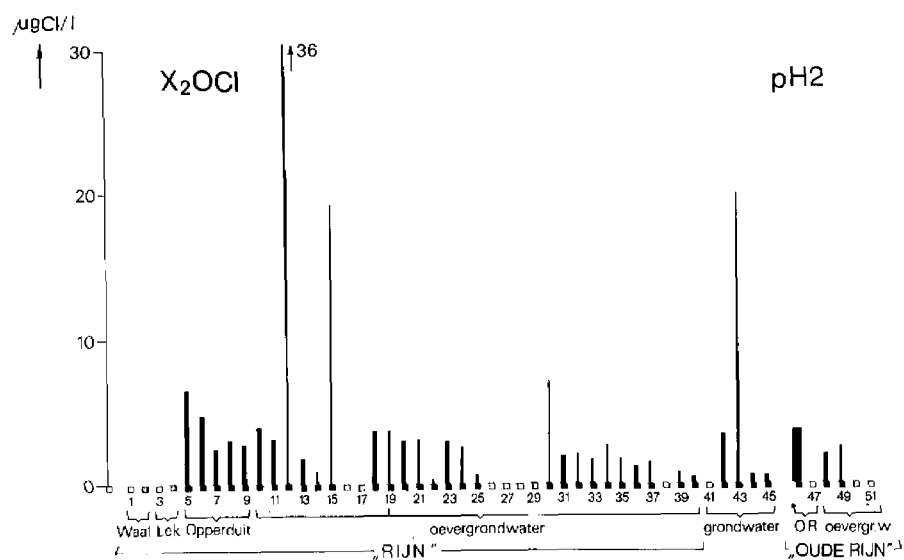


Fig. 4.8 - Bij pH 2 aan XAD adsorbeerbaar organo-chloor (X_2OCl)

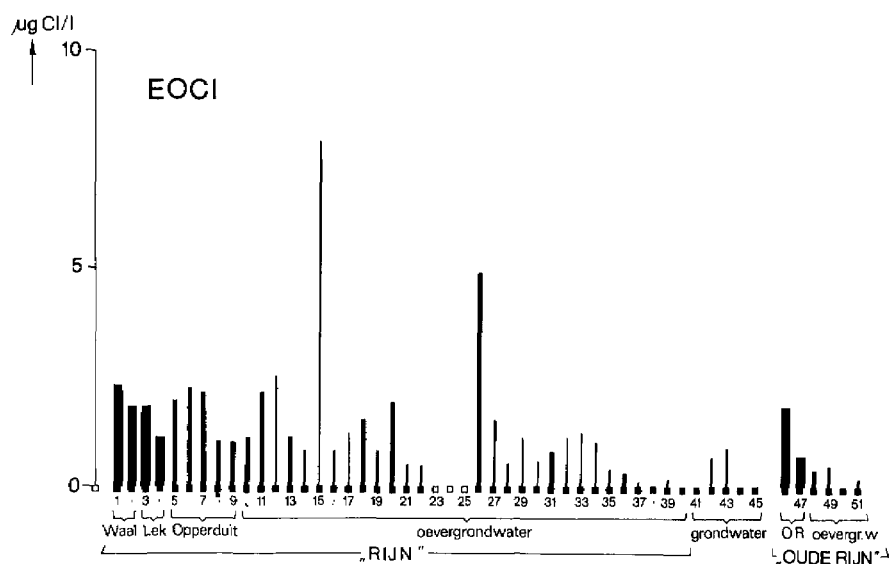


Fig. 4.9 - Extraheerbaar organochloor (EOCl)

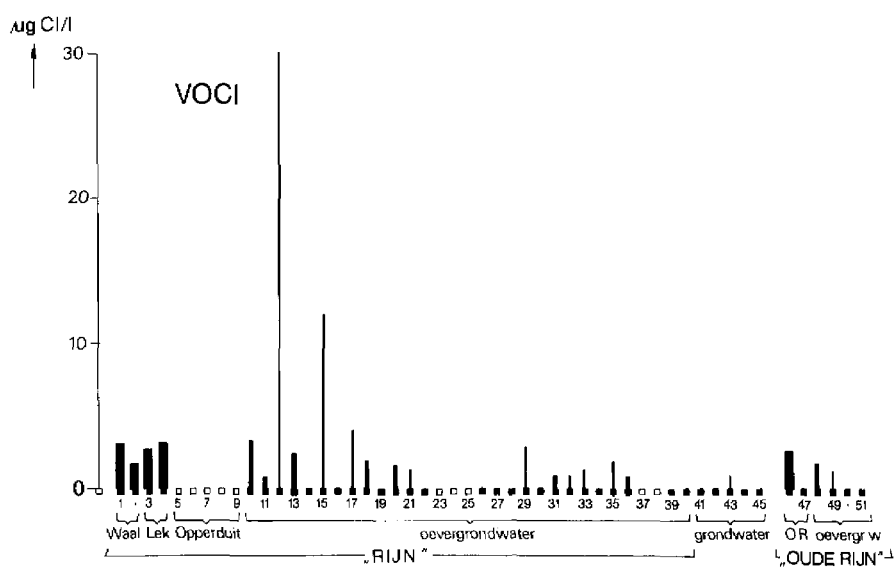


Fig. 4.10 - Vluchtig organochloor (VOCl)

Uit de resultaten blijkt dat in onverdacht "schoon" grondwater lage OC1-gehalten gemeten worden: AOC1 $< 5 \mu\text{g Cl/l}$, $X_7\text{OC1} < 0,3 \mu\text{g Cl/l}$, $X_2\text{OC1} \leq 0,5 \mu\text{g Cl/l}$, EOCl $< 0,2 \mu\text{g Cl/l}$ en VOCl $< 0,5 \mu\text{g Cl/l}$.

AOCl:

Uit fig. 4.6 blijkt dat lage gehalten gemeten zijn bij Bergambacht (Rodenhuis) ruw, Zwolle (Engelse Werk) rein, Tiel ruw en rein, Lexmond ruw, blanco lage DOC en hoge DOC, Alphen, Hazerswoude en Woerden.

Het gemeten AOCl-gehalte is afhankelijk van het percentage jong oevergrondwater en vormt een goede indicatie voor de aanwezigheid van organohalogeenvverbindingen uit het recent geïnfiltreerde rivierwater (correlatie AOCl-³H: 0,75).

Uit de correlatieberekeningen blijkt er een verband te bestaan met de overige OCl-parameters, waarmee eveneens verbindingen van niet-natuurlijke herkomst worden gemeten:

VOCl ($r = 0,77$), EOCl ($r = 0,76$), $X_7\text{OCl}$ ($r = 0,91$) en $X_2\text{OCl}$ ($r = 0,87$).

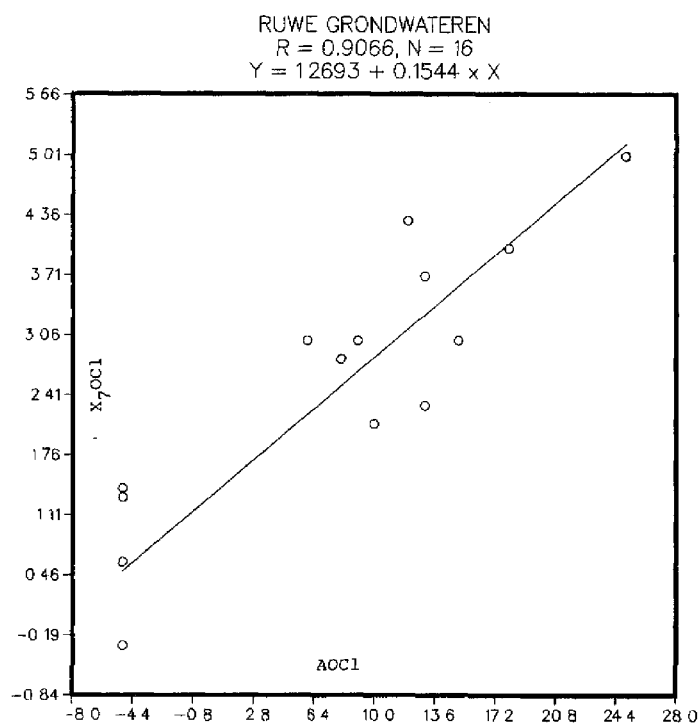


Fig. 4.11 - Verband tussen AOCl- en $X_7\text{OCl}$ -gehalten in ruw water

Voor het AOCl-gehalte (en de overige OCl-groepparameters) zijn in een gering aantal gevallen lage correlatiecoëfficiënten (circa $r = 0,6$) berekend met de verschillende Amestesten (stam 98 en 100; met en zonder toevoeging van leverhomogenaat). Voor de overige berekeningen viel deze correlatie nog slechter uit (zie hoofdstuk 8). Met de berekende correlatiecoëfficiënten kan geen direct verband tussen het AOCl-gehalte of andere OCl-groepparameters en de Amestest gelegd worden.

De hogere AOCl-waarden (10-15 $\mu\text{g Cl/l}$) worden verklaard uit het feit dat er via deze methode een breed scala aan organohalogeenvverbindingen gemeten (geïsoleerd) wordt, met name ook wat meer-polaire verbindingen die in de bodem niet geadsorbeerd worden. De gehalten zijn beduidend lager dan de gehalten, gemeten in de rivieren (circa 30 $\mu\text{g Cl/l}$).

Dit blijkt ook uit de resultaten van Opperduit, waar een belangrijke afname na het eerste monsterpunt optreedt; daarna treedt nog nauwelijks een afname op.

Door het grotere scala aan gemeten individuele verbindingen (zie hoofdstuk 5) hoeven de wat hogere AOCl-gehalten nog niet te duiden op overschrijding van de norm, gesteld voor diverse individuele organohalogeenvverbindingen.

De klassieke zuivering heeft geen grote invloed op de met de AOCl-gemeten groep organohalogeenvverbindingen. Het gebruik van een actief koolfilter bij Hardinxveld-Giessendam geeft een sterke reductie van het AOCl-gehalte; er is geen doorslag van organohalogeenvmeetbaar gedurende het eerste halfjaar. Zwijndrecht (rein) en 's-Gravendeel (rein) vertonen een sterke toename in het AOCl-gehalte door (incidentele) chloring.

XOCl:

De XOCl-waarden (fig. 4.7 en 4.8) zijn, opgeteld voor beide fracties (pH 7 en pH 2) in het algemeen een fractie lager dan de AOCl-waarden (50-60 %).

Dit wordt slechts gedeeltelijk veroorzaakt door het feit dat bij de A_t OCl-bepaling de vluchtige halogeenkoolwaterstoffen gedeeltelijk worden meebepaald in tegenstelling tot de XOCl-bepaling met een indampprocedure.

Als voornaamste oorzaak voor de wat hogere AOCl-getallen moet het hogere rendement voor actieve kool voor meer-polaire verbindingen genoemd worden, die vooral na bodempassage nog aanwezig zijn.

De X_2 OCl-gehalten zijn met uitzondering van Lent en Zwolle wat hoger dan de X_7 OCl-getallen.

De preciese aard van de gemeten verbindingen is nog niet duidelijk; met GC/MS kunnen niet alle, vooral hoog moleculaire en meer-polaire, chloorverbindingen geanalyseerd worden. Ook is nog niet bekend of het gemeten chloride in het concentraat tijdens de monsterbehandeling is ontstaan of van het oorspronkelijke water afkomstig was. De gebruikelijke spoeling met een nitraatoplossing van de XAD-kolom verwijdert anorganisch chloride geheel volgens laboratoriumexperimenten.

De waterbehandeling (beluchting, zandfiltratie) heeft in het algemeen geen meetbare invloed op de XOCl-gehalten. Het gebruik van ozon verandert de aard van de aanwezige verbindingen waardoor ze polairder en slechter isoleerbaar en dus moeilijker meetbaar worden (Zwijndrecht). Filtratie door actieve kool (Hardinxveld-Giessendam) verlaagt de XOCl-gehalten. In de looptijd van het koolfilter neemt het X_2 OCl-gehalte toe van 0,3 naar 0,6 $\mu\text{g Cl/l}$, hetgeen duidt op een geringe doorslag van po-

laire organohalogeenvormingen.

Bij chloring treedt een sterke toename op.

Bij bodempassage neemt het X_7OCl -gehalte in Oppervlakt geleidelijk af van 5 tot circa 2 $\mu g Cl/l$. De oorspronkelijke gehalten in het rivierwater van Lek en Waal bedroegen respectievelijk circa 8 en 7 $\mu g Cl/l$ (Oude Rijn circa 2,5 $\mu g Cl/l$).

De met $XOCl$ gemeten gehalten duiden evenals de $AOCl$ -gehalten in een aantal plaatsen op de aanwezigheid van relatief jong rivierwater; tussen $XOCl$ en 3H is dan ook een duidelijke correlatie vastgesteld ($r = 0,88$; fig. 4.12).

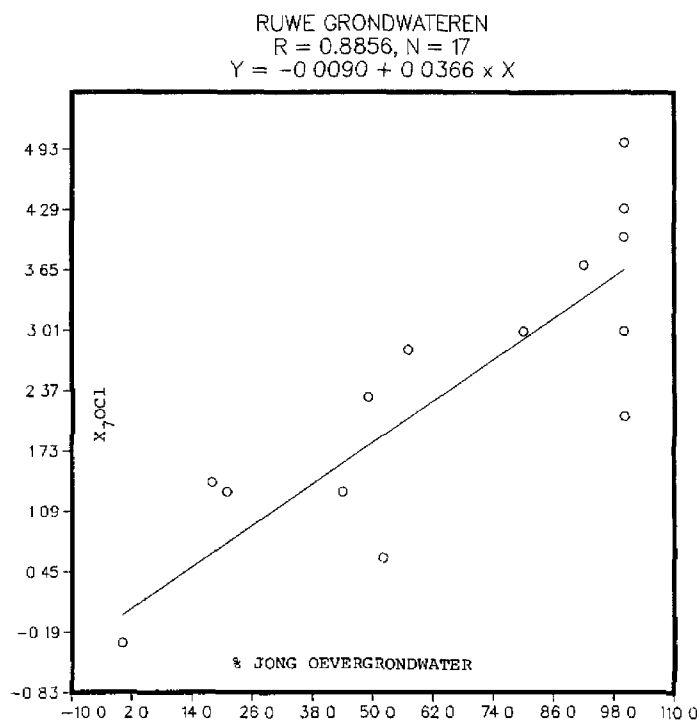


Fig. 4.12 - Verband tussen X_7OCl en % jong oevergrondwater

$EOCl$:

Lent, Tiel, Alphen, Woerden, Hardinxveld, Lexmond, Dordrecht, grondwater met lage en hoge DOC, zijn

voor wat betreft extraheerbaar organochloor schoon, dat wil zeggen $< 0,5 \mu\text{g Cl/l}$ (zie fig. 4.9).

De gemeten EOCl-gehalten zijn in een aantal gevallen duidelijk hoger dan in schoon onverdacht grondwater ($< 0,2 \mu\text{g Cl/l}$).

Het omvat het meer lipofiele deel van de verbindingen gemeten via AOCl of XOCl. Het EOCl-gehalte bedraagt circa 10 % van het AOCl-gehalte en wordt gedeeltelijk veroorzaakt door extraheerbare organochloorverbindingen als bischloorisopropylether die ook met gaschromatografie/massaspectrometrie zijn aangetoond (zie hoofdstuk 5).

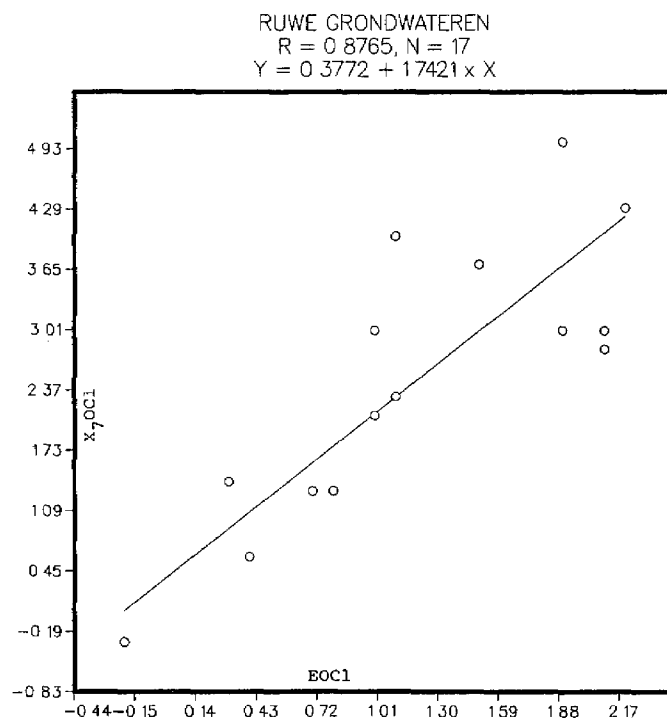


Fig. 4.13 - Verband tussen $X_7\text{OCl}$ en EOCl

De EOCl-gehalten kunnen niet worden toegeschreven aan zeer lipofiele verbindingen als PCB's of organochloorpesticiden, daar deze niet zijn aangetoond en ook een hoge retentie in de bodem bezitten.

De gemeten EOCl-gehalten voor de rivieren bedroeg

1-2 $\mu\text{g Cl/l}$, hetgeen beduidend lager is dan de EOCl-waarden in de Rijn in de periode 79-83 (6 $\mu\text{g Cl/l}$).

Bij toenemende afstand tot de rivier neemt het EOCl-gehalte af van 2 naar 1 $\mu\text{g Cl/l}$ (Opperduit).

Alleen in Hardinxveld-Giessendam (vooral na actieve kool) en Zwijndrecht (ozon) is een verlaging waarneembaar tijdens de zuivering. Tijdens een looptijd van 9 maanden van het actief koolfilter was geen toename van het EOCl-gehalte en dus geen doorslag meetbaar.

In vergelijking met de sterke toename van AOCl en XOCl in Zwijndrecht na chloring (05-11-82) is er een zeer geringe toename van EOCl. In Zwijndrecht werd ook éénmalig (08-11-83) een hogere toename van EOCl gemeten na chloring, mogelijk veroorzaakt door de aanwezigheid van het minder vluchtige bromoform in het extract.

VOC1:

De gevonden waarden (zie fig. 4.10) zijn laag en in de buurt van de onderste analysegrens (0,5-1 $\mu\text{g Cl/l}$). Een uitzondering hierop vormen Zwijndrecht, Bergambacht, Alphen, Lent, Schoonhoven en Remmerden.

Deze waarden zijn in dezelfde grootte-orde als de gehalten gemeten in rivierwater (Oude Rijn 2,5 en 0,5; Lek 2,7 en 3,1; Waal 3,2 en 1,7).

Vanwege de lage octanol/water verdelingscoëfficiënt voor vluchtige organochloorverbindingen die vaak in oppervlaktewater gemeten worden met GC/MS ($\log K_{ow} < 3$, zie hoofdstuk 5), worden deze verbindingen weinig in de bodem vertraagd.

Opmerkelijk is de kleine stijging van het VOC1-gehalte bij 's-Gravendeel (ruw $< 0,5 \mu\text{g Cl/l}$; rein

0,7 $\mu\text{g Cl/l}$) terwijl het AOCl -gehalte voor ruw 6 en voor rein 20 $\mu\text{g Cl/l}$ en het X_2OCl -gehalte respectievelijk 3,2 en 20 $\mu\text{g Cl/l}$ bedroeg.

De verschillen in de gemeten of berekende gehalten van vluchtige organohalogeenvverbindingen bepaald met de verschillende meettechnieken (A_tOCl - A_{t-v}OCl , VOCl , componentenanalyse) worden mogelijk veroorzaakt door kleine verschillen in de diverse procedures en geeft aanleiding tot nader onderzoek of optimalisering.

4.4.4 Organostikstof (ON), organofosfor (OP) en organozwavel (OS)

De X_7ON , X_7OP , X_2OP , X_7OS en X_2OS -gehalten zijn in de figuren 4.14 t/m 4.19 weergegeven. De gemeten gehalten voor deze elementen in extracten van water met petroleumether waren altijd laag en zijn opgenomen in de overzichtstabel van alle groepparameterbepalingen.

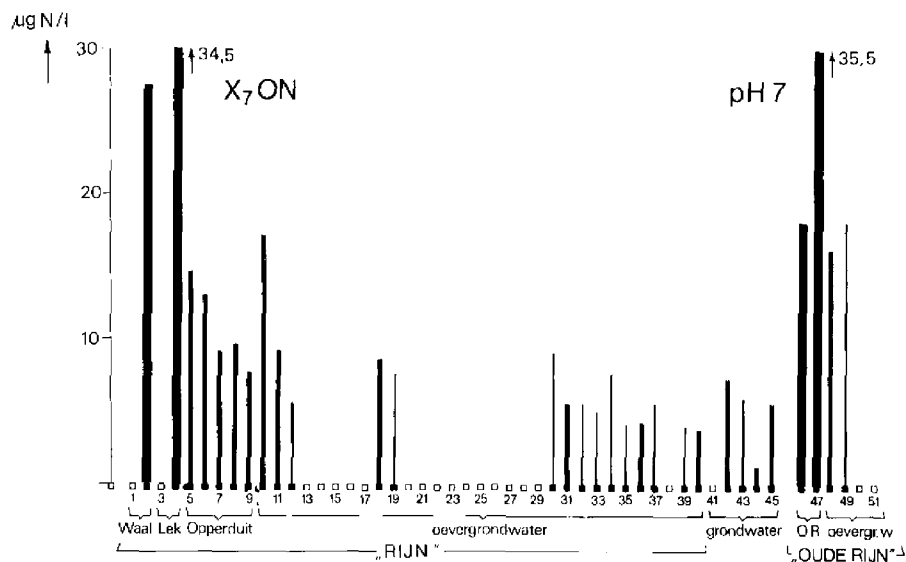


Fig. 4.14 - Bij pH 7 met XAD isoleerbaar organostikstof

De met XAD isoleerbare organostikstofverbindingen kunnen zowel van natuurlijke als xenobiotische oorsprong zijn. De methode geeft hiertussen geen scheiding; er is zowel invloed van de bodemsamenstelling (Alphen a/d Rijn) als van de rivier (Opperduit, Remmerden). Deze drie locaties geven hoge waarden in vergelijking met andere monsterlocaties.

Tijdens bodempassage (Opperduit) treedt een verlaging op. Zwak-hydrofiele en lipofiele verbindingen worden vertraagd.

De klassieke zuivering geeft na bodempassage geen verdere verlaging van de X_7ON -waarden. Er zijn significante correlaties met organozwavel-, organochloorgehalten en tritium.

Tevens is er een correlatie met DOC-gehalten.

Voor de XOS-gehalten zijn hogere waarden gemeten (20-100 $\mu\text{g S/l}$) in Alphen a/d Rijn, Zwijndrecht, Hardinxveld-Giessendam, Opperduit en 's-Gravendeel (zie fig. 4.15, 4.16). Evenals bij X_7ON is dit in

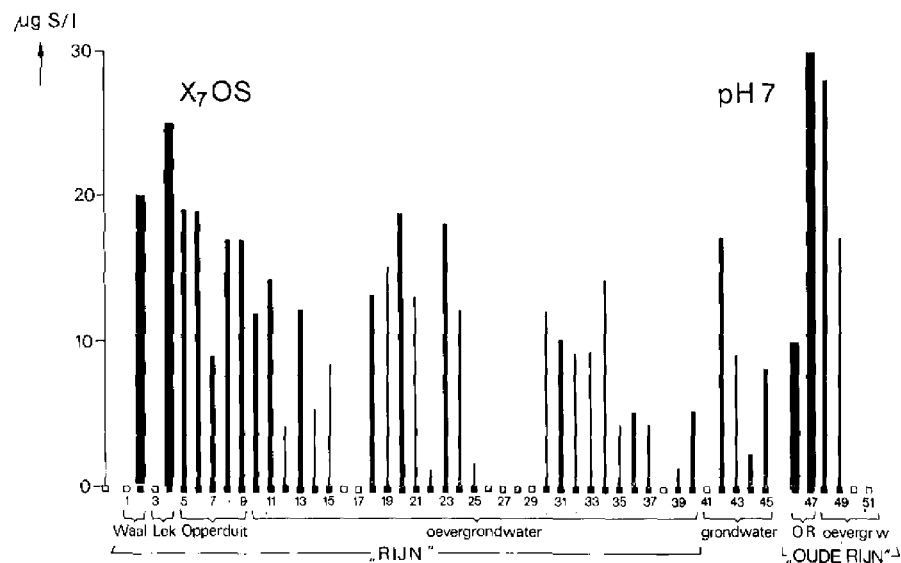


Fig. 4.15 - Bij pH 7 met XAD isoleerbaar organozwavel

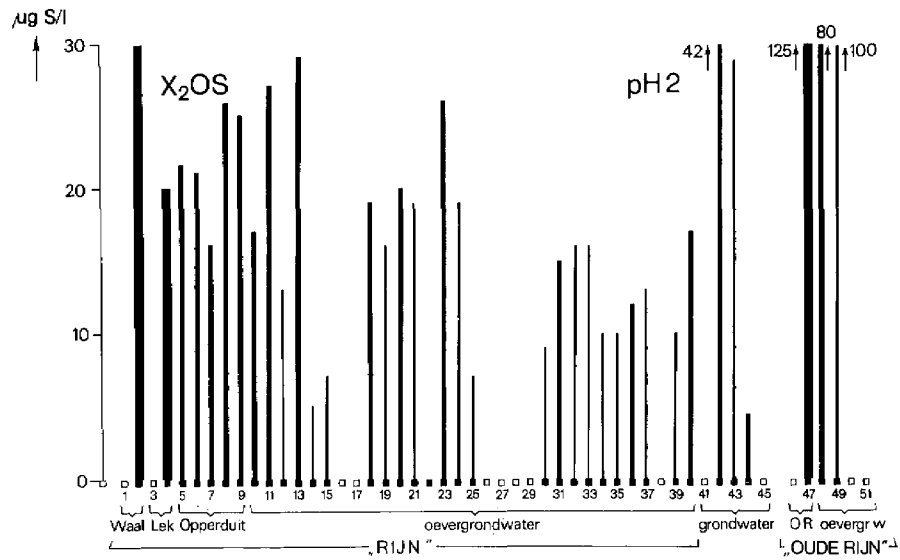


Fig. 4.16 - Bij pH 2 met XAD isoleerbaar organo-
zwavel

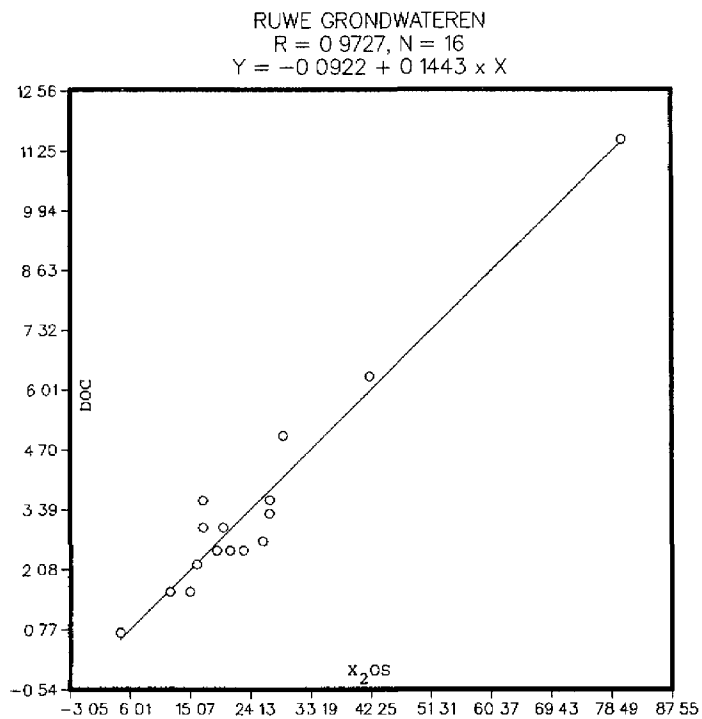


Fig. 4.17 - Verband tussen X₂OS en DOC

overeenstemming met de hogere UV- en DOC-waarden,
hetgeen duidt op een natuurlijke herkomst (zie fig.

4.19). De correlatiecoëfficiënten bedragen 0,95 of meer.

Het X_2OS -gehalte bedraagt in het ruwe water circa 60 % van het X_7OS -gehalte.

Bij bodempassage blijft het XOS-gehalte evenals het DOC-gehalte constant. Met uitzondering van Zwijndrecht (ozon), Hardinxveld (kool) en 's-Gravendeel is bij de zuivering geen afname van het XOS-gehalte waarneembaar.

In Hardinxveld-Giessendam blijkt na verloop van tijd een doorslag van meer-polaire organozwavelverbindingen (X_2OS) door het actief koolfilter op te treden.

De gemeten XOP-waarden waren zeer laag. Met deze methoden worden vooral ook organofosforverbindingen als triethyl- en butylfosfaten gemeten.

Ook in oppervlaktewater waren deze gehalten laag zodat hierdoor geen indicatie is voor de aanwezigheid van ongewenste fosforverbindingen in hoge concentraties ($> 1 \mu\text{g P/l}$).

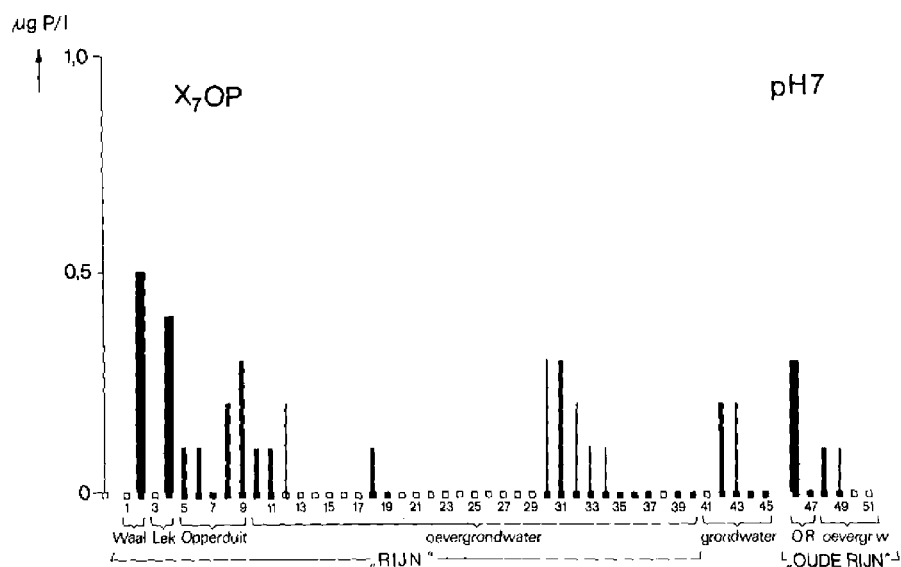


Fig. 4.18 - Bij pH 7 met XAD isoleerbaar organofosfor

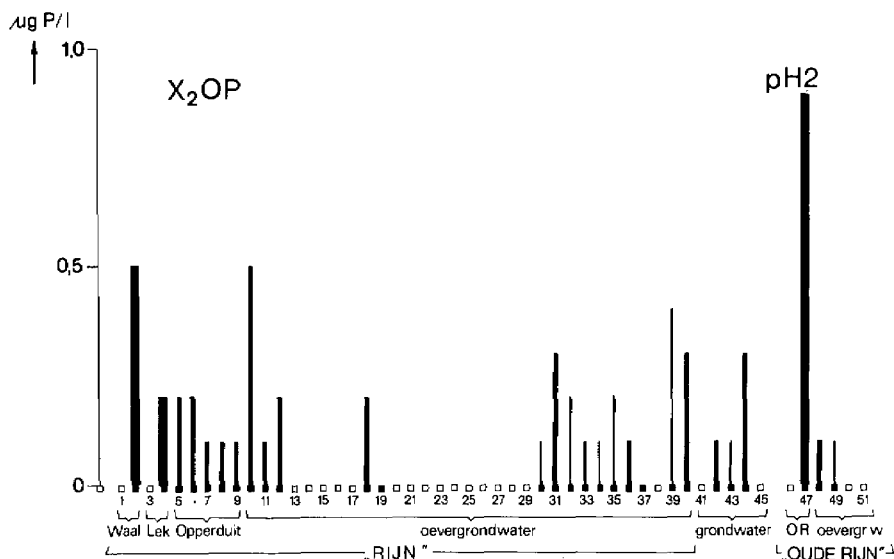


Fig. 4.19 - Bij pH 2 met XAD isoleerbaar organofosfor

De zeer lage gehalten aan organofosfor zijn in overeenstemming met de lage waarden gemeten voor de cholinesteraseremming.

De gevonden gehalten organofosfor, -stikstof en -zwavel in extracten (EOP, EON, EOS) waren erg laag (zie tabel).

De lage concentraties van deze elementen in de extraheerbare, lipofiele organische fractie kunnen verklaard worden door het lipofiele karakter (K_{ow}) van deze groepen verbindingen en de daarmee gepaard gaande relatief hoge retentie in de bodem.

Het EON-gehalte neemt af van 1-3 µg N/l voor de rivieren tot < 0,5 µg N/l, met uitzondering van Opperduit en 's-Gravendeel. In Opperduit trad een daling op van 1,1 naar 0,7 µg N/l.

De lage EON-gehalten geven geen indicatie voor aanwezigheid van hoge concentraties van individuele verbindingen als anilines of andere extraheerbare organostikstofverbindingen.

Ditzelfde geldt voor de aanwezigheid van organofosfor- en zwavelverbindingen. Voor de laatste groep (EOS) kunnen de gemeten concentraties echter mede veroorzaakt worden door aanwezige deeltjes elementair zwavel, afkomstig uit de bodem. De gehalten in de rivieren bedroegen maximaal 1,5 $\mu\text{g S/l}$.

Door de lage waarden (vaak lager dan de detectiegrens) konden er voor deze parameters geen correlaties berekend worden met andere parameters.

4.4.5 Cholinesteraseremmers, fenol-index, minerale olie

De lage cholinesteraseremming ($\leq 0,01 \mu\text{g equiv. parathion per liter}$) zijn in overeenstemming met de lage gehalten gemeten voor organofosfor. Zelfs de gemeten waarden in oppervlaktewater (0,03-0,08) overschrijden de drinkwaternorm van 0,1 $\mu\text{g/l}$ niet. De gemeten waarden voor de fenol-index (3-10 $\mu\text{g/l}$) lagen in dezelfde grootte-orde als de waarden gemeten voor de rivieren (4-12 $\mu\text{g/l}$) (zie fig. 4.20). De klassieke zuivering en het gebruik van actieve kool geven geen verlaging van de fenol-index, wat mogelijk duidt op een hoge wateroplosbaarheid.

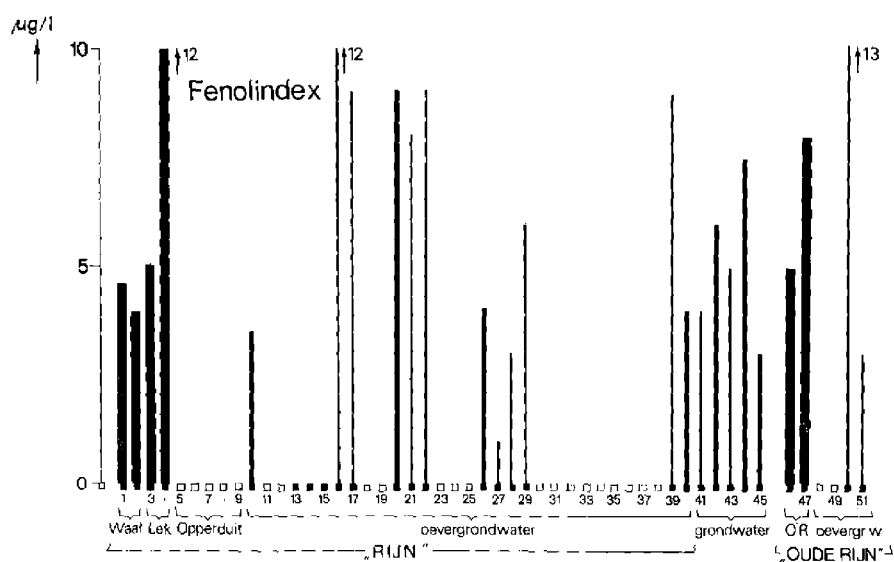


Fig. 4.20 - Fenol-index

Er is geen correlatie tussen de fenol-index en het DOC-gehalte: lage DOC-gehalten gevens soms hoge waarden te zien terwijl water met een relatief hoog DOC-gehalte soms gepaard gaat met een lage fenol-index (Woerden, blanco hoge DOC). De gehalten kunnen ook niet verklaard worden uit resultaten van onderzoek naar individuele verbindingen (zie hoofdstuk 5).

De wettelijke norm van 0,5 µg/l wordt met uitzondering van Zwijndrecht (8-11-83) in alle overige watermonsters overschreden.

Met de bepalingmethode voor minerale olie via infra-roodspectroscopie werden voor de verschillende grondwatermonsters geen verhoogde waarden gemeten met uitzondering van Lent (rein, 0,04 mg/l), grondwater met lage DOC (0,05 mg/l) en Lexmond (ruw, 0,1 mg/l) (zie fig. 4.21). De gehanteerde ondergrens bedroeg 10 µg/l, een waarde die ook in het Waterleidingbesluit is opgenomen.

De met deze methode gevonden waarden hoeven niet op de aanwezigheid van olie-componenten te duiden; ook verbindingen van natuurlijke afkomst kunnen aan het meetresultaat bijdragen als deze niet allen bij de behandeling van het extract verwijderd worden met florisil en -CH₂-groepen bevatten.

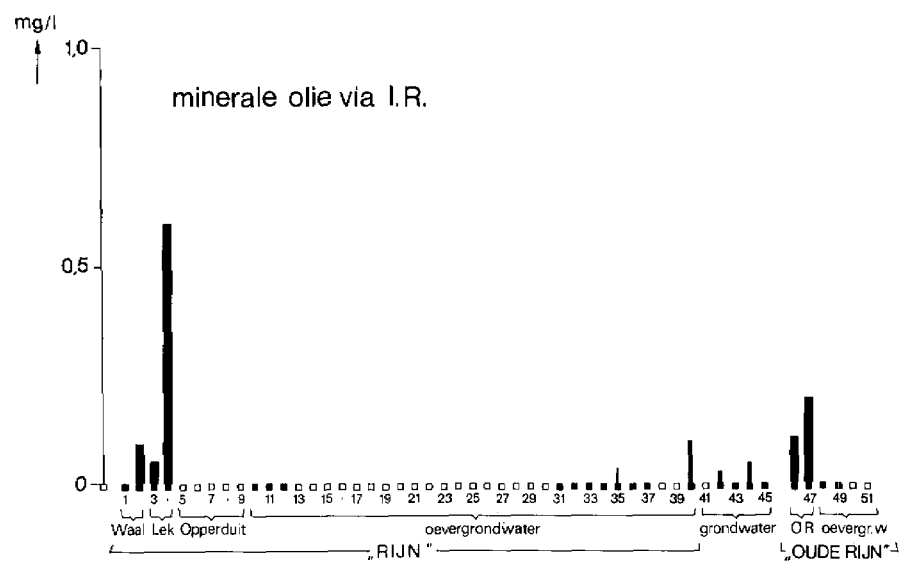


Fig. 4.21 - Minerale olie

Tabel 4.3 - Resultaten groepparameterbepalingen

Monsternummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Monster- locatie en datum	Waal 30-6-83	Waal 7-2-84	Lek 30-6-83	Lek 31-1-84	Operdult I (6 m) 28-10-83	Operdult II (15 m) 28-10-83	Operdult III (45 m) 28-10-83	Operdult IV (150 m) 28-10-83	Operdult V (650 m) 28-10-83	Remmerden ruw 5-7-83	Zwijndrecht ruw 5-11-82	Zwijndrecht O ₃ -Cl 5-11-82	Zwijndrecht ruw 8-11-83	Zwijndrecht O ₃ -Cl 8-11-83	Zwijndrecht O ₃ -Cl 8-11-83	Hendrik-Ido-Ambacht rein 17-5-83	Schoonhoven rein 23-6-83
UV (m ⁻¹)	8,28	8,4	8,88	8,44	-	-	-	-	-	6,04	9,8	5,9	-	-	-	13,6	6,14
Remo ₄ mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,0	4,8	-	-	-	-	-
DOC mg/l	3,4	3,8	3,5	4,0	2,5	2,5	2,2	2,7	3,3	3,0	3,6	3,8	5,0	3,8	4,4	2,9	3,1
A ₂ OCl µg/l	36	-	34	-	25	12	6	9	10	18	8	91	13	9	48	9	21
A ₂ -vOCl µg/l	-	32	-	35	-	-	-	-	-	-	-	24	-	-	-	-	-
X ₇ OCl µg/l	-	7,0	-	8,2	5,0	4,3	3,0	3,0	2,1	4,0	2,8	20	2,3	1,2	17,5	-	-
X ₂ OCl µg/l	-	-	-	-	6,3	4,7	2,4	3,0	2,7	3,9	3,1	36	1,8	0,7	19,5	-	-
BOCl µg/l	2,3	1,8	1,8	1,1	1,9	2,2	2,1	1,0	1,0	1,1	2,1	2,5	1,1	0,8	7,9	0,8	1,2
VOCl µg/l	3,1	1,7	2,7	3,1	-	-	-	-	-	3,2	0,7	30	2,3	< 0,5	12	< 0,5	3,9
X ₇ ON µg/l	-	27,5	-	34,5	14,5	13,0	9,0	9,5	7,5	17	9,0	5,5	-	-	-	-	-
BN µg/l	1,2	2,0	1,3	3,2	1,1	1,1	1,1	0,7	0,8	< 0,5	0,2	0,1	-	-	-	-	-
X ₇ OS µg/l	-	20	-	25	19	19	9	17	17	12	14	4	12	5	8	-	-
X ₂ OS µg/l	-	30	-	20	23	21	16	26	25	17	27	13	29	5	7	-	-
BOS µg/l	1,0	< 1,0	1,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,5	6	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5,5	1,0
X ₇ OP µg/l	-	0,5	-	0,4	0,1	0,1	< 0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	-
X ₂ OP µg/l	-	0,5	-	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,2	-	-	-	-	-
BOP µg/l	0,2	0,2	0,2	< 0,1	0,3	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,3	< 0,3	-	-	-	0,3	< 0,1
chol.remm. µg/l Par.Eq.	0,08	0,01	0,08	0,03	-	-	-	-	-	0,04	0,01	< 0,01	-	-	-	-	-
Perolindex µg/l	4,5	4	5	12	-	-	-	-	-	3,5	-	-	< 1	< 1	< 1	12	9
Olie mg/l	< 0,01	0,1	0,05	0,6	-	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	-	-	-

-, niet bepaald

Tabel 4.3 - Vervolg

Monsternummer	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Monster- locatie en datum	Hardinxveld-Giesendam ruw 22-10-82	Hardinxveld-Giesendam SF 22-10-82	Hardinxveld-Giesendam ruw 7-6-83	Hardinxveld-Giesendam SF 7-6-83	Hardinxveld-Giesendam AK 7-6-83	Hardinxveld-Giesendam ruw 20-10-83	Hardinxveld-Giesendam SF 20-10-83	Hardinxveld-Giesendam AK 20-10-83	Hardinxveld-Giesendam ruw 10-1-84	Hardinxveld-Giesendam SF 10-1-84	Hardinxveld-Giesendam AK 10-1-84	Bergambacht-Dijklaan rein 23-6-83	Leekerkerk rein 26-10-82	Bergambacht-Rodenhuis ruw 1-11-82	Bergambacht-Rodenhuis rein 1-11-82	Zwolle-Engelse Werk rein 9-11-82	Nieuw Lekkerland rein 20-10-82
UV (m ⁻¹)	6,5	6,3	6,92	5,08	0,96	-	-	-	-	6,0	2,9	5,62	6,7	5,9	5,1	2,7	6,9
KemO ₄ mg/l	5,6	7,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	4,9	4,1	4,4	8,9
DOC mg/l	2,5	2,2	3,0	2,6	1,1	-	-	-	2,9	2,2	1,6	2,0	1,8	1,6	1,7	1,6	2,2
A ₂ OC1 µg/l	13	14	15	14	< 5	-	-	-	-	-	-	21	11	< 5	9	< 5	11
A ₂ -vOC1 µg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	10	11	< 5	-	-	-	-	-	-
X ₇ OC1 µg/l	3,7	2,9	3,0	2,6	< 0,3	3,4	2,5	0,3	-	-	-	-	5,7	1,3	1,6	2,9	2,2
X ₂ OC1 µg/l	3,6	3,6	2,9	3,1	0,3	2,9	2,5	0,6	-	-	-	-	6,9	1,8	1,9	1,6	2,6
EOC1 µg/l	1,5	0,8	1,9	0,5	0,5	-	-	-	4,9	1,5	0,5	1,1	0,6	0,8	1,1	1,2	1,0
vOC1 µg/l	1,8	< 0,5	1,5	1,2	< 0,5	-	-	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,8	< 0,5	0,9	0,8	1,0	< 0,5
X ₂ QN µg/l	8,5	7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0	5,5	5,5	5,0	7,5
ECN µg/l	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1
X ₂ OS µg/l	13	15	19	13	1	18	12	1,5	-	-	-	-	12	10	9	9	14
X ₂ OS µg/l	19	16	20	19	< 0,2	25	19	7	-	-	-	-	9	15	16	16	10
EOS µg/l	< 1,0	< 1,0	-	1,0	-	-	-	-	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,5	< 1,0	< 1,0	2	< 1,0	< 1,0
X ₇ OP µg/l	0,1	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
X ₂ OP µg/l	0,2	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1
EOP µg/l	< 0,3	< 0,3	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,1	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
chol. remm. µg/l Par.Eq.	< 0,01	< 0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Peolindex µg/l	-	-	9	8	9	-	-	-	4	1	3	6	-	-	-	-	-
Olie mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

-, niet bepaald

Tabel 4.3 - Vervolg

Monsternummer	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
Monster- locatie en datum	Lent rein 2-11-82	Tiel ruw 12-11-82	Tiel rein 12-11-82	Tiel ruw 26-4-83	Tiel rein 26-4-83	Lemond ruw 10-5-83	Dordrecht rein 17-5-83	's-Gravenveel ruw 3-5-84	's-Gravenveel rein 3-5-84	Blanco lage DOC ruw 31-5-83	Blanco hoge DOC ruw 28-6-83	Oude Rijn 6-7-83	Oude Rijn 24-1-84	Alphen a/d Rijn ruw 25-11-82	Alphen a/d Rijn rein 25-11-82	Hazerswoude rein 2-5-83	Woerden rein 2-5-83
UV (m ⁻¹)	2,7	5,8	4,5	5,2	4,36	15,1	18,9	16,6	16,2	2,6	11,44	17,3	-	46	26	28,3	20,4
KMnO ₄ mg/l	3,2	6,9	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	26	-	-
DOC mg/l	1,1	1,6	1,3	2,0	1,9	3,6	4,6	6,3	5,7	0,7	4,3	5,9	30	11,5	14	11,0	8,4
As ₂ O ₃ µg/l	6	< 5	< 5	-	< 5	< 5	7	-	-	< 5	< 5	26	-	< 5	5	< 5	< 5
As ₂ V ₂ O ₅ µg/l	-	-	-	-	-	-	-	6	20	-	-	-	23	-	-	-	-
X ₂ OCl µg/l	5,8	1,4	2,3	-	0,4	< 0,3	-	1,3	4,4	< 0,3	< 0,3	2,6	2,1	0,6	0,6	-	-
X ₂ OCl µg/l	1,6	1,2	1,5	-	0,7	0,4	-	3,2	20	0,5	0,5	3,6	-	1,9	2,2	-	-
BOCl µg/l	0,4	0,3	0,1	< 0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	0,7	0,9	< 0,2	< 0,2	1,8	0,7	0,4	0,5	< 0,2	0,2
VOCl µg/l	1,6	0,8	-	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	2,5	< 0,5	1,6	1,0	< 0,5	< 0,5
X ₂ ON µg/l	4,0	4,1	5,5	-	3,9	3,6	-	7,2	6,2	1,1	5,5	18	35,5	16	18	-	-
BN µg/l	0,1	0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,5	0,5	-	4,0	3,2	< 0,5	< 0,5	1,4	1,2	0,1	0,1	-	-
X ₂ OS µg/l	4	5	4	-	1,0	5	-	17	9	2	8	10	30	28	17	-	-
X ₂ OS µg/l	10	12	13	-	10	17	-	42	29	4,5	-	-	125	80	100	-	-
EOS µg/l	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,5	1,0	10,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	6,0	-	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
X ₂ OP µg/l	< 0,1	< 0,1	< 1,0	-	< 0,1	< 0,1	-	0,2	0,2	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1	0,1	0,1	-	-
X ₂ OP µg/l	0,2	0,1	< 0,1	-	0,4	0,3	-	0,1	0,1	0,3	-	-	0,9	0,1	0,1	-	-
EOP µg/l	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,2	< 0,1	0,2	0,1	< 0,1	< 0,3	< 0,3	0,3	0,3
chol.-remm. µg/l Par.Bq.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	0,02	-	0,01	0,01	0,01	-	0,08	0,03	< 0,01	< 0,01	-	-
Fenolindex µg/l	-	-	-	-	9	4	4	6	5	7,5	3	5	8	-	-	13	3
Olie mg/l	0,04	< 0,01	< 0,01	-	-	0,1	-	0,03	< 0,01	0,05	< 0,1	0,11	0,2	< 0,01	< 0,01	-	-

-, niet bepaald

4.5

Conclusies

De gemeten organochloorgehalten in oevergrondwater zijn van niet natuurlijke herkomst, het OCl-gehalte is een directe aanwijzing voor de aanwezigheid van een percentage recent geïnfiltreerd rivierwater.

In het Waterleidingbesluit worden ten aanzien van individuele organochloorverbindingen, wel of geen pesticide zijnde, normen gehanteerd van respectievelijk 0,1 en 1 µg/l.

De gevonden EOCl- en VOCl-gehalten van enkele microgrammen Cl/l of lager geven geen directe aanwijzing voor overschrijding van deze waarden voor individuele verbindingen gezien het feit dat meerdere individuele verbindingen bijdragen aan het VOCl- en EOCl-gehalte. Dit is in overeenstemming met onder andere analyseresultaten voor PCB's en organochloorpesticiden.

De hogere AOCl- en XOCl-gehalten duiden op de aanwezigheid van meer-polaire organochloorverbindingen, waarvan slechts voor een gedeelte de preciese aard kan worden vastgesteld (zie hoofdstuk 5). De hogere gehalten worden mede veroorzaakt door het bredere scala organische stoffen dat bij deze methoden uit water wordt geïsoleerd.

Voor de diverse OCl-bepalingen bestonden geen significante correlaties met de resultaten van de Amestest (hoofdstuk 8).

De lage gehalten gevonden voor EOP, EON en EOS geven geen indicatie voor de aanwezigheid van hoge gehalten (microgrammen per liter) van verbindingen die met een extractie uit water geïsoleerd kunnen worden zoals fosforpesticiden, anilinen of disulfiden.

Met XAD geïsoleerde fracties geven voor deze parameters hogere gehalten te zien; hieraan kunnen

echter ook verbindingen van natuurlijke herkomst - vooral bij XOS en XON - een hoge bijdrage leveren. Er is een hoge correlatie met UV, DOC-, en KMnO_4 -waarden. Deze laatste parameters geven alleen een inzicht in het (totaal)gehalte aan organische stoffen in water.

De gevonden OP-gehalten zijn in overeenstemming met de niet-geconstateerde cholinesteraseremmers.

De incidenteel gevonden licht verhoogde waarden voor de minerale olie bepaling via infrarood-spectroscopie en de regelmatig gevonden hoge waarden voor de fenol-index kunnen niet verklaard worden uit gehalten voor individuele olie componenten of fenolen. Als oorzaak moet rekening worden gehouden met bijdragen van verbindingen van natuurlijke afkomst.

De via groepparameterbepalingen gemeten meer-polaire fracties van het totaal aan organische verbindingen (AOCl, XOCl, XOS, DOC, fenol-index) nemen bij bodempassage of een zuivering van het water via beluchting en zandfiltratie nauwelijks af. Zuivering met ozon of actieve kool geeft duidelijk betere effecten.

De meer lipofiele fracties (EOCl, EOP, EON) nemen bij bodempassage snel af en geven veel lagere gehalten te zien.

4.6 Literatuur

1. Veenendaal, G. (1984). Somparameters, techniek en toepassing. H_2O , 17: 314-317.
2. Puijker, L.M., Veenendaal, G, Janssen, H.M.J. (1981). Determination of organophosphorus and organosulphur at the sub-ng-level for use in water. Analysis. Fres. Z. Anal. Chem. 306: 1-6.

3. Puijker, L.M., Janssen, H.M.J., Kampert, H.G.A. (1984). Ontwikkelingen rond de bepaling van het gehalte organochloor in water. *H₂O* 17: 318-322.
4. Schnitzler, M., Lévy, G., Kühn, W. en Sontheimer, H. (1983). Zur summarischen Erfassung organischer Halogen und Schwefelverbindungen in Wässern. *Vom Wasser*, 61: 263-276.
5. Kruithof, J.C., Noordsij, A. Puijker, L.M. en Van der Gaag, M.A. (1985). The influence of watertreatment processes on the formation of organic halogens and mutagenic activity by post chlorination. *Water chlorination Environmental Impact and health effects*, volume 5, in press.
6. Meijers, A.P. (1984). De samenstelling van het Rijnwater in 1982 en 1983. RIWA, Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven.
7. VEWIN (1982). De uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek 1981.
8. Schwarzenbach, R.P. e.a. (1983). Behaviour of Organic Compounds during infiltration of riverwater to groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 17: 472-479.
9. Kussmaul, H. (1979). Behaviour of Persistent Organic compounds in Bank-filtrated Rhine water. *GWF-Wasser/Abwasser* 120-H-7: 320-329.
10. NEN 6491. Het KMnO₄-verbruik in water.

11. Noordsij, A. e.a.. KIWA-speurwerkrapport: Isolatie van vluchtige organische verbindingen uit water met behulp van de gasstriptechniek SWE 256.
12. Wegman, R.C.C. en Hofstee, A.W.M.. The micro coulometric determination of volatile organic Halogen in water samples. Concerted Action Analysis of organic micro pollutants in water (cost project 64b Bis).
13. Noordsij, A. e.a. (1983). Isolation of Organic compounds from water for chemical analysis and toxicological testing. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 13: 205-217.
14. Greve, P.A. (1975). Die semi-quantitative bestimmung der Cholinesterase hemmenden Aktivität von Gewässern Vom Wasser 44: 15-21.
15. NEN 32359.1 De bepaling van de fenol-index.
16. NEN 6673 De bepaling van het gehalte minerale olie.

5 ORGANISCHE VERBINDINGEN IN OEVERGRONDWATER EN IN
HET DAARUIT BEREIDE DRINKWATER

A. Noordsij, A. Brandt, P. Speksnijder

5.1 Inleiding

De kwaliteit van het uit oevergrondwater bereide drinkwater wordt onder meer bepaald door de daarin aanwezige organische stoffen. Deze stoffen kunnen toxische eigenschappen bezitten. Ook kunnen ze de smaak en de geur van het drinkwater ongunstig beïnvloeden. Ze kunnen uit het geïnfiltreerde rivierwater afkomstig zijn of tijdens de bodempassage door omzettingsprocessen gevormd zijn. Daarnaast kunnen ze van nature in het grondwater voorkomen. Wanneer bekend is welke organische verbindingen in het uit oevergrondwater bereide drinkwater voorkomen en in welke concentraties, kan nagegaan worden wat de invloed ervan is op de kwaliteit van het drinkwater op grond van toxische eigenschappen (zie hoofdstuk 9) en met betrekking tot de eventuele beïnvloeding van reuk en smaak (hoofdstuk 7).

Kennis over aard en hoeveelheid van de organische verbindingen in het water kan eveneens bijdragen aan een betere interpretatie van de groepsparameters (hoofdstuk 4), en het mutageniteitsonderzoek (hoofdstuk 8). Analyse van organische verbindingen in de verschillende stadia van het infiltratie- en zuiveringsproces kan tenslotte inzicht geven in het gedrag van verschillende klassen van organische verbindingen tijdens bodempassage en diverse toegepaste zuiveringstechnieken (hoofdstuk 10).

Verschillende factoren zijn van invloed op de samenstelling van de organische stoffen in het drink-

water dat uit oevergrondwater bereid wordt.

De samenstelling van het infiltrerende water is uiteraard van invloed op de samenstelling van het gewonnen oevergrondwater.

Het patroon van de organische microverontreinigingen in het oppervlaktewater verandert voortdurend. Veranderingen op korte termijn worden veroorzaakt door incidentele lozingen of calamiteiten. Op de middellange termijn spelen seizoensinvloeden een rol, terwijl wijzigingen in produktieprocessen en realisering van afvalwaterzuiveringssystemen op langere termijn van invloed zijn op de watersamenstelling.

Het infiltrerende water bevat behalve de organische microverontreinigingen die na infiltratie de winning bereiken, ook een hoeveelheid organisch en anorganisch materiaal dat omzettingsprocessen in de grond positief of negatief kan beïnvloeden. Ook de temperatuur van grond en water kan van invloed zijn.

Afhankelijk van de aard van het watervoerend pakket kunnen tijdens de bodempassage veranderingen optreden in de samenstelling van het water ten gevolge van fysische, chemische of biologische processen.

De verblijftijd, de aard van de verontreinigingen, de samenstelling van de bodem en de mate van aërobie of anaërobie tijdens de passage zijn bepalend voor de snelheid waarmee, en de vorm waarin organische stoffen door de bodem migreren.

Tenslotte wordt de kwaliteit van het drinkwater ook beïnvloed door de samenstelling van het grondwater en door de effecten van de zuivering.

Beoordeling van de invloed van de verschillende genoemde factoren op de drinkwaterkwaliteit is moeilijk onder meer omdat de korte en lange termijn

variatiës door elkaar heen lopen. Fluctuaties in het verontreinigingspatroon van het oppervlaktewater, verschillen in mobiliteit van de diverse soorten van verontreinigingen en variatiës in verblijftijden ten gevolge van verschillende infiltratie- en winningssnelheden lopen van plaats tot plaats sterk uiteen.

Het is niet mogelijk de monsterneming van het oppervlaktewater en het oevergrondwater zodanig uit te voeren dat een directe relatie in tijd en kwaliteit kan worden vastgesteld tussen het rivierwater en het filtraat.

Vooraf de hydrofiele, dat wil zeggen beter in water oplosbare verbindingen zullen een meer op water gelijkend gedrag hebben dan de lipofiele stoffen, die niet of slecht in water oplosbaar zijn.

De in het verleden toegepaste analysemethoden, richtten zich vooral op de lipofiele stoffen. Daardoor is minder bekend over de meer hydrofiele verontreinigingen. Juist deze verbindingen worden vanwege hun fysisch karakter minder in de bodem en in een zuivering op basis van filtratieprocessen tegengehouden.

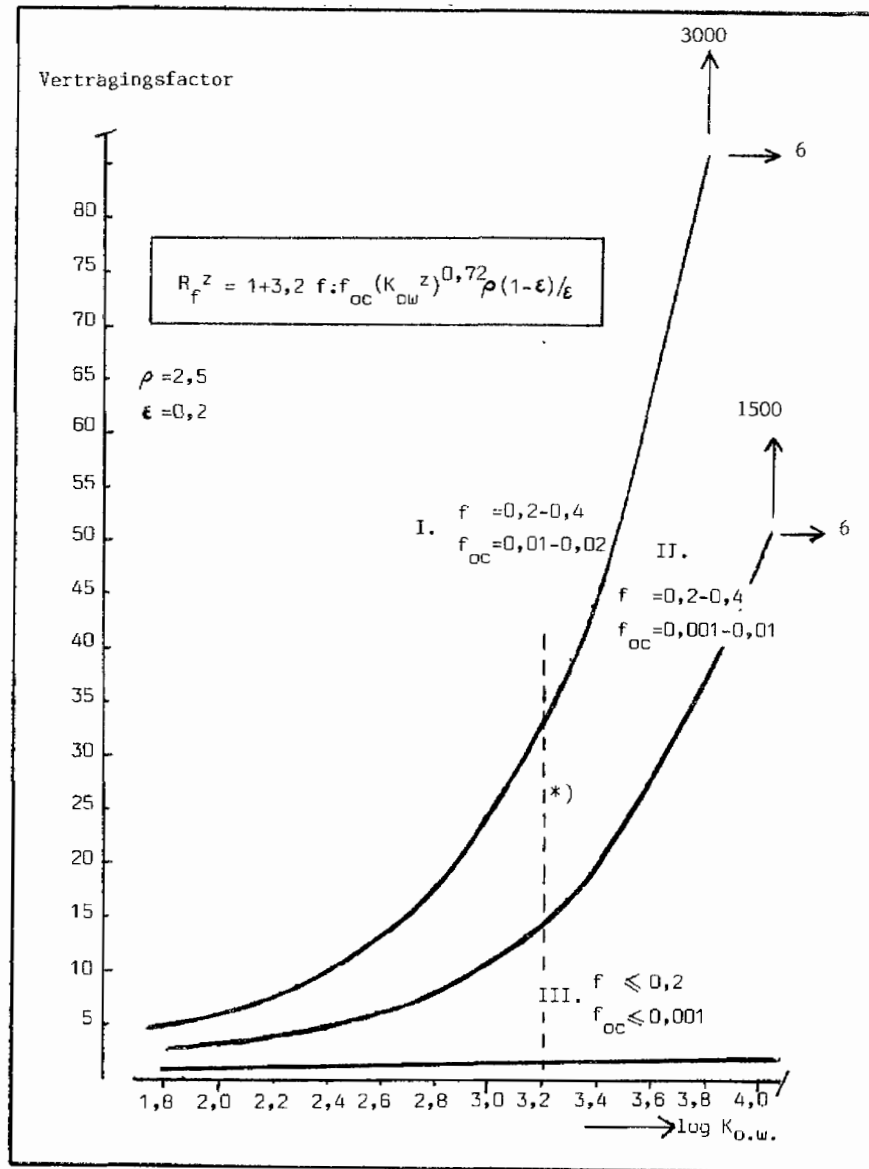
Lipofiliteit en mobiliteit

De relatie tussen lipofiliteit van een stof en de vertraging bij transport ervan door de bodem is door Schwarzenbach (1983) voor een door hem onderzochte situatie als volgt geformuleerd:

$$R_f^z = 1 + 3,2f \cdot f_{oc} \cdot (K_{ow}^z)^{0,72} \rho(1-\epsilon)/\epsilon$$

R_f^z = vertragingfactor van stof z ten opzichte van water

f = fractie van het sorberend materiaal (korrelgrootte $\leq 125 \mu m$)



Figuur 1 - Relatie tussen vertragsfactor R_f^Z en octanol/waterverdelingscoëfficiënt K_{ow} in een infiltratiepakket (naar Schwarzenbach e.a. 1983)

I = riviersediment

II = afstand 0,1 tot 5 m

III = afstand groter dan 5 m

* : zie blz. 5.55

f_{oc} = organisch koolstofgehalte van het sorberend materiaal ($> 0,001$)

Indien het gehalte kleiner is dan 0,001 kunnen andere sorptieverschijnselen van de organische stof aan het bodemmateriaal een rol gaan spelen

K_{ow}^z = octanol/water verdelingscoëfficiënt van stof z

ρ = soortelijk gewicht van het bodemmateriaal

ϵ = totale porositeit

Deze relatie geldt alleen wanneer er sprake is van een evenwichtsinstelling. Bij grote waterstroomsnelheden kunnen lagere vertragingfactoren voorkomen dan berekend.

Het is duidelijk dat met behulp van deze relatie vergelijking van verplaatsingssnelheden van organische stoffen op basis van de octanol/waterverdelingscoëfficiënten mogelijk is. In figuur 1 zijn de gemiddelde waarden van de door Schwarzenbach (1983) voor de oever van de rivier Glatt, (een zijrivier van de Rijn in Zwitserland) berekende vertragingfactoren weergegeven, voor het riviersediment (I), de grond op 0,1 tot 5 m afstand (II), en verder dan 5 m (III).

Omzettingen tijdens bodempassage

Het gedrag van organische stoffen in de bodem wordt behalve door het boven omschreven fysisch proces ook bepaald door chemische en biologische processen. Bij het onderzoek van oevergrondwater bij de Glatt concludeert Schwarzenbach (1983) dat vooral in de bodem in de onmiddellijke nabijheid van de rivier in aerobe omstandigheden biodegradatie optreedt van bijvoorbeeld aromatische koolwaterstof-

fen en in mindere mate van chloorbevattende aromaten.

De daarbij gevormde hydrofiele verbindingen: fenolen, dichloorfenolen en dichloorcatecholen konden evenwel in het uitgevoerde onderzoek met de daarbij toegepaste analysetechnieken niet aangetoond worden.

Ook Hubbs (1981) heeft in een onderzoek bij de Ohio-rivier aangetoond dat de verwijdering van veel organische verontreinigingen bij oeverinfiltratie plaatsvindt in de eerste meters van het watervoerend pakket. Zowel het DOC-gehalte als de THMFP-*) waarde nemen met circa 50 % af, terwijl geen aanwijzingen zijn gevonden dat in de op grotere afstand van de oever gelegen bodem in belangrijke mate biodegradatie optreedt.

Kussmaul heeft in een onderzoek naar Rijn-oeverfiltratie voor diverse klassen van verbindingen reducties waargenomen van 20 tot 70 %.

Reductie DOC	60 %
Reductie VOC1	50 %
Reductie EOCl	70 %
Reductie Chlooranilines	70 %
Reductie Aniline	20 %
Reductie Cholin.remming	70 %

Tabel 1 - Enkele gemeten reducties bij oeverinfiltratie (naar Kussmaul, 1977)

De met de EOCl-analyse gemeten verbindingen bestaan vooral uit di- en trichloorbenzenen (circa 0,5

*) Trihalomethane Formation Potential

µg/l). Chloorpesticiden waren in het oevergrondwater niet aantoonbaar.

De gemeten cholinesteraseremming kan volgens Kussmaul slechts voor hooguit 1 % verklaard worden uit de gemeten stoffen. De geconstateerde remming moet waarschijnlijk toegeschreven worden aan tot nu toe onbekende stoffen met cholinesteraseremmende werking.

Ook Fritschi e.a. (1975) tonen cholinesteraseremming aan in oeverfiltraat. In het beschreven onderzoek van Rijn-oevergrondwater bij Mainz is sprake van reducties van 75 tot 95 %.

In de genoemde onderzoeken zijn de verblijftijden van het oppervlaktewater in de bodem 10 tot 40 dagen, beduidend korter dan in het algemeen in de Nederlandse situaties.

Bovendien is de samenstelling van het watervoerend pakket in de onderzochte locaties anders dan rondom de in Nederland onderzochte winningen.

5.2 Opzet van het onderzoek

In het hier beschreven onderzoek is nagegaan welke organische stoffen in oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater op de verschillende locaties aanwezig zijn, wat de herkomst ervan kan zijn en hoe ze zich gedragen tijdens de infiltratie en de zuivering.

In hoofdstuk 7 en 9 wordt ingegaan op de betekenis van de aangetoonde stoffen voor de smaak en de eventuele toxiciteit.

5.2.1 Onderzochte pompstations

Een aantal pompstations is bemonsterd, waarvan som-

migen op korte afstand van de rivier gelegen zijn, en anderen op grotere afstand water onttrekken. Verder zijn ter vergelijking enkele rivierwatermonsters onderzocht en twee grondwatermonsters, waarvan één met een laag DOC-gehalte en één met relatief hoog gehalte (respectievelijk 0,7 en 4,3 mg/l).

Tenslotte is in samenwerking met het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne te Leidschendam onderzoek uitgevoerd in een waterstroombaan loodrecht op de rivier De Lek bij Opperduit.

De vijf monsterpunten zijn gelegen op afstanden 6 m, 15 m, 45 m, 150 m en 650 m gerekend vanaf het infiltratiepunt in de rivierbodem.

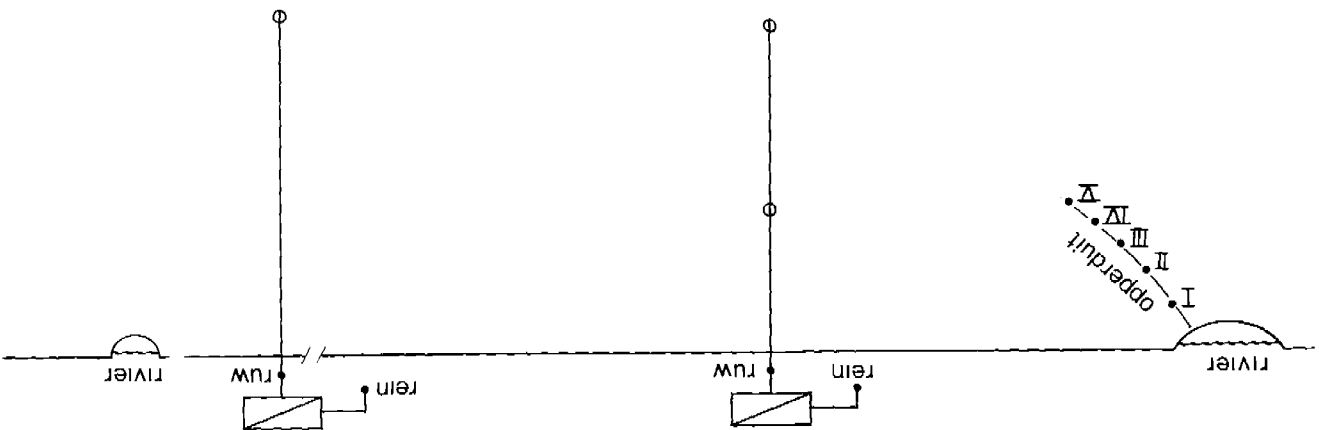
In figuur 2 is een overzicht gegeven van de monsterpunten en de data van bemonstering.

Schematisch is aangegeven wat de situering is van de monsterlocaties ten opzichte van de rivier.

Een gedetailleerde beschrijving van de onderzochte pompstations zoals hydrologische afstand, verhouding rivierwater-grondwater, leeftijd van het water en diverse macroparameters, is gegeven in hoofdstuk 2. In bijlage I van deze mededeling is meer gedetailleerde informatie gegeven over de monstername.

5.2.2 Uitgevoerde analyses

De volgende (groepen van) organische stoffen zijn geanalyseerd:



DATUM		
830630	1	WAL (I)
840207	2	WAL (II)
840630	3	LEK (I)
840131	4	LEK (II)
831102	5	OPPERMUT I
831102	6	OPPERMUT II
831102	7	OPPERMUT III
831102	8	OPPERMUT IV
831102	9	OPPERMUT V
830705	10	REYERDREY
821105	11	ZWI INDRICHT ruw (I)
921109	12	ZWI INDRICHT O ₂ -C ₂
931108	13	ZWI INDRICHT ruw (II)
831108	14	ZWI INDRICHT O ₂
811108	15	ZWI INDRICHT O ₂ -C ₁
830519	16	HENDRIK 100 ABBACHT rein
930622	17	SCHEERWATER rein
831022	18	H. VELD-G DAM ruw (I)
831022	19	H. VELD-G DAM SF (I)
830607	20	H. VELD-G DAM ruw (II)
830607	21	H. VELD-G DAM SF (II)
831020	22	H. VELD-G DAM ruw (III)
831020	23	H. VELD-G DAM SF (III)
840110	24	H. VELD-G DAM ruw (IV)
840110	25	H. VELD-G DAM SF (IV)
840110	26	H. VELD-G DAM ruw (V)
840110	27	H. VELD-G DAM SF (V)
830622	28	BERGABACHT DIJKMAAN rein
821026	29	LEKKERKERK rein
821029	30	BERGABACHT RODENHUIS ruw
821029	31	BERGABACHT RODENHUIS rein
821109	32	ZWOLLE R. W. rein
821020	33	NIEUW IJZERLAND rein
821102	34	LEKHT rein
821112	35	TIEL ruw (I)
821112	36	TIEL rein (I)
830626	37	TIEL ruw (II)
830626	38	TIEL rein (II)
830510	39	TIEL rein (III)
830510	40	LEKMOND ruw
830519	41	DONDERBOCHT rein
840503	42	'S-GRAVENDEBIL rein
840503	43	BLANCO ruw (lang 100%)
830530	44	BLANCO ruw (huur 100%)
830628	45	BLANCO ruw (huur 100%)
830705	46	STAD RIJN (I)
840124	47	STAD RIJN (II)
821123	48	ATRIJN a/d RIJN ruw
821116	49	ATRIJN a/d RIJN rein
830502	50	HAZERSKAMPEN rein
830502	51	MOERDEN rein

Figuur 2. Onderzochte pompstations en data van monsterneming.

a. Vluchtige organische stoffen

Isolatietechniek: gasstrip gevolgd door adsorptie van de uitgeblazen stoffen aan TENAX (KIWA-SWE-256).

Meting: gaschromatografie-Massaspectrometrie.

b. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

(Borneff-componenten)

Isolatietechniek: vloeistofextractie gevolgd door indampen van het extract.

Meting: hogedruk vloeistofchromatografie met fluorescentiedetectie (KIWA-voorschrift PCA-bepaling).

c. Polychloorbifenylen en chloorpesticiden

Isolatietechniek: vloeistofextractie gevolgd door vloeistofchromatografische Clean-up en indampen van de te meten fractie.

Meting: capillair gaschromatografie met Electron-Capture detectie (KIWA-voorschrift PCB + Pesticiden-bepaling).

d. Matig- en niet-vluchtige apolaire en zwak-polaire organische verbindingen

Isolatietechniek: XAD-isolatie achtereenvolgend bij pH 7 en pH 2, gevolgd door XAD-elutie met ethanol en cyclohexaan, concentratie door azeotropische destillatie en indampen tot een absoluut ethanol concentraat (Noordsij e.a. 1983).

Meting: gaschromatografie-massaspectrometrie voor de identificatie van laagmoleculaire stoffen en gel-permeatie vloeistofchromatografie voor de bepaling van de molecuulair-gewichtsverdeling.

Behalve de genoemde analyses zijn ook diverse som-

en groepparameters en mutageniteit gemeten (hoofdstuk 4 en 8).

Enkele groepparameters en de mutageniteitstesten zijn uitgevoerd in dezelfde XAD-concentraten als waarin de hier beschreven componentenanalyse is uitgevoerd.

5.3 Resultaten van het onderzoek

5.3.1 Vluchtige organische stoffen

De vluchtige apolaire verbindingen zijn onder te verdelen in de volgende groepen:

- vluchtige aromatische en alifatische koolwaterstoffen (benzeen, toluen, xylenen, hexanen)
- vluchtige zuurstofverbindingen
- trihalomethanen (ontstaan bij chloring van water)
- vluchtige alifatische chloorverbindingen (trichlooretheen, tetrachlooretheen, dichlooretheen, dichloorethaan en trichloormethaan, voor zover niet ontstaan bij chloring van water tijdens de zuivering (Trihalomethanen))
- bis-chloor(iso)propylethers
- vluchtige chlooraromaten.

In tabel 2a en 2b zijn de analyseresultaten van het onderzoek naar vluchtige verbindingen samengevat.

De gemeten concentraties van de vluchtige aromaten in de oevergrondwatermonsters zijn kleiner dan 1 µg per liter water.

Het is moeilijk de aanwezigheid van bijvoorbeeld toluen en xylenen in verband te brengen met het oevergrondwaterproces, omdat deze verbindingen (zeker wanneer het deze lage concentraties betreft) geïntroduceerd kunnen zijn tijdens de beluchting

Monsterpunten	Datum	Vluchtige aromaten	Vluchtige zuurstofverbindingen	Trihalomethanen	Vluchtige chloroalkanen	bis-Chloor(iso)- propylether	Vluchtige chlorobenzenen
01 WAAL (I)	830630	0,24	12	-	0,62	0,08	3,6
02 WAAL (II)	840207	0,08	6,0	-	2,9	0,05	0,13
03 LEK (I)	830630	0,16	12	-	7,95	0,05	-
04 LEK (II)	840131	1,0	4,9	-	2,05	-	0,4
05 OPPERDUIT I 6m	831102	0,62	-	-	-	-	0,45
06 OPPERDUIT II 15m	831102	0,17	-	-	0,3	0,2	1,1
07 OPPERDUIT III 45m	831102	0,2	-	-	0,73	0,43	1,05
08 OPPERDUIT IV 150m	831102	0,08	-	-	6,0	3,05	1,4
09 OPPERDUIT V 650m	831102	0,08	1,2	-	1,9	2,35	0,6
10 REMMERDEN ruw	830705	0,02	10	-	7,8	0,57	-
11 ZWIJNDRECHT ruw (I)	821105	0,31	2,9	-	1,5	1,5	0,2
12 ZWIJNDRECHT O ₃ -Cl.	821105	0,07	-	108	-	0,8	-
13 ZWIJNDRECHT ruw (II)	831108	0,14	0,7	-	-	1,4	0,3
14 ZWIJNDRECHT O ₃	831108	0,14	-	0,12	-	0,9	0,05
15 ZWIJNDRECHT O ₃ -Cl.	831108	0,2	-	44	-	0,75	0,1
16 HENDRIK-IDO-AMBACHT rein	830519	0,08	1,4	-	0,2	0,66	-
17 SCHOONHOVEN rein	830622	0,04	3,8	-	8,5	1,9	-
18 H.VELD-G.DAM ruw (I)	821022	0,04	23,9	-	15,6	3,9	-
19 H.VELD-G.DAM SF (I)	821022	0,51	2,11	-	0,2	0,44	-
20 H.VELD-G.DAM ruw (II)	830607	0,04	2,4	-	4,7	1,3	0,2
21 H.VELD-G.DAM SF (II)	830607	0,04	2,0	-	0,6	0,46	-
22 H.VELD-G.DAM AK (II)	830607	-	-	-	-	-	-
23 H.VELD-G.DAM ruw (III)	831020	0,06	2,0	-	7,2	1,7	0,2
24 H.VELD-G.DAM SF (III)	831020	0,06	1,0	-	4,0	0,8	0,1
25 H.VELD-G.DAM AK (III)	831020	0,04	-	-	0,2	-	-
26 H.VELD-G.DAM ruw (IV)	840110	x	x	x	x	x	x
27 H.VELD-G.DAM SF (IV)	840110	0,06	1,3	-	2,4	1,7	0,1
28 H.VELD-G.DAM AK (IV)	840110	0,05	1,3	-	0,7	-	-

Tabel 2a. Analyseresultaten vluchtige stoffen (µg/l.)

x = niet geanalyseerd. - = < 0,02µg/l.

Monsterpunten	Datum	Vluchtige aromaten	Vluchtige zuurstofverbindingen	Trihalomethanen	Vluchtige chlooralkanen	bis-Chloor(iso)-propylether	Vluchtige chloorbenzenen
29 BERGAMBACHT DIJKLAAN rein	830622	0,02	0,4	-	10,7	1,5	-
30 LEKKERKERK rein	821026	0,06	0,13	-	0,2	0,6	-
31 BERGAMBACHT RODENHUIS ruw	821029	0,28	-	-	4,2	0,62	-
32 BERGAMBACHT RODENHUIS rein	821029	-	-	-	0,01	1,0	-
33 ZWOLLE E.W. rein	821109	0,15	0,1	-	0,9	1,6	0,2
34 NIEUW LEKKERLAND rein	821020	0,2	28,8	-	0,3	1,0	-
35 LENT rein	821102	0,05	-	-	3,85	-	-
36 TIEL ruw (I)	821112	0,04	2,7	-	0,1	-	-
37 TIEL rein (I)	821112	0,02	0,1	-	-	-	-
38 TIEL ruw (II)	830426	-	-	-	-	-	-
39 TIEL rein (II)	830426	-	-	-	-	-	-
40 LEXMOND ruw	830510	0,02	-	-	-	-	-
41 OORDRECHT rein	830519	0,16	-	-	0,06	0,07	-
42 's-GRAVENDEEL ruw	840503	0,06	-	-	0,02	0,05	0,02
43 's-GRAVENDEEL rein	840503	0,06	-	0,2	0,02	0,1	0,02
44 BLANCO ruw (laag DOC)	830530	0,06	-	-	-	-	-
45 BLANCO ruw (hoog DOC)	830628	-	-	-	-	-	-
46 DUDE RIJN (I)	830706	0,36	13	-	8,7	0,02	-
47 DUDE RIJN (II)	840124	0,08	1,4	-	0,8	-	-
48 ALPHEN a/d RIJN ruw	821123	0,04	1,1	-	25,4	-	-
49 ALPHEN a/d RIJN rein	821116	0,02	-	-	-	-	-
50 HAZERSWOUDE rein	830502	-	-	-	-	-	-
51 WOERDEN rein	830502	0,02	-	-	1,3	-	-

Tabel 2b. Analyseresultaten vluchtige stoffen. (µg/l.)

- = < 0,02 µg/l.

van het water. Dit geldt niet voor de monsters van de locatie Opperduit.

De vluchtige zuurstofverbindingen vertonen een afwisselend beeld. Relatief hoge concentraties zijn gemeten in:

- Remmerden ruw : tetrahydrofuraan (10 µg/l)
- Hardinxveld ruw I : methyldioxolaan (8,5 µg/l)
en isobutanol, isopentanol
- Nieuw Lekkerland rein: isobutylacetaat (16,5 µg/l)
isobutanol (5 µg/l)
methyl-ethyldioxolaan.

Tetrahydrofuraan (THM) is een bekend oplosmiddel voor PVC-lijm. Van de overige zuurstofverbindingen is de herkomst niet duidelijk.

De trihalomethanen, in Zwijndrecht aangetoond, zijn kenmerkend voor de toegepaste zuivering met chloor.

Vluchtige alifatische chloorkoolwaterstoffen zijn in betrekkelijk hoge concentraties aangetoond in:

- Lek (II) : dichloorethaan (7,1 µg/l)
- Opperduit IV : dichlooretheen (4,5 µg/l)
dichloorethaan (1,4 µg/l)
- Remmerden ruw : dichlooretheen (1,8 µg/l)
dichloorethaan (3,6 µg/l)
- Hardinxveld ruw I : dichlooretheen (8,8 µg/l)
dichloorethaan (6,3 µg/l)
- Bergambacht Dijk1.rein: dichlooretheen (2,9 µg/l)
dichloorethaan (7,6 µg/l)
- Schoonhoven rein : trichloormethaan
(1,6 µg/l)
dichlooretheen (1,6 µg/l)
dichloorethaan (5,1 µg/l)

- Lent rein : tetrachloormethaan
(2,4 µg/l)
dichloorethaan (1,3 µg/l)
- Oude Rijn I : trichloormethaan (3 µg/l)
tetrachloormethaan
(5,5 µg/l)
- Alphen a/d Rijn : dichlooretheen (25 µg/l).

Bis-chloor(iso)propylethers zijn meerdere malen aangetroffen in oevergrondwater, terwijl in het oppervlaktewater deze componenten momenteel nog nauwelijks voorkomen. Dit in tegenstelling tot een aantal jaren geleden, toen deze stoffen in veel hogere concentraties in het oppervlaktewater aanwezig waren. Het concentratieverloop van de chloorethers in de monsterpunten van Opperduit geeft aan dat op grotere afstand van de rivier (verblijftijden van het rivierwater van meerdere jaren) hogere concentraties gemeten worden dan dicht bij de rivier (verblijftijd 0 tot 5 maanden).

Het beeld van de gemeten concentraties is identiek aan dat van de metingen die in het kader van het RIWA-onderzoek in de Lek zijn uitgevoerd sedert 1977.

Concentraties chloorethers

RIWA-metingen in Lek (diverse RIWA-rapporten)				Opperduit 1983	
1977	1	- 5	µg/l	650 m	2,35 µg/l
1978	1	- 5	µg/l	150 m	3,05 µg/l
1981	0,5	- 2	µg/l	45 m	0,43 µg/l
1982	< 0,1	- 1	µg/l	15 m	0,2 µg/l
1983/84	< 0,1	- 0,2	µg/l	6 m	< 0,1 µg/l

Tabel 3 - Vergelijking van RIWA-metingen en resultaten onderzoek te Opperduit

Het onderzoek dat uitgevoerd is met behulp van de XAD-isolatie vertoont voor de chloorethers een vergelijkbaar beeld, zie figuur 12.

Vluchtige chlooraromaten (hoofdzakelijk dichloorbenzenen) zijn voornamelijk in Rijn-oevergrondwater aangetoond. Deze verbindingen, die onder anaerobe omstandigheden nauwelijks verwijderd worden kunnen in zeer lage concentraties de smaak van het water negatief beïnvloeden.

Mobiliteit

Van de in tabel 3 vermelde groepen van verbindingen blijken vooral de zuurstofverbindingen, de chlooralkanen en alkenen en de chloorethers goed door het bodempakket verplaatst te worden. Genoemde stoffen hebben een lage $\log K_{ow}$ (< 3) en worden zoals in figuur 1 is aangegeven, zeker nadat eenmaal het riviersediment is gepasseerd, in geringe mate tijdens de migratie vertraagd (2 tot 10x).

5.3.2 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (Borneff)

In geen van de watermonsters na bodempassage zijn PCA's aangetoond (dat wil zeggen $< 0,01 \mu\text{g/l}$) met uitzondering van de monsterpunten I en III van Opperduit.

Gelet op de hoge $\log K_{ow}$ -waarde voor deze verbindingen (circa 6) is dit analyseresultaat goed verklaarbaar.

Lek 830630 :	0,09	Opperduit I:	0,7
Lek 840131 :	< 0,01	Opperduit II:	< 0,01
Waal 830630 :	0,10	Opperduit III:	0,07
Waal 840207 :	0,05	Opperduit IV:	< 0,01
		Opperduit V:	0,01

Tabel 4 - Analyseresultaten PCA-meting ($\mu\text{g/l}$)

5.3.3 Polychloorbifenylen en chloorpesticiden

In geen van de oevergrondwatermonsters zijn PCB's of chloorpesticiden aangetoond (dat wil zeggen $< 0,01 \mu\text{g/l}$)

Ook deze zeer lipofiele verbindingen ($\log K_{ow}$ is circa 6) zijn evenals de polycyclische aromaten niet in staat diep in het watervoerend pakket te infiltreren en de winputten te bereiken.

5.3.4 Matig- en niet-vluchtige apolaire en zwak-polaire verbindingen in XAD-isolaten

Met behulp van het kunsthars XAD-4 zijn apolaire en zwak-polaire organische verbindingen uit het water geïsoleerd. Deze isolatie is uitgevoerd bij de actuele pH van het watermonster (tussen 7 en 8) en vervolgens bij $\text{pH} = 2$.

Een deel van het geïsoleerde materiaal is onoplosbaar in ethanol. Analyse met Curie-punt pyrolyse en GCMS van het onoplosbare materiaal wijst uit dat het sterke overeenkomst vertoont met humusstoffen. In deze onoplosbare fractie zijn geen gaschromatografeerbare verbindingen aanwezig.

Identificatie met Gaschromatografie-Massaspectrometrie

In de XAD-isolaten zijn met GCMS totaal circa 600 verschillende componenten aangetoond, waarvan er een 180-tal kon worden geïdentificeerd, en van ongeveer 380 stoffen op grond van het massaspectrum een uitspraak gedaan kon worden over de categorie waartoe ze behoren. Enige tientallen massaspectra gaven geen enkel aanknopingspunt voor identificatie. De geanalyseerde verbindingen zijn, samengevat in een aantal groepen en enkele individuele stoffen weergegeven in tabel 5a en 5b. In deze tabel is tevens vermeld bij welke pH de isolatie plaatsvond. Aangezien van de meeste met GCMS geanalyseerde verbindingen noch het isolatierendement noch de specifieke respons van de MS-detector bekend zijn, is het niet mogelijk de componenten exact te kwantificeren. Daarom zijn in de tabel per stof de piekintensiteiten in het chromatogram vermeld, uitgaande van gelijke injectievolumina en identieke meetcondities en concentreringsverhoudingen.

Vergelijking van de piekhoogten met de piekintensiteiten van bekende standaardmengsels leert dat bij de in dit onderzoek toegepaste isolatie- en meettechniek de concentratie grootte-orde van een piek van 100 nm overeenkomt met een hoeveelheid van enige tienden microgrammen per liter water, bij een isolatierendement van nabij 100 %.

Grafische weergave van de meetresultaten

Uit de variaties van de piekhoogten van een stof-(klasse) in de verschillende watermonsters kunnen conclusies getrokken worden over de invloed van de bodempassage en van de zuivering op het concentratieverloop van de diverse verontreinigingen. Om dit duidelijk te maken zijn de meetgegevens van de di-

Datum	(GROEPEN VAN) VERBINDINGEN NA XAD-ISOLATIE. PIEKHOOGTES IN MILLIMETERS	Monsterpunten	Monsternummer	Figuurnummer	pH XAD-isolatie	830630	840207	830630	940131	831102	831102	831102	831102	831102	830705	821105	821105	831106	831106	831106	830519	830622	821022	821022	830607	830607	830607	831020	831020	831020	840110	840110	840110
						01 WAAL (I)	02 WAAL (II)	03 LEK (I)	04 LEK (II)	05 OPDERUIT I 6m	06 OPDERUIT II 15m	07 OPDERUIT III 45m	08 OPDERUIT IV 150m	09 OPDERUIT V 650m	10 REMWERGEN ruw	11 ZWINDRECHT ruw (I)	12 ZWINDRECHT O ₃ -Cl.	13 ZWINDRECHT ruw (II)	14 ZWINDRECHT O ₃	15 ZWINDRECHT O ₃ -Cl.	16 HENDRIK-100-AWBACHT rein	17 SCHOONHOVEN rein	18 H. VELD-G.DAM ruw (I)	19 H. VELD-G.DAM SF (I)	20 H. VELD-G.DAM ruw (II)	21 H. VELD-G.DAM SF (II)	22 H. VELD-G.DAM AK (II)	23 H. VELD-G.DAM ruw (III)	24 H. VELD-G.DAM SF (III)	25 H. VELD-G.DAM AK (III)	26 H. VELD-G.DAM ruw (IV)	27 H. VELD-G.DAM SF (IV)	28 H. VELD-G.DAM AK (IV)
Aromaten	6	7	*	21	*	25	650	93	48	64	13	87	103	8	9						*	*	7	11	28	8	5				5		
Anilines	7	7		444		240	233	145	85	138	38	35	10	11									12		40	14	32				93	4	
Nitro-aromaten	8	7		100		147	42	56	19						35																		
Nitro-anilines	-	7		30		42																											
Chloor-aromaten	9	7					105	130	97						22	5	66	32							14	16		20	11		27		
Chloor-anilines	10	7					151	168	121	170	142	28	148										206	49	138	53	90	8		105	30		
Alkyl acetyl-anilines	11	7			27	58	77	78	85	3	30	54	2	11									61	48	35	55	18		39	29			
Chloor(L)propyl-ethers	12	7				22	39	55	371	290	123	205	71	56	38	44							497	165	258	136	185	32	360	127			
Trialkylfosfaten	13	7		74		22	17	30	20	179	69	69	8	13	4								153	167	64	70	45	19	105	70			
Alkylfenolen	14	7	124		97	148	330	221	143	56	171	48	12	43									105	129	77	49	30	6		23			
Arom aldehyden + furanen	15	7	64		25	273	86	81	68	64	45	8	11	2	4								20	64	8	30			6				
Fenoxy alkoholen	-	7								12	3			29									42		16	10		15					
N-butylbenzeensulfonamide	-	7	20			32	40	15	5	10	18	30	13									33	34	6	13	3		12	20				
Trimethyloxindool	16	7	20		10	70	70	52	63	24	62	66	13	18	9	8							47	40	42	49	34	17	48	45			
p,p'-bis(dim amino)- -benzofenon	17	7	13		13	16	30	60	62	5	9	24	12	22	10	8							21	20	8	10	8		21	20			
Alkoxy-alkanen	18	7	22		5	150	240	97	115	95	55	71	30	13	16	21							89	75	25	54	20	4	42				
Diacetonglucose	19	7	240		190	270	240	200	300	200	130	270	54	60	72	104							380	340	180	180	180	84	5	250	280	83	
Alif.CHO-verbindingen	20	7	161		155	202	155	74	180	130	229	99		31	5	14							94	58	62	86	6	68	6	57	140	65	
Alif.CHO-verbindingen	21	2	129		195	325	248	119	265	222	118	218	67	96	80	107							275	114	365	264	47	171	163	50	210	95	600
Arom.zwavelverbindingen	-	7			8																		23		27		9		12				
Arom.zwavelverbindingen	-	2				20	26	22	36	21	8	28											23	34	3	3	2						
Cresolen (tert.butyl)	-	7	20		66	75	104	60	110	20	159	88		46	96							156	48	84	48	61	20		58	24			
Cresolen (tert.butyl)	-	2			25	7								33	35	5	5						53	37	14		4		15				
Terpenoide M.W. 136	22	7			14					15	13												29	10	14	11	7		11	4			
Terpenoide M.W. 138-140	23	7								3	20	14											33	24									
Terpenoide M.W. 138-140	23	2										7	7	20									9	10									
Terpenoide M.W.152-156	24	7	15		99	83	46	8	24	65		4	16	11	5								27	11	30	23	12			17			
Terpenoide M.W.152-156	24	2	115		95	82	81	43	8	12	22	68		56	5								116	49	11	6	6	2	18				
Terpenoide M.W. 170	25	7	262		290	83	93	38	150	60	45	30	31	64	29	25							53	72	92	84	69	29	124	73			
Terpenoide M.W. 170	-	2	99		160	12	13	9	12			40	15	15									13	11	5	5	2						
Terpenoide M.W. 188	-	7			12					20	7			18											16	10	8	3		23			
Terpenoide M.W. 188	-	2			22						6	18		6									12	14	19	10	6		7				
Arom.carbonzuren	-	2	200		380	87	41	26	38	25	100					3	10	15					9	27	28	32	11	17	12	14	15	17	3
Chloorbenzozuren	-	2														5																	
Monochloorfenoxy- azijn(propion)zuren	26	2	55		25	63	37	9	12	59	40	36											210	130	154	70	72	28	5	60	38		
Dichloorfenoxy- azijn(propion)zuren	27	2	90		200	17	25		25	18	40	38				13	8						75	46	80	45				55			
Fenoxycarbonzuren	28	2			28	9	17	5	61	58	47	38					23	26					49	26	93	65	43	39	16	60			
Sulfonen	29	2	28		30	63	70	51	55	33	34	35	20	11	16	13							48	40	50	32	22	15	30	2			
Alkoxy-alkoholen (laag M.W.)	-	2			45	15	14	14	8	5	25	18			8								18		78	45	5	13	8	12			
Propoxy-ethers (n X 59)	30	2			109	75	59	173	72	119	112	30	27	19	30								135	91	160	128	53	59	53	32	37	40	
Cyclohexylbromide	-	2														82																	
Cyclohexyljodide	-	7														140																	
Cyclohexyljodide	31	2	16													83		83	56							30	11		35	30		50	45
Alif.carbonzuren R < 5	32	2	200		135	85	78	64	78	80	75	72	321	52	565	317							91	45	51	8	27	3	20				
Alif.carbonzuren R > 10	33	2	469		789	19	14	14	33	23	56	28	23	20	51	33							32	19	78	74	102	35	32	38	45	58	20
Niet geïdentificeerd	-	7	57		23	77	92	32	49	67	73												12	40	48	40	14	3	22	52	73		
Niet geïdentificeerd	-	2	17		64	37	17	12	26	26	14			5	8	63	24						25	25	34	23	10	12	6				

Tabel 5a. Analyseresultaten XAD-isolatie.

* = niet geanalyseerd Geen piekhoogte = niet aangetoond

Datum	Monsternummer	Monsterpunten	(GROEPEN VAN) VERBINDINGEN NA XAD-ISOLATIE, PIEKHOOGTES IN MILLIMETERS	Figurnummer	pH XAD-isolatie	830622	821026	821029	821029	821029	821109	821020	821102	821112	821112	830426	830426	830510	830519	840503	840503	830530	830628	830706	840124	821123	821116	830502	830502		
						29 BERGAMBACHT DIJKLAAN rein	30 LENKEREK rein	31 BERGAMBACHT RODENHUIS ruw	32 BERGAMBACHT RODENHUIS rein	33 ZUOLLE E.W. rein	34 NIELAW LENKERLAND rein	35 LENT rein	36 TIEL ruw (I)	37 TIEL rein (I)	38 TIEL ruw (II)	39 TIEL rein (II)	40 LEXMUND ruw	41 DORDRECHT rein	42 's-GRAVENDEEL ruw	43 's-GRAVENDEEL rein	44 BLANCO ruw (laag DOC)	45 BLANCO ruw (hoog DOC)	46 DUDE RIJN (I)	47 DUDE RIJN (II)	48 ALPHEN a/d RIJN ruw	49 ALPHEN a/d RIJN rein	50 HAZERSWOLDE rein	51 WOERDEN rein			
Aromaten	6	7				*	10			13		4			*	4		*	8		8		25	*	20	7					
Anilines	7	7				↓	20							42	↓	10		↓			5		30	↓		10	↓				
Nitro-aromaten	8	7																					17								
Nitro-anilines	-	7																													
Chloor-aromaten	9	7					6	7		10							5							5							
Chloor-anilines	10	7					16	19	9	26							4							6							
Alkyl acetyl-anilines	11	7					24	12	14	23														11		5	6				
Chloor(i)propyl-ethers	12	7					193	161	98	125	146	34	16	6					6	7											
Trialkylfosfaten	13	7					68	33	38	26	47						9							35							
Alkylfenolen	14	7					65	49	36	55		19		8										24		12	12				
Arom.aldehyden + furanen	15	7											18				9				8	13		17		60					
Fenoxylalkoholen	-	7						13																							
N-butylbenzaensulfonamide	-	7					26	16	22	16	73													8		8	12				
Trimethylxindool	16	7					33	23	29	18	38	7											11								
p,p'-bis(dim.amino)-benzofenon	17	7					21	12	25	14	38	7																			
Alkoxy-alkanen	18	7					60	30	34	42			17	12																	
Diacetonglucose	19	7					260	180	220	140	320	21	36	35					12	15				80		48	33				
Alif.CHO-verbindingen	20	7					106	68	39	38	86	17	13				8	5			19	5	13		18		44	36			
Alif.CHO-verbindingen	21	2					106	89	117	89	130			27			34	14			7	27	13	29		113		92	103		
Arom.zaavelverbindingen	-	7								16	21																				
Arom.zaavelverbindingen	-	2					31	17	18	18	17	17	11	10										5			15				
Cresolen (tert.butyl)	-	7					71	40	29	18	85	9	152	27			18	27		13		230	9		15		63	54			
Cresolen (tert.butyl)	-	2					21	8	8	11		27	8	6			10										62	35			
Terpenoide M.W. 136	22	7					35	37	26		31	10																			
Terpenoide M.W. 138-140	23	7					27	8	6	10	14	7	7	5											7		58	42			
Terpenoide M.W. 138-140	23	2					9	6	7	7	3	7	7	5										10		122	93				
Terpenoide M.W.152-156	24	7					9	5	7	5	10														34		42	36			
Terpenoide M.W.152-156	24	2					64	57	93	10	77	10													39		131	212			
Terpenoide M.W. 170	25	7					15	28	28	32																		7			
Terpenoide M.W. 170	-	2					10	6	7		16														140						
Terpenoide M.W. 188	-	7									27																	20	21		
Terpenoide M.W. 188	-	2						8	12		15																	5			
Arom.carbonzuren	-	2											11	8		12			15	14				68			19	20			
Chloorbenzozuren	-	2																									39				
Monochloorfenoxyl-																															
azijn(propion)zuren	26	2					91	67	62	33	86					10									4						
Dichloorfenoxyl-																															
azijn(propion)zuren	27	2					35	26	32	26	80																				
Fenoxycarbonzuren	28	2					38	16	14	12	27	6																20	23		
Sulfonen	29	2					40	25	35	21	44	10				10															
Alkoxy-alkoholen																															
(laag M.W.)	-	2					15		35		18																				
Propoxy-ethers (n x 58)	30	2					118	44	80	57	102	37		23		27															
Cyclohexylbromide	-	2																													
Cyclohexyljodide	-	7																													
Cyclohexyljodide	31	2					28			48		24		65																	
Alif.carbonzuren R < 6	32	2					54	20	27	50	18	10	9	16					51	32		7						224	287		
Alif.carbonzuren R > 10	33	2					37	37	35	28	32	21	30	42			77	25			54	23	24		133		56	17			
Niet geïdentificeerd	-	7														4	3					3	19								
Niet geïdentificeerd	-	2					28	12	12	21	9	12		10																	

Tabel 5b. Analyseresultaten XAD-isolatie

* = niet geanalyseerd Geen piekhoogte = niet aangetoond

verse stoffen en groepen van verbindingen in een aantal staafdiagrammen weergegeven (figuren 3 tot en met 33).

De monsterpunten zijn op identieke wijze aangegeven als in figuur 2.

De piekhoogten in de reine watermonsters zijn als lijnen getekend, in de ruwe oevergrondwatermonsters als staven en in de rivierwatermonsters als dubbel-dikke staven.

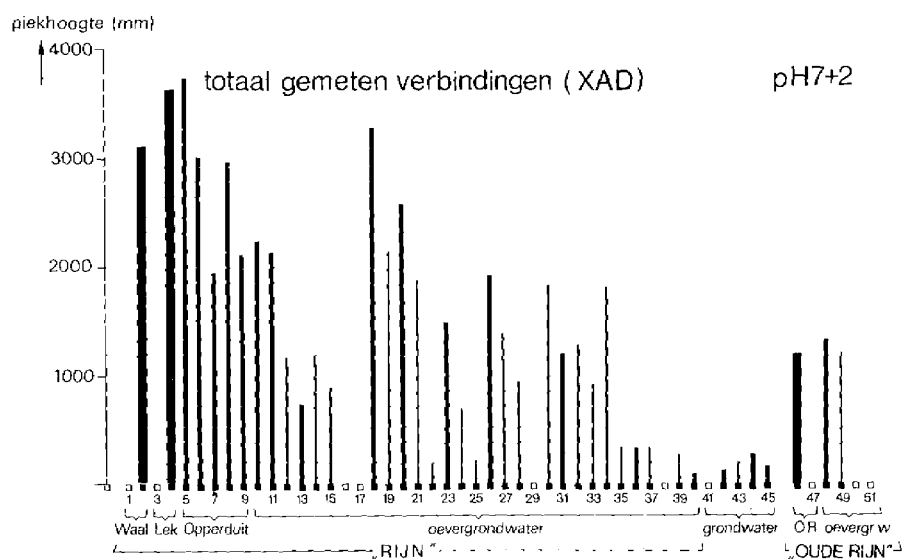
De niet-geanalyseerde monsterpunten zijn als een open vakje aangegeven. Een dicht vakje zonder lijn of staaf betekent, dat in het onderzochte watermonster de betreffende verbinding niet is aangetroffen. Als onderste analysegrens wordt voor de toegepaste methodiek een waarde aangenomen van enkele nanogrammen stof per liter water.

In figuur 3 zijn de gesommeerde piekintensiteiten per monsterpunt gegeven van alle gemeten componenten.

Uit deze figuur blijkt dat er wat stofconcentratie betreft grote overeenkomst bestaat tussen de monsterpunten Lexmond (mp 40), 's-Gravendeel (mp 42, 43), Dordrecht rein (mp 41), Lent rein (mp 35), Tiel (mp 36-39) en de beide blanco's (mp 44, 45), waar sprake is van grondwater of oevergrondwater waarvan het rivieraandeel zeer oud is of waar diep en/of ver van de rivier gewonnen wordt (hoofdstuk 2).

Bij Opperduits III valt de relatief lage intensiteit op. De daar gemeten chloride-, DOC, X_7OS -, X_2OS - en $AOCl$ -waarden tonen een vrijwel identiek beeld.

De mogelijkheid moet niet uitgesloten worden dat het monsterpunt III niet in dezelfde waterstroombaan gesitueerd was als de punten Opperduits II, IV en V.



Figuur 3: Gesommeerde piekhoogten van alle gemeten componenten in XAD-isolaten.

□ = niet geanalyseerd

■ = wel geanalyseerd, maar betreffende stof(fen) niet aangetoond.

— = rein — = ruw oevergr. water

— = oppervlaktewater

Opperduit	I	II	III	IV	V
Afstand tot infiltratiepunt	6 m	15 m	45 m	150 m	650 m
Chloride mg/l	185	165	135	185	170
DOC mg/l	2,5	2,5	2,2	2,7	3,3
X ₇ OS µg/l	19	19	9	17	17
X ₂ OS µg/l	23	21	16	26	27
AOCl µg/l	25	12	6	9	10

Tabel 6 - Enkele meetresultaten van het onderzoek bij Opperduit (hoofdstuk 2 en 4)

Het totaal van de organische stoffen in de ruwe oevergrondwatermonsters bij Remmerden, Hardinxveld-Giessendam, alsmede in Opperduit II tot V is in alle gevallen van een gelijke orde van grootte.

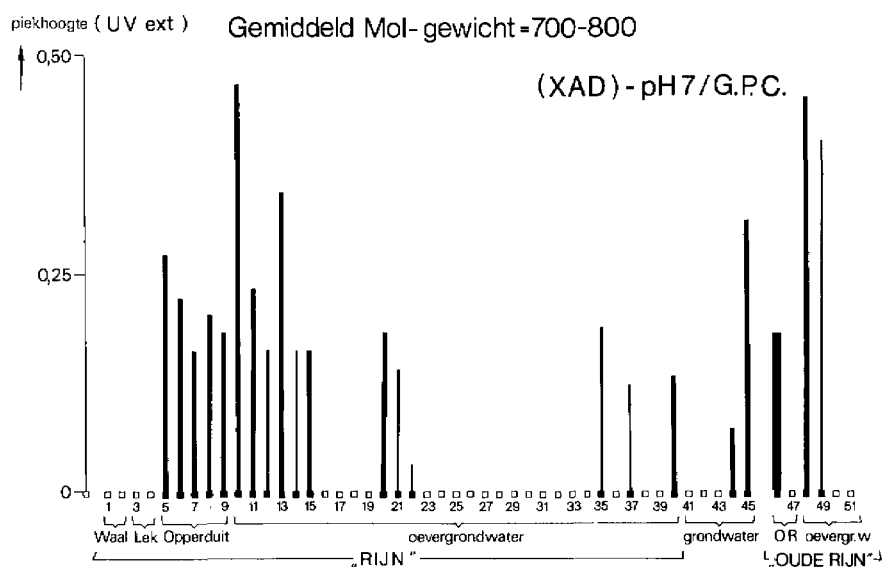
De gesommeerde piekhoogten van de reinwatermonsters zijn eveneens van vergelijkbare orde.

Dit zou in zijn algemeenheid gezegd kunnen wijzen op een gering zuiveringseffect voor de in het oevergrondwater aanwezige verontreinigingen bij de toegepaste zuivering met beluchting en zandfiltratie.

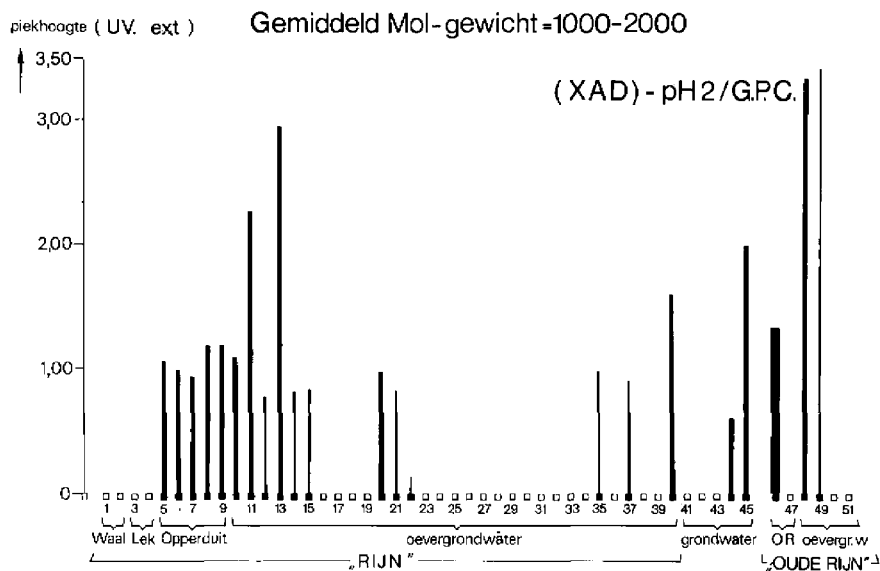
De monsterpunten 22, 25 en 28 betreffen koelfiltraten van Hardinxveld-Giessendam op drie bemonsteringsdata 830607, 831020 en 840110.

De oplopende concentraties duiden op een minder effectief wordende koelfiltratie voor een deel van de gemeten verbindingen.

Bij de vier achtereenvolgende analyses van het ruwe oevergrondwater van Hardinxveld-Giessendam zijn overigens grote variaties zichtbaar in de totaal-



Figuur 4: U.V.-absorberend materiaal, vooral
hoogmoleculair, in XAD(pH 7)isolaat.



Figuur 5: U.V.-absorberend materiaal, vooral
hoogmoleculair, in XAD(pH 2)isolaat.

concentraties. Een zelfde verschijnsel trad op bij de twee achtereenvolgende bemonsteringen van het ruwe water in Zwijndrecht. Verschillen in winput-combinaties tijdens de monsterneming kunnen hiervoor een mogelijke verklaring zijn.

5.3.5 Gemiddeld moleculair gewicht (figuur 4 en 5)

Van enkele XAD-concentraten is met behulp van Gel Permeatie Chromatografie (GPC) de moleculairgewichtverdeling bepaald. De detectie geschiedde met UV (254 nm), zodat alleen stoffen die bij die golflengte een UV-absorptie hebben, gemeten worden.

Het gemiddeld moleculair gewicht van de bij pH 7 geïsoleerde verbindingen is 700 à 800. In de zure isolatiefractionen is het gemiddeld moleculair gewicht tussen 1000 en 1200. Deze gemiddelde waarden geven aan dat het overgrote deel van het geïsoleerde materiaal niet met gaschromatografie-massaspectrometrie geanalyseerd kan worden, omdat deze techniek zich beperkt tot verbindingen met een moleculair gewicht tot circa 350.

De hoeveelheid geïsoleerd materiaal, gemeten volgens de GPC-methode is in de zure fractie, afhankelijk van het type monster twee tot tien maal zo groot als in de neutrale fractie.

In figuur 4 en 5 zijn de met UV gemeten hoeveelheden organisch materiaal grafisch weergegeven.

Een duidelijke afname van deze hoeveelheid treedt op bij de ozonisatie (mp 11-12 en 13-14) en bij filtratie over actieve kool (mp 21-22).

De afname bij ozonisatie van hoogmoleculaire bestanddelen correleert met de toename van de dicarbonsuren (oxidatie producten), zie figuur 32. Bij Alphen a/d (Oude) Rijn wordt een sterke toename

gemeten van hoogmoleculair materiaal ten opzichte van het oppervlaktewater van de Oude Rijn. Deze toename is toe te schrijven aan de uitloging van het veenpakket waardoorheen het rivierwater naar de winputten stroomt. Zie ook de figuren 20, 21 en 29, waar alifatische carbonzuren en sommige terpenoïden in het oevergrondwater van Alphen (mp 48 en 49) in veel hogere concentraties aanwezig zijn dan in de Oude Rijn.

5.3.6 Toelichting bij de diverse verbindingssklassen of individuele verbindingen

Aromaten (figuur 6)

In het eerste deel van het watervoerend pakket treedt sterke afname van de concentratie op.

De verbindingen waar het hier om gaat zijn vooral twee- en drieringstructuren.

De mobiliteit van deze verbindingen is kleiner dan van de vluchtige alkylbenzenen en groter dan van de PCA's (Borneff) (zie 5.3.1 en 5.3.2).

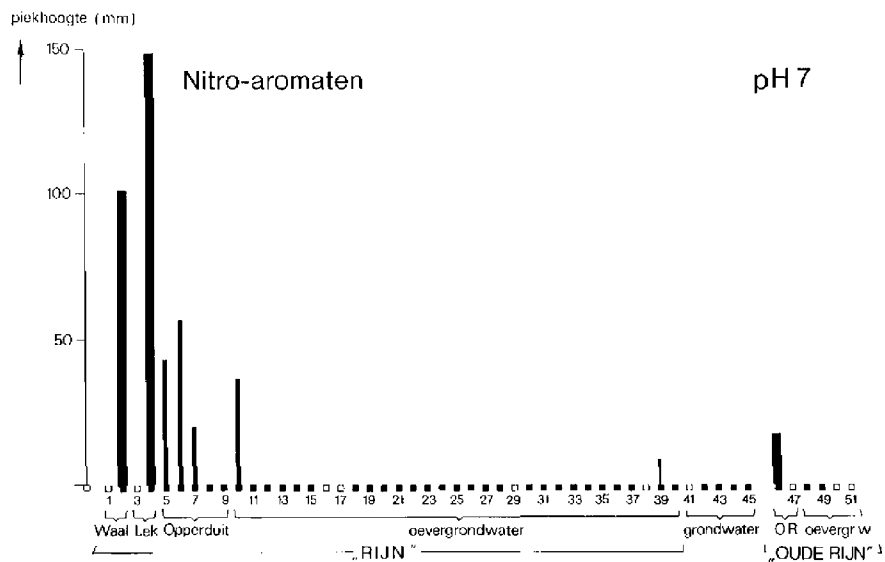
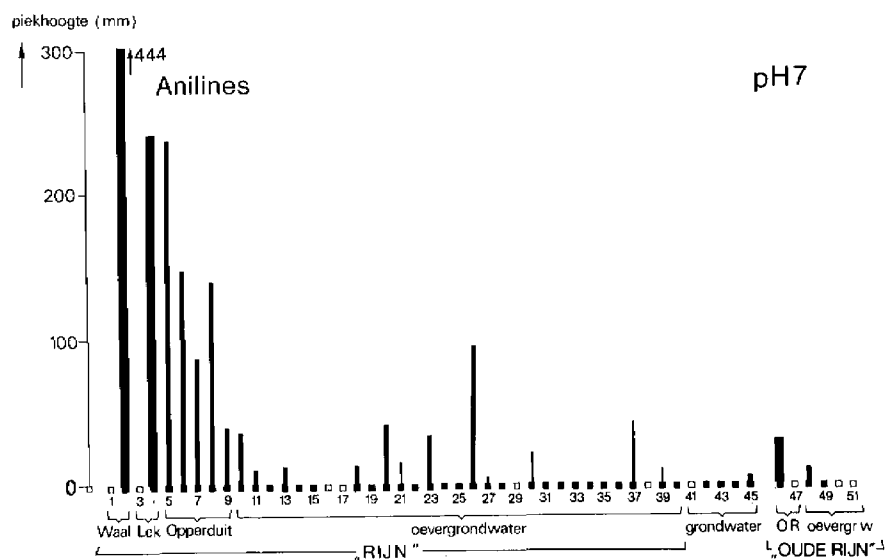
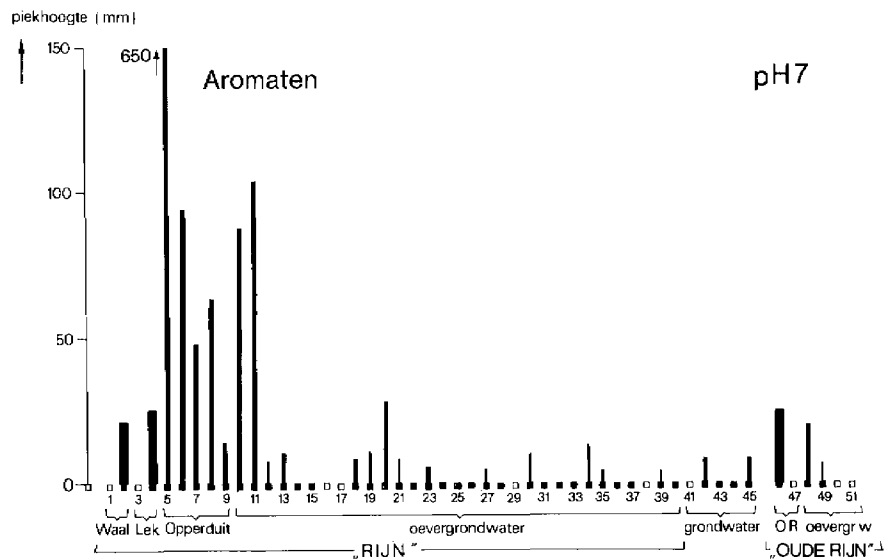
Dit komt overeen met de verschillende $\log K_{ow}$ -waarden van de betreffende verbindingen:

tolueen-xylenen	: 2,7 - 3
naftaleen-anthraceen	: 3,5 - 4,5
PCA's	: circa 6

In het reine water zijn de concentraties zeer laag. Bekend is dat de aromaten onder invloed van biologische processen omgezet kunnen worden tot fenolen. Deze omzetting vindt vooral plaats in het rivieresediment (Schwarzenbach, 1983). Vergelijk ook figuur 14.

Anilines (figuur 7)

Tijdens de bodempassage daalt de concentratie van



Figuur 6,7,8

Componenten in XAD-isolaten

de anilines. Niet duidelijk is of dit komt door chemische omzetting in het aerobe sediment, of dat er sprake is van irreversibele adsorptie aan bodem-materiaal.

Daarbij komt dat anilines door reductie in anaeroob milieu gevormd kunnen worden uit nitroaromaten. Zie figuur 8.

In Opperduit I (mp 5) is carbazool (40 mm) aanwezig. Deze stof is in geen van de overige watermonsters aangetoond.

Nitroaromaten (figuur 8)

Tijdens de bodempassage treedt een sterke afname op van de nitroaromaten. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de reductie in anaeroob milieu tot anilines. Zie ook figuur 7.

Nitroanilines zijn behalve in het oppervlaktewater in geen van de grondwatermonsters aangetoond.

Chlooraromaten (figuur 9)

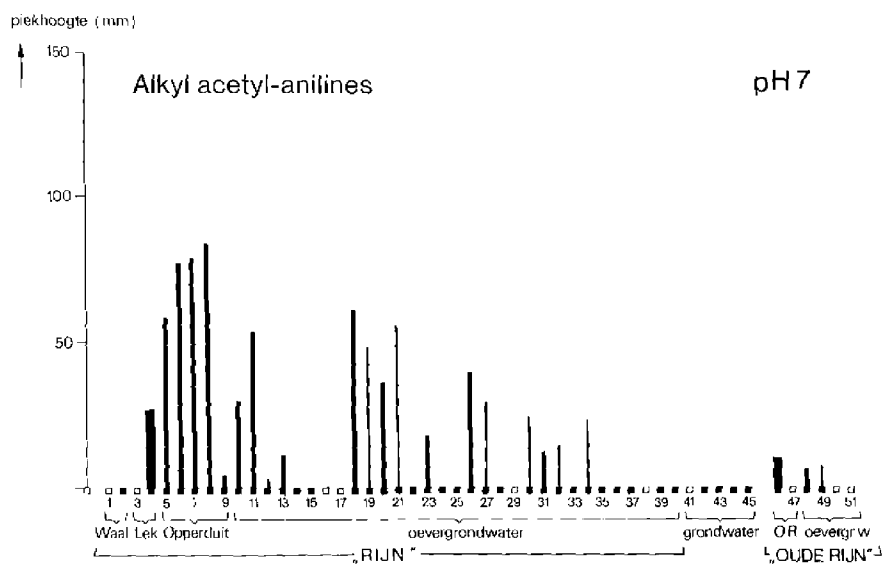
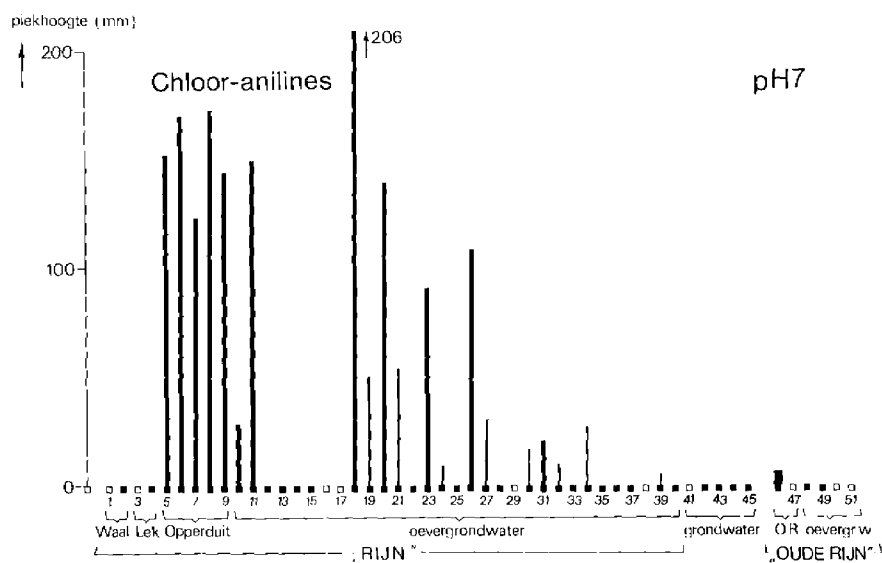
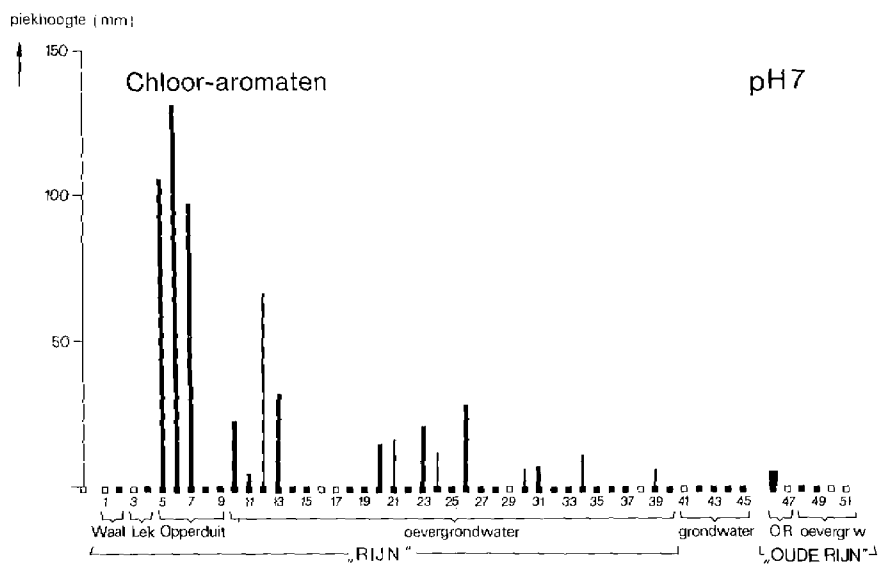
De chlooraromaten, zoals di- en trichloorbenzenen nemen sterk af in concentratie, maar worden wel in lage concentraties aangetoond in ruwe Rijn-oevergrondwatermonsters, en zelfs in enkele reinwatermonsters.

De toename in Zwijndrecht rein (mp 12) kan het gevolg zijn van de toegepaste chloring.

Overigens kunnen deze stoffen al in lage concentraties de smaak beïnvloeden. In dit onderzoek werd evenwel geen enkel verband gevonden tussen het voorkomen van deze stoffen en de smaak van het water (zie hoofdstuk 7).

Chlooranilines (figuur 10)

Ook chlooranilines kunnen een negatieve invloed



Figuur 9,10,11 Componenten in XAD-isolaten

hebben op de smaak van drinkwater. Tijdens het bodemtransport wordt nauwelijks afname in concentratie waargenomen. Ze komen dan ook in relatief hoge concentraties in oevergrondwater voor langs de Rijn-rivierarmen. Bij de Oude Rijn-pompstations zijn deze stoffen niet waargenomen.

In het oppervlaktewater werden deze stoffen eveneens niet aangetoond. Evenals anilines kunnen chlooranilines in de grond gevormd zijn uit chloor-nitrobenzenen. Zie ook figuur 7.

Behalve in Zwijndrecht worden de chlooranilines slechts ten dele door de zuivering verwijderd. Een verband met de smaak van het water werd niet aangetoond (zie hoofdstuk 7).

Alkyl-acetylanilines (figuur 11)

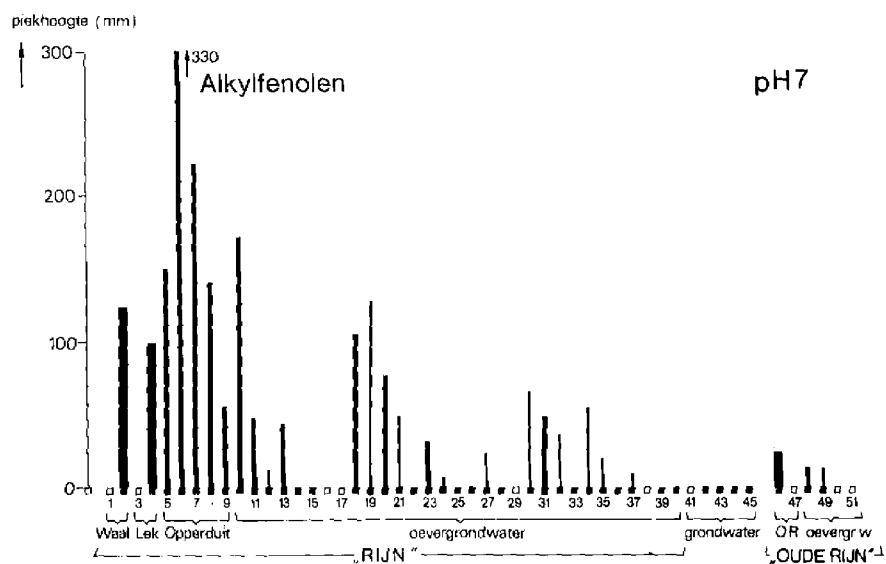
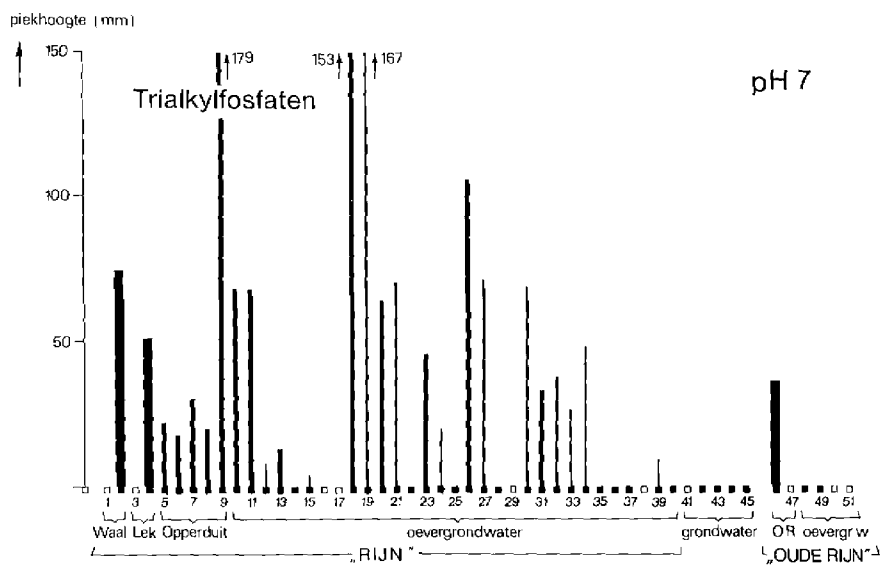
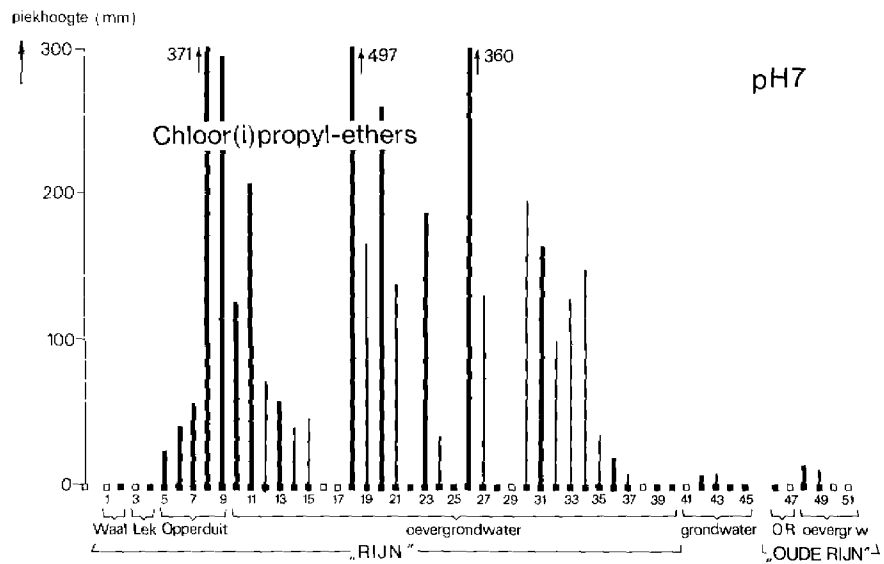
Een voorbeeld van deze groep is N-ethyl, N-acetylaniline, een regelmatig in de Rijn aangetroffen verontreiniging (0,1 µg/l). Zowel bij de bodempassage als tijdens de zuivering treedt er slechts geringe concentratieverlaging op.

Bis-chloor(iso)propylethers (figuur 12)

Zoals reeds bij de analyseresultaten vluchtige organische stoffen beschreven (par. 5.3.1), komen deze chloorethers momenteel in veel lagere concentraties in het oppervlaktewater voor dan een aantal jaren geleden.

Het patroon in Opperduin weerspiegelt de concentratieverandering in het oppervlaktewater in de afgelopen jaren.

Deze persistente en in de bodem zeer mobiele stoffen komen zelfs al in het grondwater van 's-Gravendeel (mp 42, 43) en Tiel (mp 35-37) voor. Vergeleken met de koolfiltratie zijn de klassieke zuiveringen weinig effectief.



Figuur 12,13,14 Componenten in XAD-isolaten

Trialkyl(thio)fosfaten (figuur 13)

Deze groep verbindingen bestaat voornamelijk uit trimethylthiofosfaat (Remmerden en de oppervlakte-watermonsters), en triethylthiofosfaat (vooral in Opperduit V mp 9).

Daarnaast komen trichloorethylfosfaat en tributylfosfaten in relatief hoge concentraties (0,3 tot 1 µg/l) in het oevergrondwater voor. Ze worden zeer ten dele door de zuivering tegengehouden.

Alkylfenolen (figuur 14)

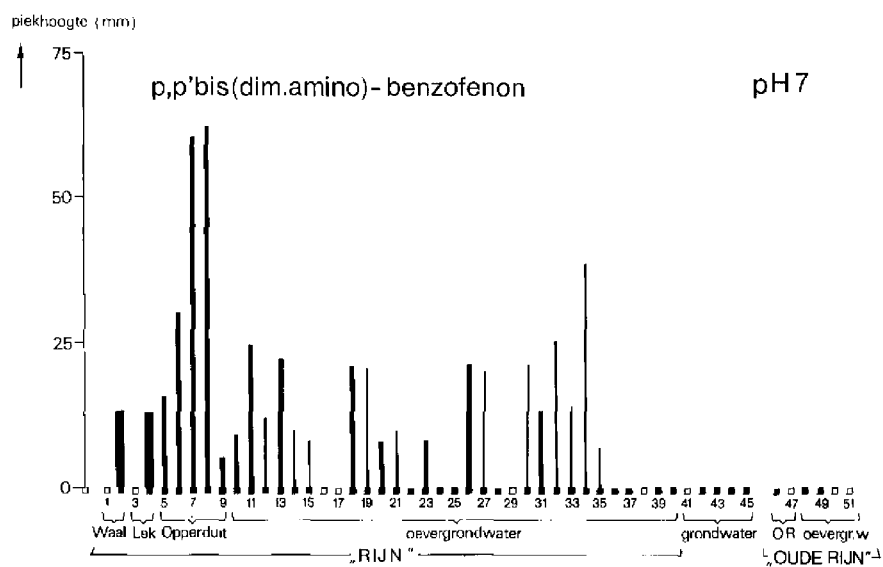
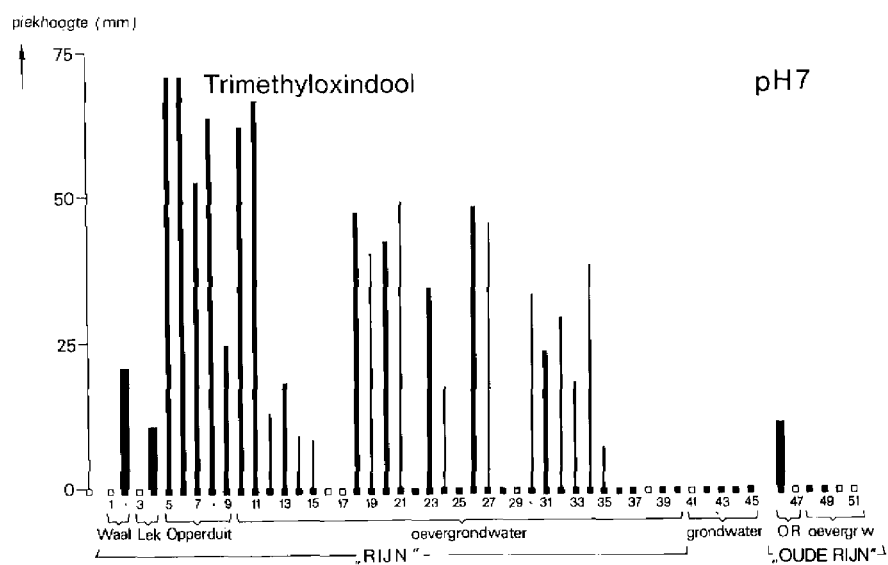
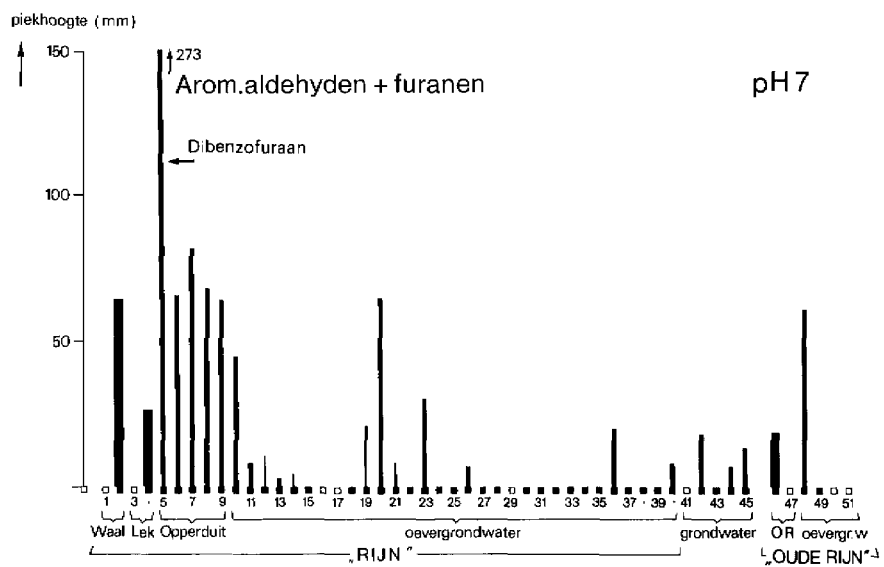
De alkylfenolen die in de verschillende oevergrondwatermonsters zijn aangetoond, hebben waarschijnlijk een humusachtige oorsprong (Piet, e.a. 1977). De massaspectra bezitten vaak een basisfragment van een bouwsteen van humus, 2-methoxy-propylfenol.

De aangetoonde fenolische verbindingen lijken evenwel niet uit de bodem afkomstig te zijn, maar uit het oppervlaktewater. Tijdens de bodempassage neemt de concentratie duidelijk af.

Bij Opperduit I, II en III zijn mogelijk ook degradatieprodukten aanwezig van aromaten uit het oppervlaktewater.

Aromatische aldehyden en furanen (figuur 15)

Behalve de verbindingen Cinnamaldehyde en acetofenon, valt in Opperduit I en in geringere mate ook in Opperduit II, III, in Remmerden ruw en in de Waal de stof dibenzofuraan op. Deze verbinding vertoont wat zijn gedrag in de bodem betreft, sterke overeenkomst met acenafteen, anthraceen, carbazool en fluoreen, alle aromatische drieringstructuren, die in het begin van de bodempassage reeds verwijderd worden.



Figuur 15,16,17 Componenten in XAD-isolaten

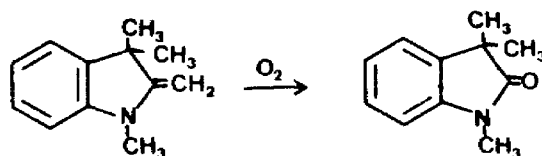
N-butylbenzeensulfonamide en trimethyloxindool
(figuur 16)



Beide stoffen zijn algemeen in het oppervlaktewater voorkomende verontreinigingen. Zij worden tijdens de bodempassage niet geëlimineerd. Ook de zuivering heeft nauwelijks enige invloed.

In Lent heeft trimethyl-oxindool de winputten bereikt. Deze stof ontstaat bij de zuivering van het afvalwater van een kleurstoffenfabriek. Het is een oxidatieprodukt van één van de grondstoffen voor de kleurstoffabricage,

1,3,3-trimethyl,2-methyleenindoline (Fischers Base)



Trimethyloxindool is een voorbeeld van een verontreiniging, die in een zuiveringsinstallatie gemaakt wordt, vervolgens door de goede oplosbaarheid in water uitstekend infiltreert in de bodem, en daarbij moeilijk wordt afgebroken, omdat deze stof reeds een produkt van een biologisch afbraakproces is.

Er bestaat een goede correlatie ($R = 0,75$ $n = 16$) tussen trimethyloxindool en het tritiumgehalte in rein water. (In ruw water: $R = 0,78$ $n = 18$.)

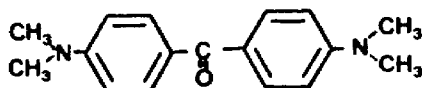
Het tritiumgehalte is een maat voor de hoeveelheid

jong (rivier)water, dat wil zeggen jonger dan 21 jaar, in het gewonnen oevergrondwater. Zie hoofdstuk 2.

In figuur 33 (blz. 5.57) is deze correlatie weergegeven. Meetpunt a. betreft een kooleffluent (mp 25), waar geen trimethyloxindool aanwezig is, maar het tritiumgehalte bij de koolfiltratie niet is afgenomen.

Meetpunt b. betreft rein water van Alphen (mp 49) waarin evenals in het ruwe water geen trimethyloxindool is aangetoond.

p,p',bis(dimethylamino)benzofenon (figuur 17)

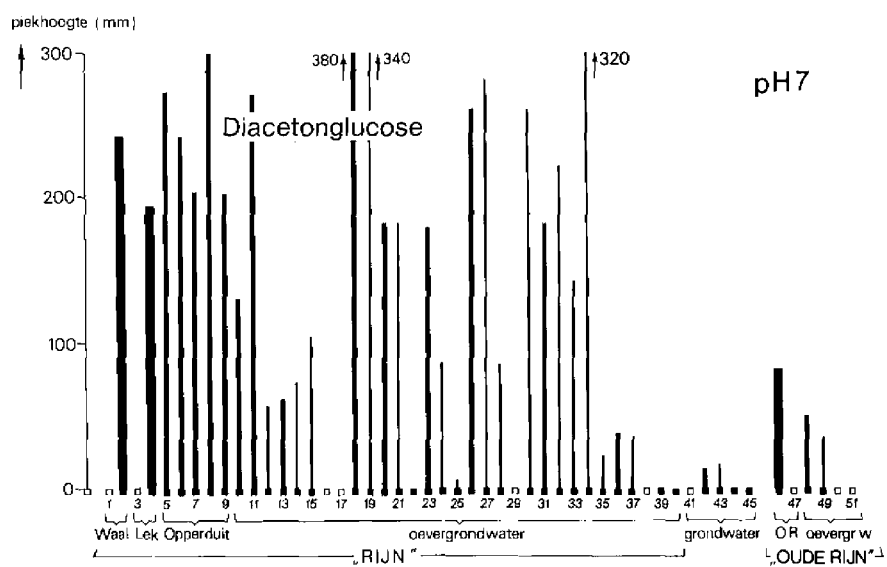
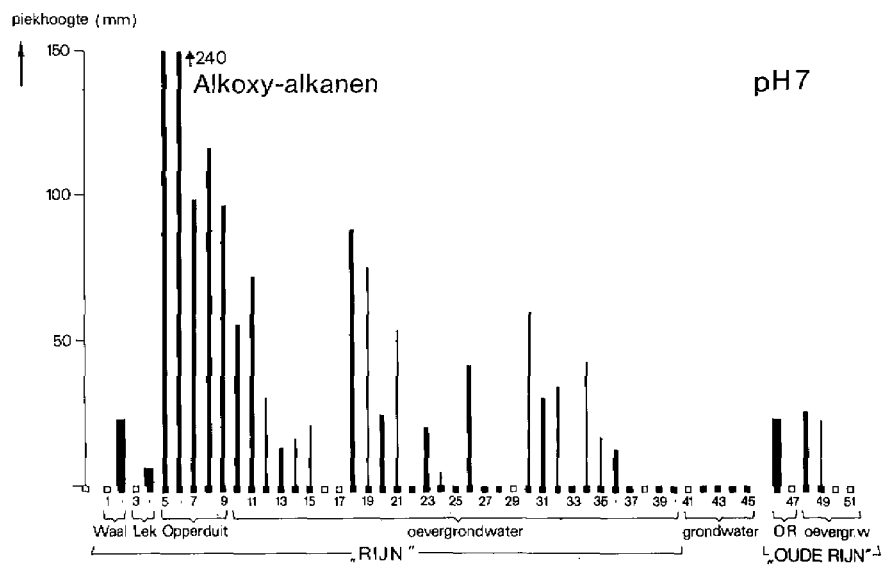


Deze stof wordt ook wel Michlers Keton genoemd. Het is een basisstof bij de produktie van trifenylmethaan-kleurstoffen voor inkten en textielverven. Deze verontreiniging wordt noch in de bodem noch tijdens de klassieke zuivering tegengehouden.

Alkoxy-alkanen (figuur 18)

De herkomst van deze ethers is niet duidelijk. Zij komen voor als oplosmiddelen, maar kunnen ook van natuurlijke herkomst zijn (Piet, e.a. 1977).

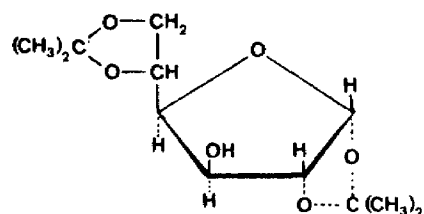
Ze vertonen in de bodem en bij de zuivering een gedrag dat sterk lijkt op dat van de alkylfenolen. Zie ook figuur 14.



Figuur 18,19

Componenten in XAD-isolaten

Diacetonglucose (figuur 19)



Diacetonglucose is een in relatief hoge concentratie in het oppervlaktewater voorkomende stof, die bij de bodempassage en bij de zuivering zeer persistent blijkt te zijn. Ook in de winputten van Lent, Tiel en bij 's-Gravendeel is deze stof aanwezig (mp 35-43).

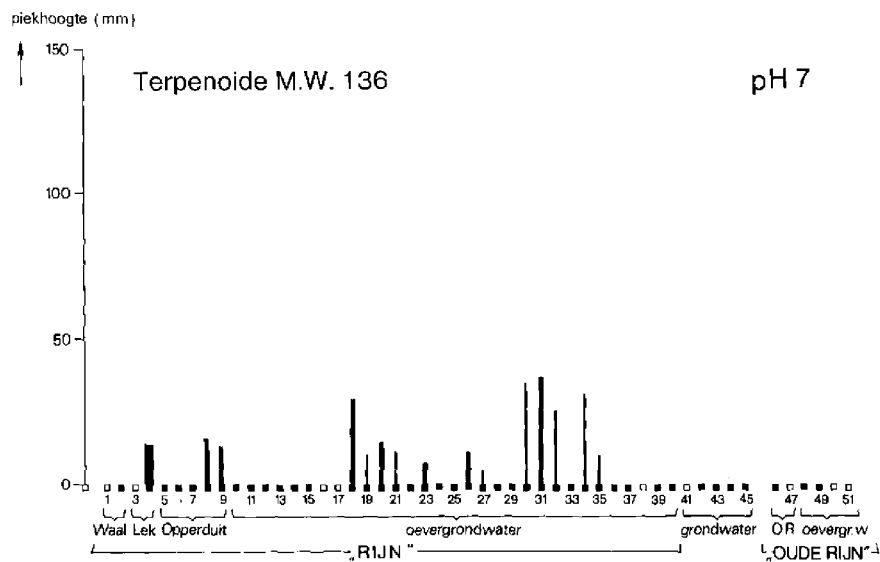
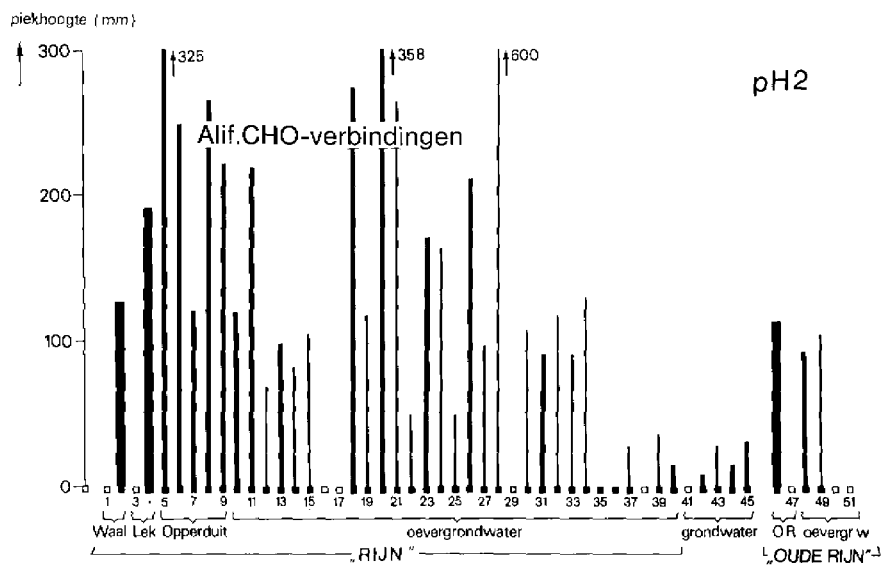
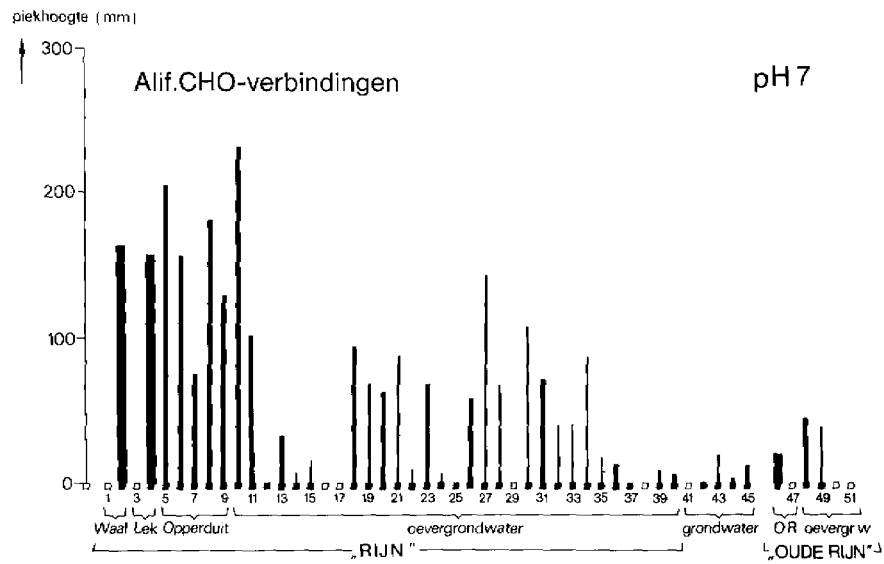
In figuur 34 is de correlatie gegeven met het tritiumgehalte in het ruwe water. Daaruit blijkt dat er een direct verband is tussen het gehalte van diacetonglucose en de hoeveelheid rivierwater in het gewonnen oevergrondwater ($R = 0,87$ $n = 18$).

Ook in het reine water bestond een duidelijke correlatie ($R = 0,67$ $n = 16$).

Alifatische CHO-verbindingen (figuren 20 en 21)

Onder deze verzamelnaam is een groot aantal stoffen samengevat, waarvan het massaspectrum aanwijzingen geeft voor alifatische ketens, ester-, alcohol- en zuurgroepen. Deze verbindingen zijn waarschijnlijk produkten van chemische en biologische oxidatieprocessen. Door de grote oplosbaarheid worden deze stoffen gemakkelijk met het water meegetransporteerd en passeren ze ook de zuivering.

Opvallend is verder dat voor deze stoffen, met name de bij $pH = 2$ geïsoleerde verbindingen, een doorslag optreedt in het koolfilter van Hardinxveld-Giessendam (mp 28).



Figuur 20,21,22 Componenten in XAD-isolaten

Aromatische zwavelverbindingen

Deze verbindingen worden vooral bij pH = 2 uit het water geïsoleerd. Waarschijnlijk betreft het stoffen die tijdens het watertransport door de bodem daaruit vrijgemaakt worden. Het bleek niet mogelijk de structuur van deze stoffen nader te omschrijven.

Tertiairbutylcresolen

In verschillende monsters komen fenolen voor van het TBC-type. Waarschijnlijk zijn deze stoffen, antioxidanten en kleurstabilisatoren in kunststoffen, afkomstig van PVC-buismateriaal.

Het is niet mogelijk enige relatie te leggen tussen de waargenomen hoeveelheden van deze stoffen en het infiltratieproces.

Opmerkelijk is bijvoorbeeld de grote hoeveelheid die gemeten is bij Remmerden, waar ook een hoge concentratie tetrahydrofuraan gevonden is, een stof die als PVC-lijmcomponent bekend is.

Terpenoïden (figuren 22 tot 25)

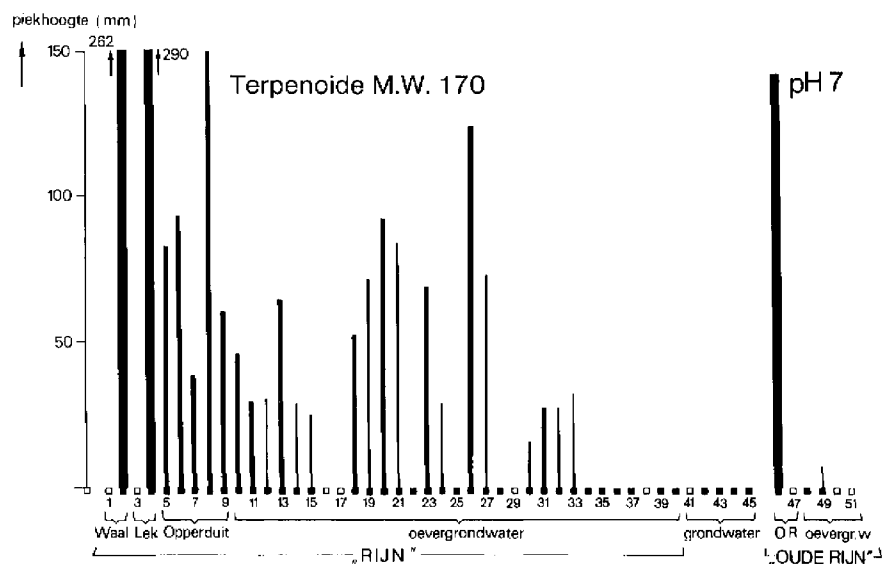
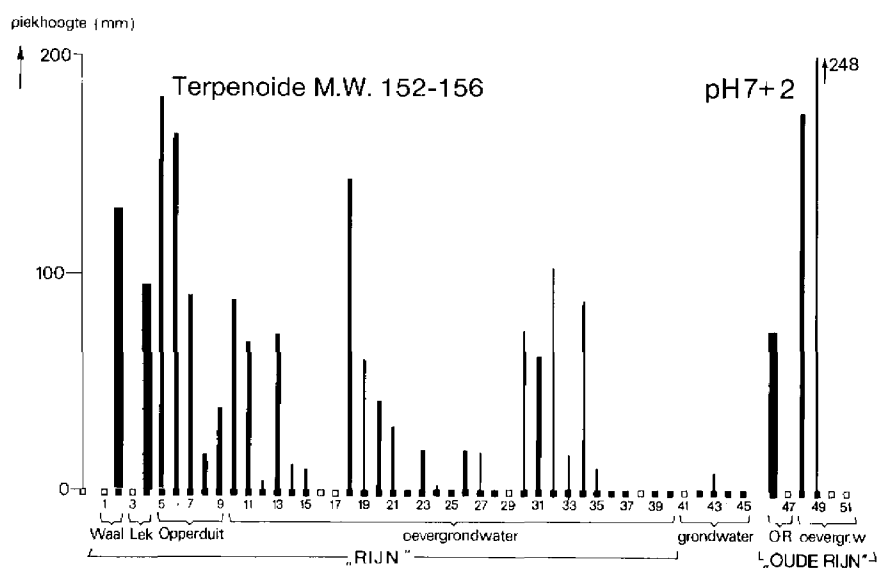
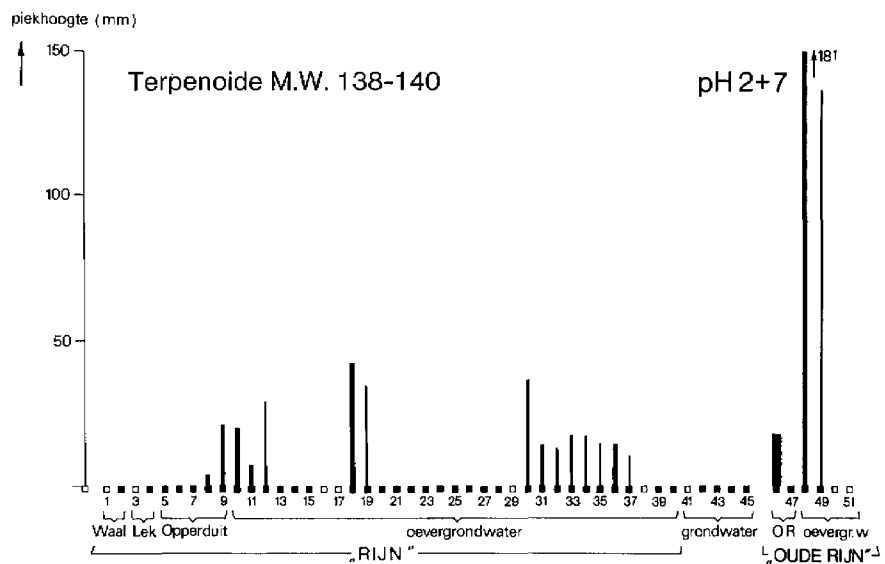
De verschillende terpenoïde-achtige verbindingen zijn onderscheiden naar het moleculair gewicht. Deze verbindingen hebben een karakteristieke geur en smaak, zoals kamfer en menthol.

De terpenoïden met een moleculair gewicht van 136 zijn diïsooprenen zoals limoneen, camfeen, pineen en terpineen met een brutoformule $C_{10}H_{16}$.

Terpenoïden (mw 138-140) hebben een brutostructuurformule $C_9H_{14-16}O$. Trimethylcyclohexenon en foron behoren tot die groep.

De relatief hoge concentratie in Alphen (mp 48/49) kan in verband staan met het veenhoudende bodempakket waardoorheen het water wordt getransporteerd.

Terpenoïden (mw 152-156) met een brutoformule van $C_{10}H_{16-20}O$ zijn oxidatieprodukten van diïsooprenen.



Figuur 23,24,25 Componenten in XAD-isolaten

Een opvallende representant van deze groep is kamfer, een stof met een zeer specifieke smaak en geur.

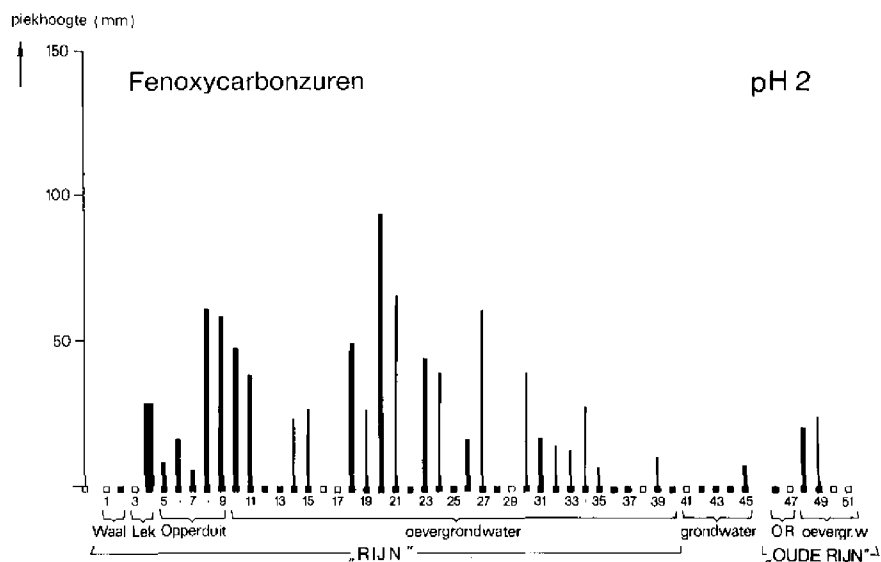
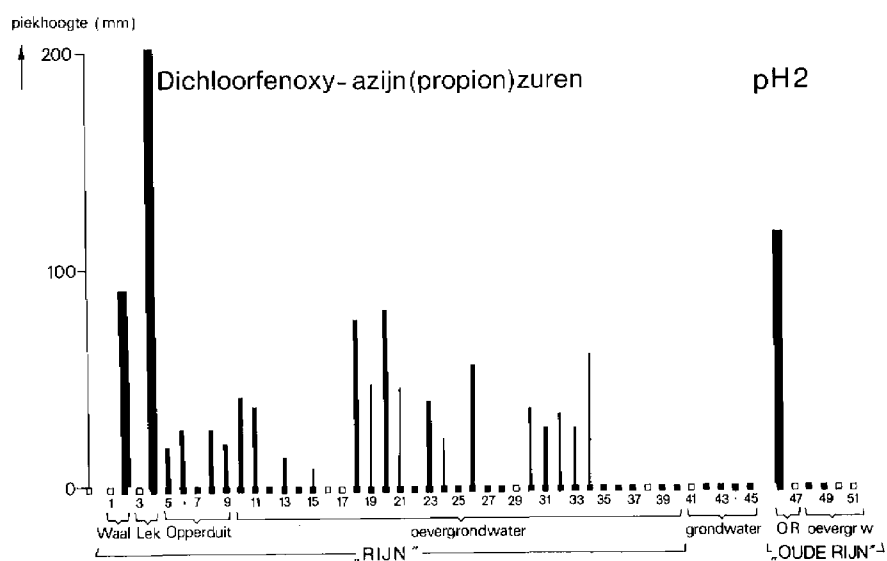
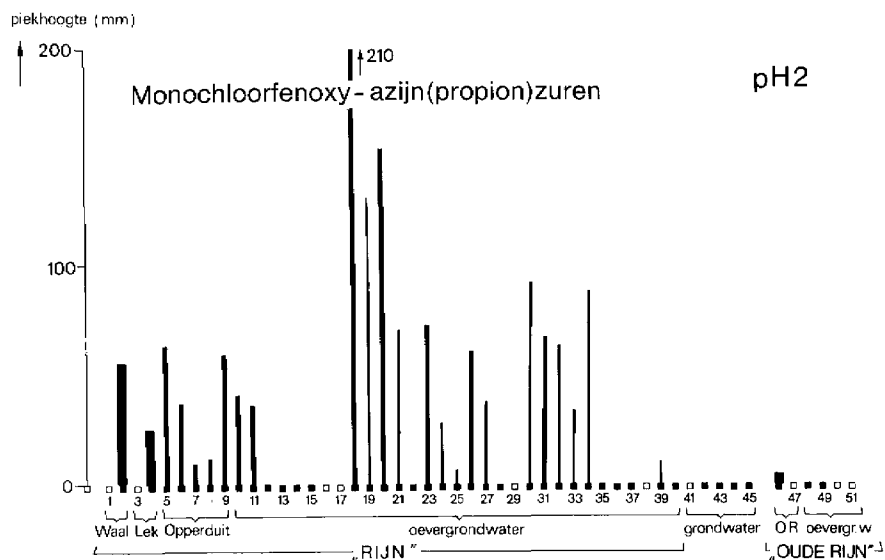
Terpenoïde (mw 170) heeft waarschijnlijk als brutoformule $C_{10}H_{18}O_2$. Meerdere isomere verbindingen zijn in een groot aantal watermonsters aangetroffen.

Vooraf in het oppervlaktewater zijn hoge concentraties aangetoond. Na bodempassage en zuivering worden evenwel ook nog betrekkelijk hoge concentraties gevonden. Een mogelijke vertegenwoordiger van deze groep is trans-sobrerol (1-p.mentheen-6,8-diol). Deze stof ontstaat in water, onder invloed van zonlicht uit α -pineen. (The Merck Index, 1976; 8305.) Alle genoemde terpenoïden zijn van natuurlijke origine, komen uit het rivierwater en/of uit de bodem. In de zuivering worden ze niet of maar ten dele verwijderd. Bij het smaakonderzoek (hoofdstuk 7) is geen verband aangetoond tussen smaak en voorkomen van deze terpenoïde verbindingen.

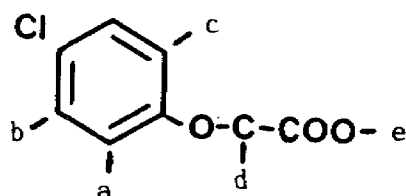
In figuur 35 is de correlatie weergegeven tussen de hoeveelheid van de terpenoïde 170 en het Tritiumgehalte (= aandeel jong rivierwater) in het ruwe water. Meetpunt a. betreft het ruwe water van Alphen (mp 48) waarin deze verontreiniging niet werd aangetroffen.

Mono(di)chloorfenoxycarbonsuren (figuren 26 en 27)

Deze verbindingen worden al gedurende 40 jaren toegepast als herbiciden en komen in verschillende vormen voor: als vrije zuren, als aminezouten, als methyl-, ethyl- of butoxy-ethylesters en bijvoorbeeld in de "tris"-vorm als fosfiet (Que Hee, 1981).



Figuur 26,27,28 Componenten in XAD-isolaten



P(Cl.fen.zuur)₃

Basisstructuur

tris-vorm

a = H of CH₃

d = H of CH₃

b = H of Cl

e = H of alkyl

c = H of Cl

Enkele voorkomende zuren zijn:

2-methyl,4-chloorfenoxiazijnzuur	MCPA
2-(2-methyl,4-chloorfenoxi)propionzuur	MCP
2,4-dichloorfenoxiazijnzuur	2,4-D
2-(2,4-dichloorfenoxi)propionzuur	2,4-DP

De monochloorvormen komen vooral in de oevergrondwatermonsters voor, de dichloorcomponenten overheersen in het oppervlaktewater.

Mogelijk speelt hierbij de afbraak van dichloor tot monochloor tijdens de bodempassage een rol (Zepp, 1974).

De zuivering door beluchting en zandfiltratie heeft weinig effect op deze verbindingen.

Na actieve koolfiltratie (mp 22, 25 en 28) en ozon (mp 12 en 14) zijn deze verontreinigingen sterk in concentratie afgenomen of zelfs geheel verwijderd. Zie ook figuur 36.

Aromatische carbonzuren

Deze verbindingen (onder andere benzoëzuur) komen vooral in het oppervlaktewater voor. Zij zijn vrij mobiel in het watervoerend pakket en worden zelfs bij Tiel (mp 36, 37 en 39) en in 's-Gravendeel aangetoond (mp 42 en 43). Ook komen zij in de kool-

filtraten voor. Ze zijn voornamelijk van natuurlijke oorsprong.

Fenoxycarbonzuren (figuur 28)

De fenoxycarbonzuren kunnen van natuurlijke oorsprong zijn (humusmateriaal). Door het sterk hydrofiele karakter van deze stoffen zijn ze mobiel in de bodem en worden ze weinig tegengehouden door de zuiveringsinstallatie.

Het concentratiepatroon in Opperduit en de lage meetsignalen in het oppervlaktewater tegenover de hogere in de oevergrondwatermonsters kunnen wijzen op ontstaan van deze verbindingen tijdens de bodempassage door oxidatie van aromaten en terpeenstructuren.

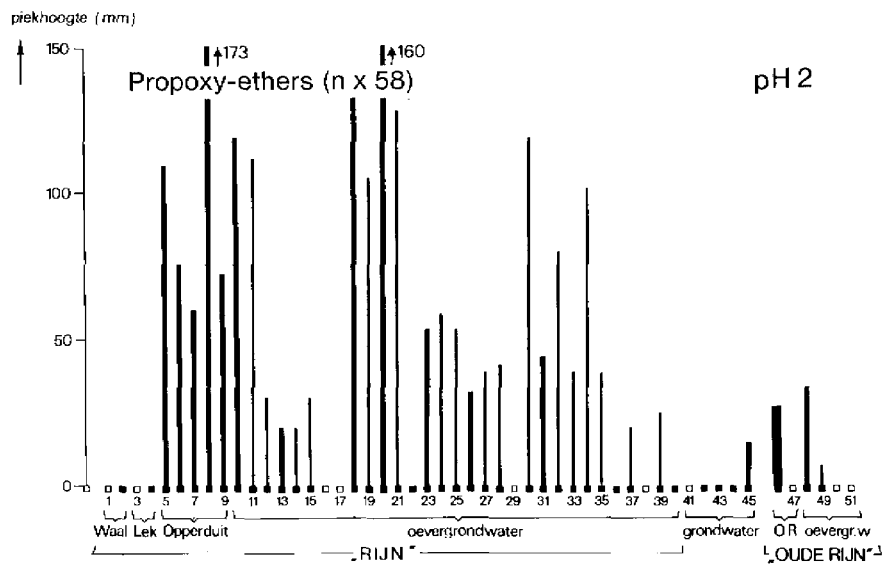
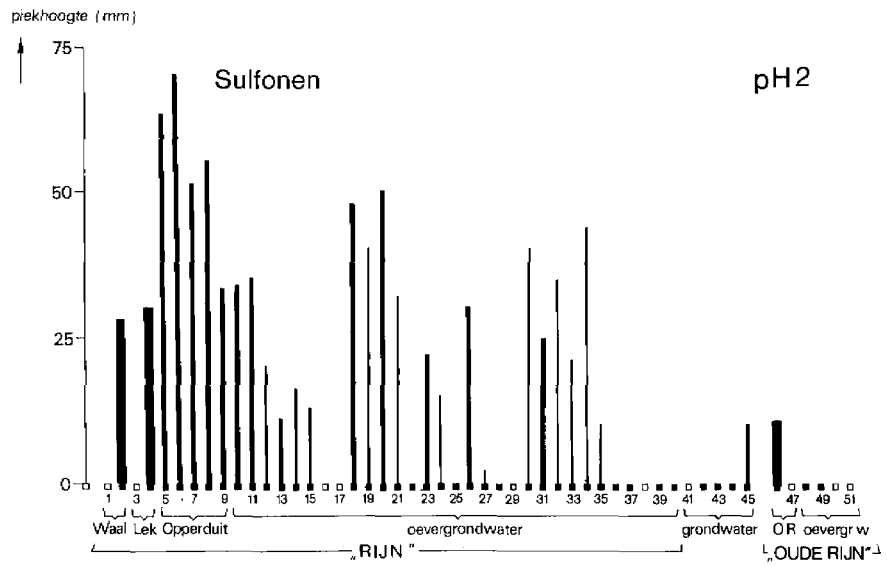
Sulfonen (figuur 29)

Difenylsulfon en propyl-fenylsulfon zijn de meest opvallende componenten in deze categorie. Zij komen in bijna alle Rijn-oevergrondwatermonsters voor en passeren de zuivering. Ook in Zwijndrecht na ozon en chloor (mp 12, 14 en 15) zijn deze stoffen nog duidelijk aanwezig.

Difenylsulfon ontstaat als bijproduct bij sulfonering van aromaten. Ook is het een oxidatieproduct van difenylsulfoxyde, een oplosmiddel voor orlon, en een verf- en vernisverwijderaar.

Alkoxy-alcoholen

Belangrijkste stoffen in deze groep zijn de glycol-ethers zoals methoxy-ethanol, ethoxy-ethanol, butoxy-ethanol en diglycol. Al deze verbindingen zijn goed in water oplosbaar. Ondanks de goede biologische afbreekbaarheid komen ze toch in het oevergrondwater voor.



Figuur 29,30 Componenten in XAD-isolaten

Poly-propoxyethers (figuur 30)

De identiteit van deze groep van verbindingen kan niet duidelijk worden vastgesteld. De massaspectra geven aanwijzingen voor de aanwezigheid van een poly-etherstructuur met propoxygroepen.

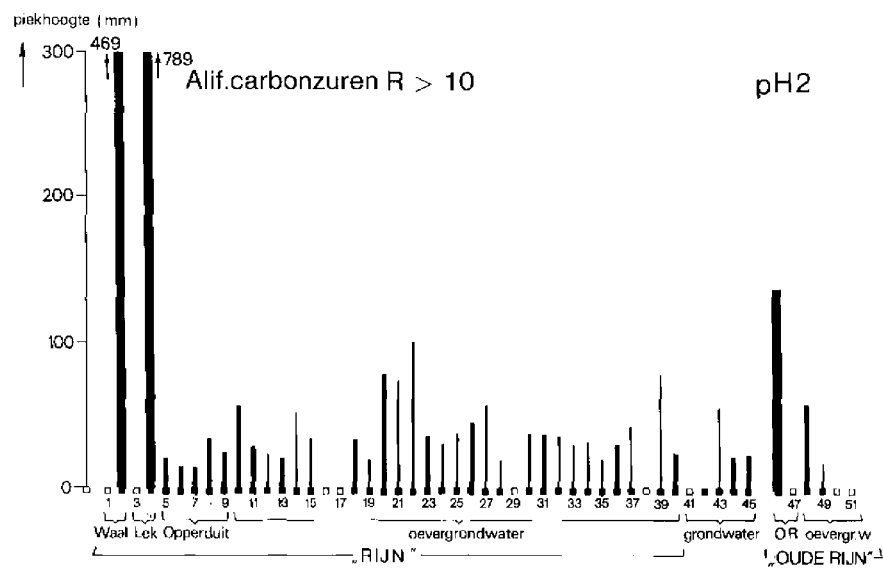
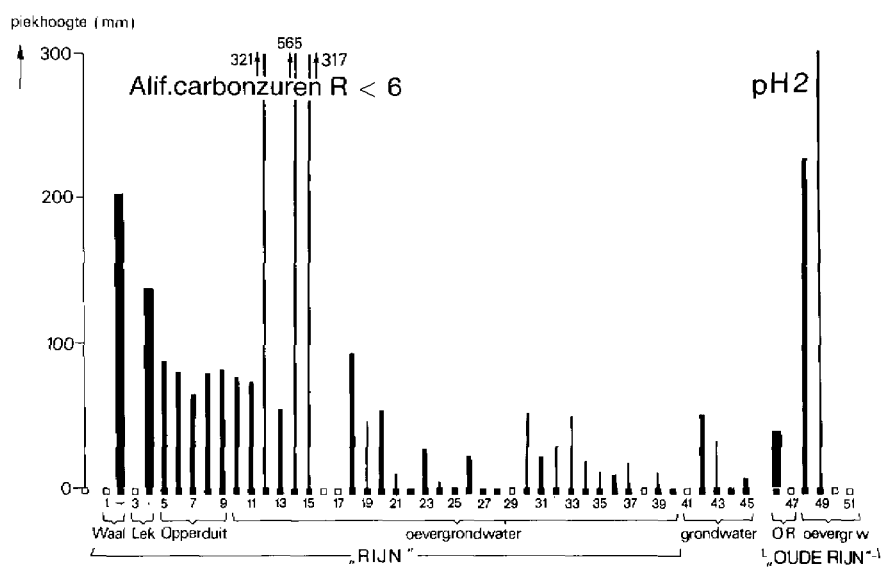
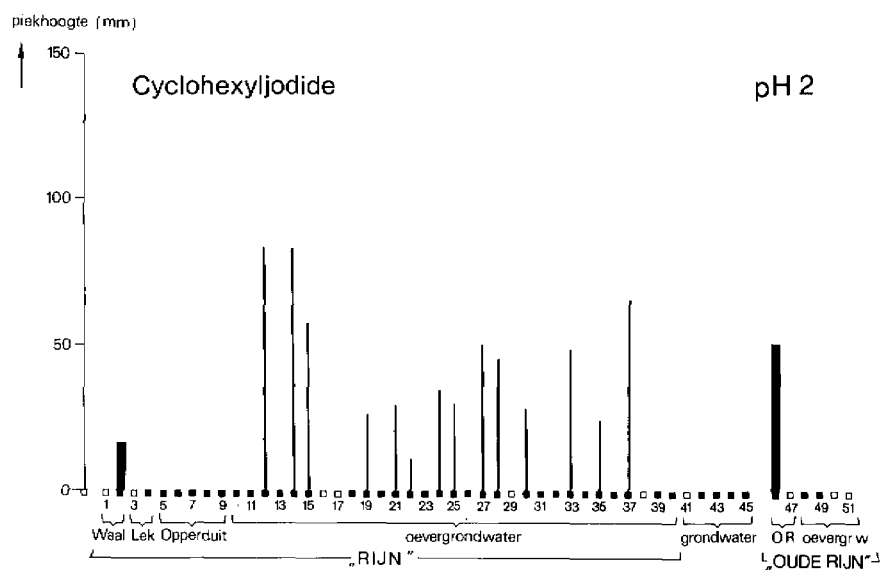
Mogelijk betreft het stoffen met een detergentwerking die in het oppervlaktewater in een complex gebonden vorm aanwezig zijn en daardoor met de toegepaste isolatietechniek niet kunnen worden geïsoleerd. Ze worden immers niet in de oppervlaktewatermonsters aangetoond. In de grondwatermonsters worden ze wel gemeten, wellicht doordat bij de bodempassage ontkoppeling plaatsvindt van de complexe bindingsvorm, waardoor de polyethers wel met XAD geïsoleerd kunnen worden.

In figuur 36 is het verband weergegeven tussen de poly-etherconcentratie en de som van de chloorfenoxycarbonzuren (typische oppervlaktewaterverontreinigingen). Uit deze figuur blijkt dat er een duidelijk verband bestaat tussen de betreffende ethers en de oppervlaktewaterverontreiniging.

De vertragingfactor van deze verbindingen is laag. Ze worden ook in Lent en Tiel aangetoond (mp 35, 37 en 39). Ook zijn ze aanwezig in het koolfiltraat van Hardinxveld-Giessendam (mp 25 en 28). De poly-propoxy-ethers zijn minder goed afbreekbaar dan de poly-ethoxy-ethers. Deze laatsten werden in geen van de watermonsters aangetoond.

Cyclohexyljodide (figuur 31)

Cyclohexyljodide is in geen enkel ruw oevergrondwater aangetoond. Wel komt deze verbinding voor in diverse aerobe watermonsters, namelijk oppervlaktewater en reinwater na beluchting en filtratie. In de zand- en koolfiltraten van Hardinxveld-Giessendam treedt een met de tijd toenemend gehalte



Figuur 31,32,33 Componenten in XAD-isolaten

op, terwijl voor de meeste organische stoffen daar juist het tegenovergestelde plaatsvindt (mp 19-28). Cyclohexyljodide wordt geïsoleerd bij lage pH, met uitzondering van de geozoniseerde watertypes, waar deze stof ook in de bij pH = 7 geïsoleerde fractie voorkomt.

Een verklaring voor één en ander ontbreekt nog. Het voorkomen van cyclohexylbromide in de ozonwatermonsters vraagt eveneens nog nader onderzoek.

Laagmoleculaire alifatische carbonzuren (figuur 32)

Deze vooral di-carbonzuren zoals oxaalzuur, malonzuur en succine (= barnsteen) zuur komen met name voor in reinwater (Zwijndrecht, mp 12 en 14) en in ruw en rein water van Alphen (mp 48 en 49).

In het laatste geval zijn deze zuren mogelijk producten van veenoxidatie.

Hoogmoleculaire alifatische carbonzuren (figuur 33)

In het oppervlaktewater zijn relatief hoge concentraties van vetzuren aangetroffen. Deze zuren zijn mogelijk afkomstig van zeepverontreinigingen.

In de oevergrondwatermonsters en in de grondwatermonsters zijn deze vetzuren in een veel lagere en overal ongeveer gelijke concentratie aanwezig.

5.4

Discussie

Een groot aantal organische stoffen is in de verschillende watermonsters aangetoond, stoffen met verschillende chemische en fysische eigenschappen, met verschillende betekenis voor de kwaliteit van het drinkwater.

Ze vertonen verschillend gedrag bij de migratie door het watervoerend pakket en bij de diverse zuiveringsprocessen.

Beoordeling van de invloed van organische stoffen uit de rivier en de grond op de kwaliteit van het drinkwater vraagt onder meer:

- inzicht in de mogelijkheden en beperkingen van de toegepaste analysetechnieken;
- inzicht in de toxiciteit van de aangetoonde organische stoffen;
- inzicht in het verband tussen de aard van de stoffen en hun gedrag in de verschillende processen;
- inzicht in de invloed van de rivier op de samenstelling van het drinkwater dat uit het oevergrondwater bereid wordt.

5.4.1 Wat is analyseerbaar?

Aangenomen kan worden dat met de toegepaste isolatietechnieken (gasstrip en XAD-isolatie) in oppervlaktewater, afhankelijk van het type water 5 tot 20 % van al het organisch materiaal, vooral lipofiel en matig hydrofiel, geïsoleerd wordt.

Na bodempassage zal dat percentage nog lager worden, aangezien dan nog nauwelijks apolaire verbindingen in het water aanwezig zijn.

Van het geïsoleerde materiaal is het overgrote deel hoogmoleculair en daarom met de momenteel gebruikte analysetechniek, gaschromatografie-massaspectrometrie, niet analyseerbaar.

De in dit onderzoek geanalyseerde stoffen vertegenwoordigen dan ook maar een klein deel van de in het water aanwezige organische verbindingen.

5.4.2 Hoeveel is er nu aangetoond aan verontreinigingen?

De analyseresultaten zijn niet absoluut kwantitatief te interpreteren. Wel is het mogelijk verande-

ringen in concentratieverhoudingen aan te geven en op die manier uitspraken te doen over het gedrag van de verschillende typen van verbindingen.

Bij de beoordeling van de meetresultaten moet rekening gehouden worden met het gegeven dat stoffen die vanwege hun hydrofiele karakter een hoge mobiliteit bezitten in de bodem, om diezelfde reden vaak met een minder goed rendement met de toegepaste analysemethodiek uit het water geïsoleerd worden.

Dit betekent dat de meetresultaten een te lage waarde kunnen hebben.

Zoals reeds eerder gesteld komen piekhoogten van 100 mm, vergeleken met mengsels van bekende samenstelling, overeen met concentraties van enkele tienden van microgrammen per liter water.

Aannemende dat voor de polaire verbindingen het isolatierendement 20 % is, en de specifieke respons 100 mm per 0,5 µg/l, is een 100 mm-piek in het chromatogram vergelijkbaar met 2,5 µg/l water. De concentraties van de verschillende geanalyseerde organische verontreinigingen variëren van minder dan één tiende (voor de meer lipofiele stoffen) tot meerdere microgrammen per liter water voor de meer hydrofiele stoffen.

5.4.3 Toetsing aan wettelijke voorschriften

Het gewijzigd Waterleidingbesluit (1984) bevat slechts weinig richtlijnen met betrekking tot organische componenten.

Polycyclische aromaten. In geen van de geanalyseerde reinwatermonsters zijn PCA's aangetoond. De onderste analysegrens van de toegepaste methode (0,01 µg/l) is aanmerkelijk lager dan de in de wet ge-

noemde maximaal toegelaten concentratie (MTC) van 0,2 µg/liter.

Een zelfde conclusie geldt met betrekking tot de chloorpesticiden en polychloorbifenylen, die eveneens niet zijn aangetoond (dat wil zeggen < 0,01 µg/l, terwijl de MTC-waarde 0,1 µg/l per component bedraagt.

De halogeenkoolwaterstoffen ("geen pesticide zijnde") geven een meer gevarieerd beeld. De wet spreekt over een signaalwaarde van 1 µg/l per stof. Deze signalering zal gepaard gaan met een normoverschrijding van de VOCl en/of EOCl-meting.

Wanneer deze waarde wordt overschreden, dient de herkomst van de verontreiniging nagegaan te worden en zullen afhankelijk van de aard van de stof passende maatregelen genomen moeten worden.

In het uitgevoerde onderzoek zijn meerdere malen concentraties aangetoond die hoger waren dan 1 µg/l. Het betrof steeds vluchtige halogeenkoolwaterstoffen, en een aantal malen chloor(iso)propylethers (tabel 2).

Verder werden na chloring zoals te verwachten was hoge concentraties trihalomethanen gevonden.

Doordat in de wet over halogeenkoolwaterstoffen gesproken wordt zonder dat duidelijk aangegeven wordt welke componenten bedoeld worden, behalve dan de trihalomethanen, is voor deze klasse van verbindingen, waaronder bijvoorbeeld ook de chloorfenoxycarbonzuren gerekend kunnen worden een nadere vaststelling van de toxicologische betekenis nodig alvorens een uitspraak kan worden gedaan over de invloed ervan op de kwaliteit van het drinkwater.

In hoofdstuk 9 van deze mededeling wordt ingegaan op de eventuele toxiciteit van de aangetoonde stoffen.

5.4.4 Aard van de oevergrondwaterverontreinigingen met betrekking tot bodempassage en zuivering

Alleen verbindingen die in het water opgelost blijven bereiken de waterwinning. Sterk lipofiele verbindingen adsorberen aan het (organisch) bodemmateriaal en worden niet in het oevergrondwater aangetroffen. Deze adsorptie treedt op in het begin van de bodempassage. Voorbeelden van deze verbindingen zijn polycyclische aromaten, alkanen, chloorpesticiden, polychloorbifenylen.

Wanneer er alleen sprake zou zijn van deze fysische adsorptie in de bodem, zouden de lipofiele stoffen weliswaar vertraagd uiteindelijk toch de waterwinputten bereiken. Er treedt evenwel ook chemische en biologische afbraak op die mede door de lange verblijftijden in de bodem er voor zorgt dat lipofiele stoffen als zodanig de oevergrondwaterwinning niet bereiken.

In tabel 7 is een overzicht gegeven van het gedrag van de onderzochte verbindingen bij de bodempassage en de verschillende zuiveringen, zoals dat in dit onderzoek is waargenomen.

Bovendien is in tabel 8 voor een aantal stoffen of groepen die in dit onderzoek zijn aangetoond de log K_{ow} gegeven.

(K_{ow} = octanol-water verdelingscoëfficiënt).

Deze log K_{ow} geeft de mate van lipofiliteit van een stof aan (Leo, e.a. 1971).

Bodempassage

Het zijn vooral de meer polaire stoffen met een log $K_{ow} < 3,2$ die de waterwinning bereiken. Gerelateerd aan figuur 1, waar de door Schwarzenbach geformuleerde relatie tussen de vertragingfactor en de

(GROEPEN VAN) VERBINDINGEN	Figuur nummer	pH XAD-isolatie	Bodempassage Doorslag door zandfilter.	Doorslag door ozon en chloor	Doorslag door koolfilter.
Vl.zuurstofverb.			++		+
Vl.Chl.alka(e)nen			+++		+
Vl.Chl.benzenen			+	+	
Aromaten	6 7		0		
Anilines	7 7		+		
Nitro-aromaten	8 7		0		
Nitro-anilines	- 7				
Chloor-aromaten	9 7		0		
Chloor-anilines	10 7		+++		
Alkyl acetyl-anilines	11 7		++		
Chlor(i)propyl-ethers	12 7		+++	++	
Trialkylfosfaten	13 7		+++		
Alkylfenolen	14 7		+		
Arom.aldehyden + furanen	15 7		+		
Fenoxy alcoholen	- 7				
N-butylbenzeensulfonamide	- 7		++		
Trimethylxindool	16 7		+++	++	
p,p'-bis(dim.amino)- -benzofenon	17 7		++	++	
Alkoxy-alkanen	18 7		++	++	
Oiacetonglucose	19 7		+++	++	+
Alif.CHO-verbindingen	20 7		++		+
Alif.CHO-verbindingen	21 2		+++	+++	+
Arom.zwavelverbindingen	- 7				
Arom.zwavelverbindingen	- 2		++		
Cresolen (tert.butyl)	- 7				
Cresolen (tert.butyl)	- 2				
Terpenoide M.W. 136	22 7		++		
Terpenoide M.W. 138-140	23 7				
Terpenoide M.W. 138-140	23 2				
Terpenoide M.W.152-156	24 7		++		
Terpenoide M.W.152-156	24 2				
Terpenoide M.W. 170	25 7		+++	++	
Terpenoide M.W. 170	- 2				
Terpenoide M.W. 188	- 7				
Terpenoide M.W. 188	- 2		+		
Arom.carbonzuren	- 2		+++		
Chloorbenzoëzuren	- 2				
Monochloorfenoxy- azijn(propion)zuren	26 2		+++		
Dichloorfenoxy- azijn(propion)zuren	27 2		++		
Fenoxycarbonzuren	28 2		+++	++	
Sulfonen	29 2		+++		
Alkoxy-alcoholen (laag M.W.)	- 2		+++		
Propoxy-ethers (n X 58)	30 2		+++	++	+
Cyclohexylbromide	- 2				
Cyclohexyljodide	- 7				
Cyclohexyljodide	31 2				
Alif.carbonzuren R < 6	32 2		++	+++	
Alif.carbonzuren R > 10	33 2		0		
Niet geïdentificeerd	- 7		+++		
Niet geïdentificeerd	- 2		+++	++	

Tabel 7. Gedrag van een aantal organische stoffen tijdens bodempassage en zuivering.

o=niet waargenomen + = geconstateerd. Aantal malen + geeft intensiteit van het geconstateerde verschijnsel aan.

Naam verbinding	log K _{ow}
Oxaalzuur	- 0,7
Succinezuur	- 0,6
Diacetonglucose	- 0,6
N-methylbenzeensulfonamide	0,81 gediss. 1,84 neutraal
Aniline	1,00
N-ethylbenzeensulfonamide	1,13 gediss. 3,11 neutraal
Nitroaniline	1,20
Fenoxiazijnzuur	1,26
Toluidine	1,50
Dinitrobenzeen	1,50
Dimethylaniline	1,80
Chlooraniline	1,80-1,90
Benzoëzuur	1,87
Trichloormethaan	1,97
Monochloorfenoxiazijnzuur CPA	2,00
Benzeen	2,13
Difenylsulfon	2,40
Chloornitrobenzeen	2,40
Tetrachlooretheen	2,60
Tolueen	2,69
Dichlooraniline	2,69-2,78
Dichloorfenoxiazijnzuur 2-4,D	2,81
Xyleen	2,9
Carbazool	3,29
p-dichloorbenzeen	3,38
Anthraceen	4,45
Hexachloorbenzeen	5,50
3,4-benzopyreen	5,88
1,12-benzoperyleen	6,40

Tabel 8 - Log K_{ow}-waarden van enkele organische verbindingen

octanol-waterverdelingscoëfficiënt is weergegeven, blijkt dat verbindingen met een $\log K_{ow} < 3,2$ (in de figuur aangegeven met de gestippelde lijn*) in de bodem vertraagd worden met factoren ≤ 30 , ≤ 10 en circa 1 maal in respectievelijk het riviersediment, het dichtbij gelegen bodempakket en het verder verwijderde pakket.

Zeker verbindingen met een $\log K < 2$ zullen zeer mobiel zijn en ver in het waterwingebied binnendringen. Diacetonglucose ($\log K_{ow} = -0,6$), chloor-(iso)propylethers, polypropoxy-ethers (beide groepen met een lage $\log K_{ow}$) en chloorfenoxycarbonsuren ($\log K_{ow} = 2$) zijn aangetoond in het oevergrondwater van Lent en Tiel, terwijl de meer lipofiele stoffen daar (nog) niet werden aangetroffen.

Zuivering

Wat voor de bodempassage geldt, geldt ook voor de veel toegepaste zuiveringstechniek, beluchting en filtratie over zand.

Vluchtige aromaten en halogeenkoolwaterstoffen kunnen (ten dele) verwijderd worden door beluchting.

De zuivering met ozon en chloor is voor veel verbindingen effectief, zij het dat bij ozonisatie laagmoleculaire dicarbonsuren en bij de chloring onder meer trihalomethanen gevormd worden. (De AOCl-analyse wijst bovendien op de vorming van hoogmoleculaire organohalogeenvormingen).

Voor een aantal verbindingen is bij de chemische zuivering een niet volledige verwijdering geconstateerd. Dit geldt vooral de meer polaire stoffen. De zuivering met actieve kool is zeer efficiënt in de onderzochte situaties. Op den duur trad doorslag op van een aantal polaire verbindingen en vluchtige halogeenkoolwaterstoffen.

In tabel 9 wordt daarvan een beeld gegeven.

	AK. II mp 22	AK.III mp 25	AK.IV mp 28
Diacetonglucose	-	5	83 mm*)
Alifatische CHO pH7	8	-	65 mm
Alifatische CHO pH2	47	50	600 mm
Cyclohexyljodide	11	30	45 mm
carb.zuren C10	102	38	20 mm !!
polypropoxy-ethers	-	53	40 mm
vl. CHO-verbindingen	-	-	1,3 µg/l
vl. chlooralkanen	-	0,2	0,7 µg/l

Tabel 9 - Doorslag (+ verwijdering) van enkele stoffen bij actieve koolfiltratie

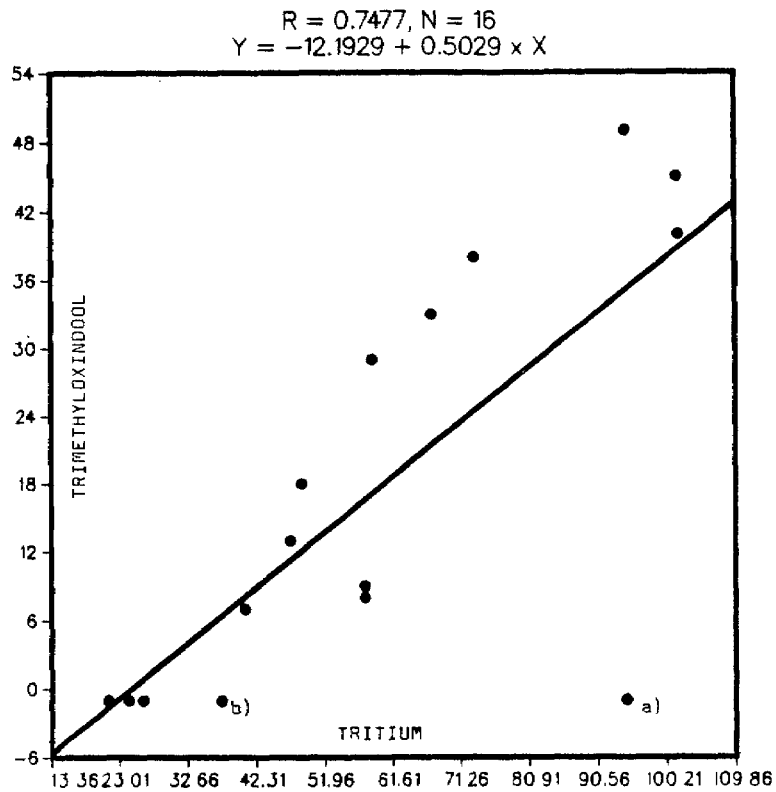
*) = piekhoogte

Behalve door de bovengenoemde retentie van organische stoffen ten gevolge van de hoge mate van lipofiliteit, worden stoffen ook verwijderd tijdens de bodempassage door (bio)chemische omzetting.

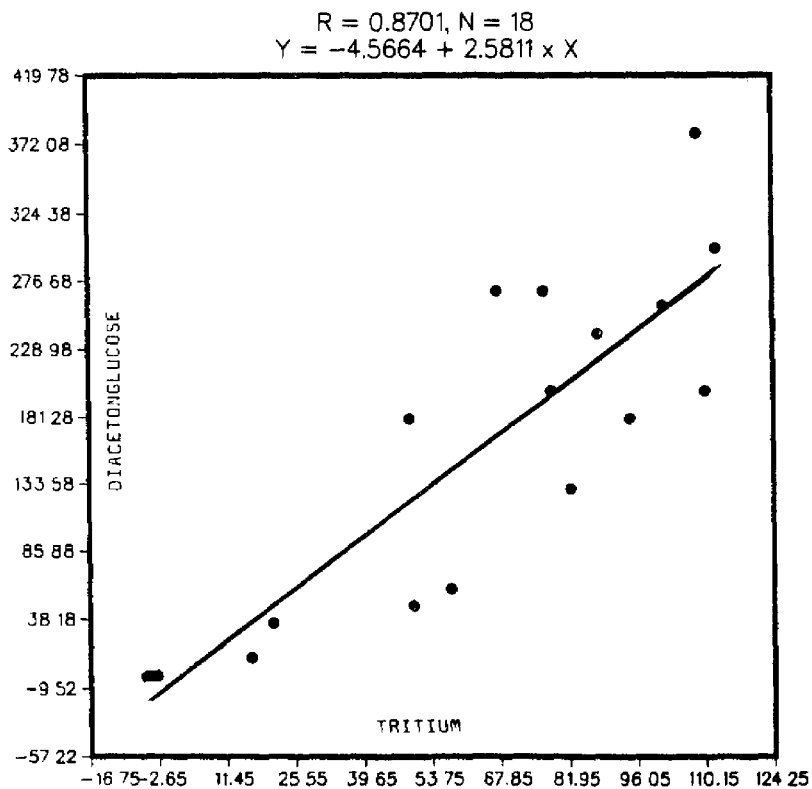
Aromatische koolwaterstoffen oxideren tot fenolen (figuren 6 en 14), chlooraromaten in aeroob milieu tot chloorbenzoëzuren en alifatische dicarbonszuren, nitroaromaten worden in anaeroob milieu gereduceerd tot anilines (figuren 7 en 8), di-chloorkoolwaterstoffen gedehalogeneerd tot monochloorverbindingen (figuren 26 en 27).

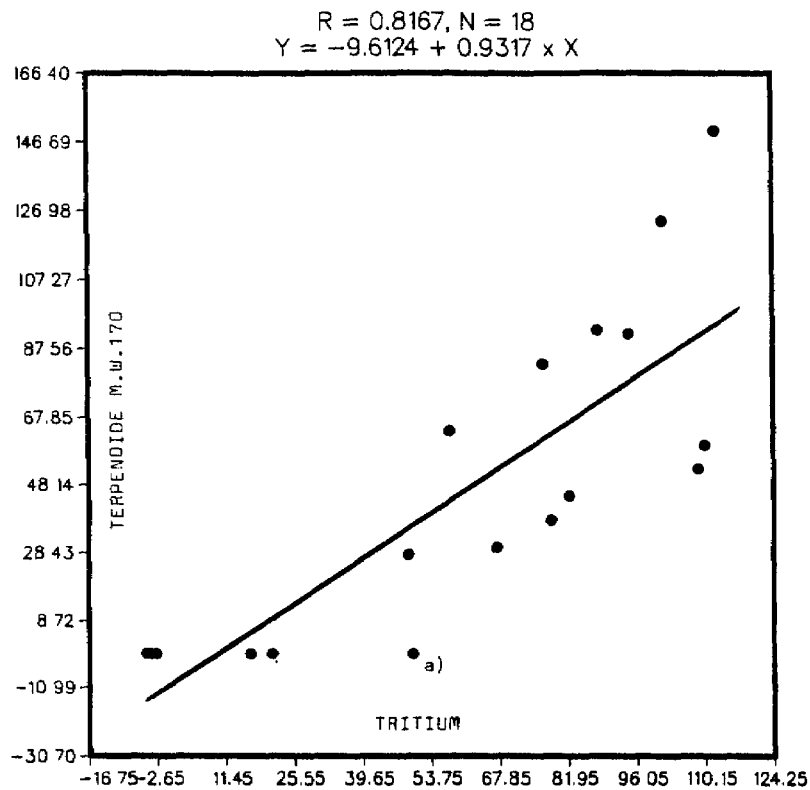
Doordat terpenoïde stoffen uit het oppervlaktewater gemakkelijk de grond en de zuivering passeren, kunnen deze smaak- en geurbeïnvloedende stoffen in het uit oevergrondwater bereide drinkwater terecht komen.

Ook kunnen bijvoorbeeld door uitspoeling of oxidatie van de veenachtige bodem smaakstoffen in het gewonnen oevergrondwater voorkomen, die met de ge-

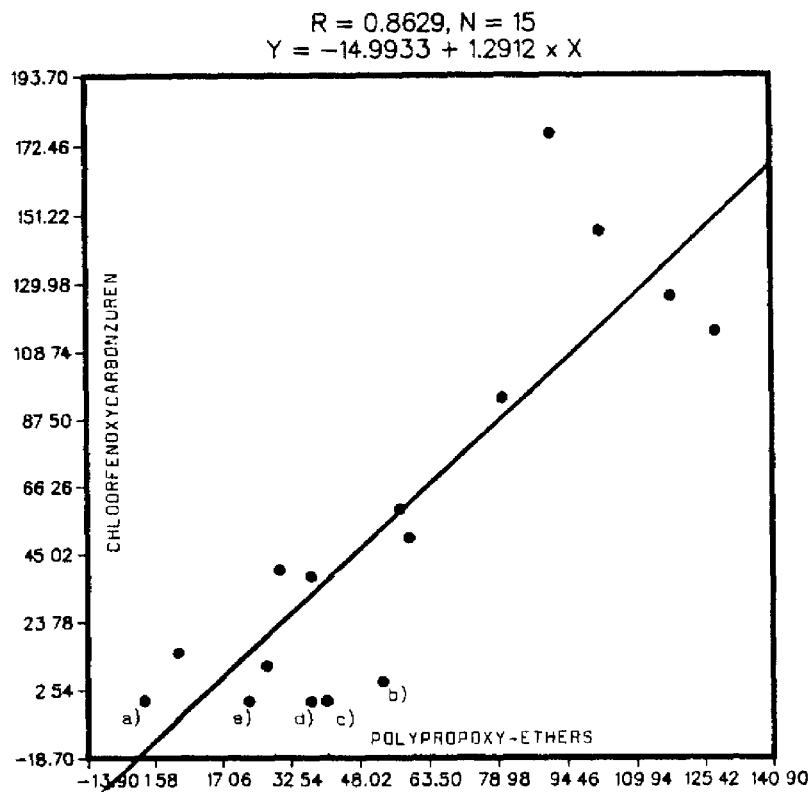


Figuur 33 Correlatie tussen Trimethyloxindool en Tritium.
 (zie toelichting op bladzijde 5.35)





Figuur 35 Correlatie tussen Terpenoide „170" en Tritium.
(zie toelichting op bladzijde 5.41)



Figuur 36 Correlatie tussen Chloorfenoxycarbonzuren en
Polypropoxy-ethers. (zie toelichting op bladzijden
5.46 en 5.59)

bruikelijke zuiveringstechnieken moeilijk verwijderd worden.

5.4.5 Relatie tot de rivier

In de figuren 33, 34 en 35 is het verband aangegeven tussen de concentratie van trimethyl-oxindool, diacetonglucose en terpenoïde 170 en het tritiumgehalte, ofwel de hoeveelheid rivierwater in het oevergrondwater en drinkwater.

Zie ook de tekst bij figuur 16, 19 en 25.

Er bestaat eveneens een duidelijk verband tussen de concentratie van trimethyloxindool en die van de chlooranilines, chloorethers en alkylacetylanilines, met correlatiecoëfficiënten van respectievelijk 0,88, 0,91 en 0,88 bij 18 waarnemingen. Ook de chloorfenoxycarbonsuren, polypropoxyethers, trialkyl(thio)fosfaten en sulfonen tonen duidelijke verbanden met elkaar en met bovengenoemde verbindingen (correlatiecoëfficiënten van circa 0,85 bij 12 tot 18 waarnemingen). Al deze stoffen zijn typische oppervlaktewaterverontreinigingen, zij het dat bij dit onderzoek chlooranilines, chloorethers en polypropoxyethers niet in de Lek en de Waal werden aangetoond. Zoals reeds bij figuur 30 is gemeld, is bij laatstgenoemde stoffen wellicht sprake van decomplexering in de rivierbodem, waardoor deze verbindingen isoleerbaar worden met het gebruikte kunsthars XAD.

In figuur 36 is het verband gegeven tussen de polyetherconcentratie en de hoeveelheid van chloorfenoxycarbonsuren ($R = 0,86$ $n = 16$) in rein water, waaruit blijkt dat deze ethers een gedrag vertonen dat vergelijkbaar is met dat van een uitgesproken rivierverontreiniging.

De meetpunten a, b, c, d en e betreffen respectie-

velijk de kooleffluenten 22, 25 en 28, Lent rein (35) en Tiel rein (37).

Bij b tot en met e is er sprake van doorslag van de ethers terwijl de chloorfenoxycarbonsuren nog goed worden tegengehouden door het filter of het bodempakket. Dit zou wijzen op een hogere $\log K_{ow}$ van laatstgenoemde stoffen.

Toch is het niet eenvoudig mogelijk een directe relatie aan te geven met de hydrologische afstand van het puttenveld tot aan de rivieroever. Dit wordt onder meer veroorzaakt door de variaties in concentratie in de rivier en de onbekendheid met de samenstelling van de organische verontreinigingen in het oppervlaktewater ten tijde van de infiltratie. Immers, de analysetechnieken van vijf tot vijftien jaar geleden richtten zich vooral op de lipofiele verbindingen, terwijl op dit moment ook de meer hydrofiele stoffen (= de in de bodem meer mobiele verbindingen) gemeten kunnen worden.

Vergelijking van het oevergrondwater met de huidige samenstelling van het rivierwater is eveneens niet goed mogelijk. De in het kader van dit onderzoek geanalyseerde rivierwatermonsters vormen slechts een momentopname van het mogelijk sterk variërende verontreinigingspatroon van het oppervlaktewater, terwijl bij de oevergrondwatermonsters veel meer afvlakking zal zijn opgetreden van de variaties in het geïnfiltrateerde water.

Pas wanneer over een langere termijn grotere aantallen analyses van oppervlaktewater zijn uitgevoerd met identieke onderzoeksmethoden is een goede vergelijking van de verschillende watertypes zinvol.

5.5 Conclusies en aanbevelingen

Organische verbindingen in het rivierwater kunnen infiltreren in de bodem en de nabij de rivier gelegen oevergrondwaterwinputten bereiken. Sommige verbindingen passeren onveranderd het bodempakket, anderen veranderen tijdens de bodempassage van structuur en eigenschappen.

Verontreiniging van het oevergrondwater kan ook optreden doordat stoffen uit de bodem worden vrijgemaakt en met het water worden meegevoerd.

In oevergrondwater en daaruit bereid drinkwater werden ongeveer 600 organische stoffen aangetoond, waarvan er circa 180 konden worden geïdentificeerd. Het grootste deel van de geanalyseerde stoffen is afkomstig uit het geïnfiltreerde rivierwater. De concentraties van de aangetoonde stoffen variëren van 0,1 tot meerdere microgrammen per liter.

Polycyclische aromaten, polychloorbifenylen en chloorpesticiden konden noch in oevergrondwater noch in het reine water aangetoond worden, dat wil zeggen: zij waren altijd minder dan 0,01 µg per liter. (De MTC in het Waterleidingbesluit is 0,1 µg per liter.) Wel werden enige malen halogeenkoolwaterstoffen aangetoond in concentraties die hoger waren dan de maximaal toegestane.

Toetsing van de aangetroffen hoeveelheden van de overige componenten aan toxiciteitsgegevens gaf geen aanwijzingen voor het bestaan van onaanvaardbare concentraties van toxische organische stoffen in de onderzochte drinkwatermonsters (zie hoofdstuk 9 van deze mededeling).

Van een aantal verbindingen in het drinkwater is bekend dat zij de smaak ervan kunnen beïnvloeden,

zoals chlooraromaten, chlooranilines en allerlei verbindingen met terpenoïde structuren.

Er is evenwel geen enkel verband aangetoond tussen het voorkomen van deze stoffen en de resultaten van het smaakonderzoek (zie hoofdstuk 7 van deze mededeling).

Een direct verband tussen de verschillende groepsparameters en de Amestesten enerzijds en de individuele componenten anderzijds is niet aangetoond (zie hoofdstukken 4 en 8).

Het zijn vooral de meer polaire stoffen met een $\log K_{ow}$ lager dan circa 3,2 die zowel het grondpakket als de klassieke zuivering passeren.

Zuivering met ozon, chloor en actieve kool geeft betere resultaten dan zuivering door beluchting en zandfiltratie.

Stoffen met een hogere $\log K_{ow}$ (> 4) worden in de bodem goed tegengehouden vanwege de hoge vertragingfactor en/of door de tijdens de bodempassage optredende degradatie.

Slechts een klein deel van de organische stoffen in de watermonsters is geïdentificeerd, omdat het isolatierendement van de toegepaste technieken afneemt met toenemend hydrofiel karakter van de organische stoffen in het water.

Bovendien is alleen het laagmoleculaire materiaal (lager dan een moleculair gewicht van circa 350) meetbaar met gaschromatografie-massaspectrometrie, terwijl het overgrote deel van het geïsoleerde materiaal een hoger moleculair gewicht bezit (gemiddeld 800 tot 1100).

Deze groep van verbindingen vraagt nog nader onderzoek omdat nog niet bekend is in welke mate het

hoogmoleculaire bestanddeel van het geïsoleerde materiaal bijdraagt aan de groepsparameters en aan het mutageen effect.

Isolatie- en meettechnieken dienen ontwikkeld te worden om polaire organische stoffen met hoog rendement te kunnen isoleren, identificeren en kwantificeren. Ook dienen de technieken voor de identificatie van met de momenteel toegepaste isolatietechnieken geïsoleerde zwak-hydrofiele verbindingen verbeterd te worden.

Pas dan zal het mogelijk zijn om in combinatie met biologisch en toxicologisch onderzoek voor de hydrofiele, mobiele stoffen vast te stellen in welke mate ze kwaliteitsbepalend zijn voor het drinkwater.

5.6 Literatuur

Folke, Jens; (1984). Organic Micropollutants in the sewage from a phenoxyalkanoic acid production plant after biological treatment in a municipal trickling filters plan. J. of High Res. Chrom. and Chrom. Comm. 7 (1984) p. 25-32.

Fritschi, G., e.a. (1975). Cholinesterase-Hemmtest zur Beurteilung der Wassergewinnung durch Uferfiltration. Vom Wasser 45 (1975), p. 76-90.

Games, L.M. e.a. (1977). Composition, treatment efficiency and environmental significance of dye manufacturing plant effluents. Anal. Chem. 49 (1977), p. 1433-1440.

Hubbs, Stephen, A. (1981). Organics reduction riverbank infiltration at Louisville. Proc. AWWA Annu. Conf. (1981), p. 1945-1060.

Kussmaul, H. (1977). Behaviour of persistent organic compounds in bank-filtrated Rhine water. Second international symposium on aquatic pollutants: Transformation and biological effects. Ed. O. Hutzinger, L.H. van Lelyveld and B.C.J. Zoeteman Pergamon Press, Oxford.

Leo, A., C. Hansch and D. Elkins. Partition coefficients and their uses. Chem. Revs. 71 (1971), p. 525-616..

Noordsij, A., e.a. (1983). Isolation of organic compounds from water for chemical analysis and toxicological testing. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 13 (1983) p. 205-217.

Piet, G.C. e.a.. Organic compounds of a possible biological nature present in tapwater of the Netherlands. Second international symposium on aquatic pollutants: Transformation and biological effects (1977). Ed. O. Hutzinger, L.H. van Lelyveld and B.C.J. Zoeteman. Pergamon Press, Oxford.

Que Hee, S.S., and R.G. Sutherland. The phenoxyalkanoic herbicides, CRC Press, Boca Raton, Florida (1981).

Schwarzenbach, R.P., e.a. (1983). Behaviour of organic compounds during infiltration of riverwater to groundwater. Field studies. Environ. Sci. Technol., 17, p. 472-479 (1983).

Zepp, R.G. e.a. (1974). Chemical and photochemical alteration of 2,4-D-esters in the aquatic environment. Proc. of the IUPAC-third international congress of pesticide chemistry, Helsinki, 1974.

6 MICROBIOLOGISCHE ASPECTEN

D. van der Kooij

6.1 Inleiding

6.1.1 Algemeen

Bij de bereiding van drinkwater uit grondwater gewonnen in de nabijheid van rivieren kunnen de volgende microbiologische aspecten worden onderscheiden:

- a. beïnvloeding van de bacteriologische en virologische gesteldheid van het (oever)grondwater door geïnfiltreerd rivierwater;
- b. microbiologische omzettingsprocessen tijdens bodempassage van het geïnfiltreerde water;
- c. microbiologische processen tijdens de behandeling van het gewonnen water;
- d. microbiologische processen in het leidingnet bij distributie van drinkwater.

6.1.2 Beïnvloeding van bacteriologische en virologische gesteldheid

Het water van de rivier de Rijn en haar zijtakken is in sterke mate verontreinigd met bacteriën van fecale herkomst en bevat tevens virussen afkomstig uit het menselijk darmkanaal (humane "enteric" virussen) (Van Olphen en Van de Baan, 1984). Ook zijn als gevolg van de in de rivier optredende zelfreinigingsprocessen grote aantallen bacteriën in het water aanwezig. De vraag rijst dan ook of de microbiologische gesteldheid van het grondwater gewonnen in het rivierengebied hierdoor wordt beïnvloed. In het zuurstof- en nitraatbevattende grond-

water gewonnen bij pompstation Nussdorf uit putten die gemiddeld op 40 m afstand van de rivier de Donau lagen zijn bacteriën van de coligroep aangetroffen (Frischhertz, 1979). Engels (1981) meldt daarentegen, dat het zuurstof- en nitraathoudend oevergrondwater gewonnen bij Düsseldorf uit putten (18-25 m diep) op een afstand van 50-250 m van de rivier (gemiddelde verblijftijd drie weken) vrijwel steeds van goede bacteriologische kwaliteit is. Uit onderzoek naar het effect van duininfiltratie op de bacteriologische gesteldheid van het water, uitgevoerd bij het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland en de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage bleek dat bacteriën van fecale herkomst reeds na een verblijftijd van enkele dagen niet meer in het water konden worden aangetoond (Hoekstra, 1984). De verblijftijd van het geïnfilterde rivierwater bedraagt bij oevergrondwaterwinningen in Nederland minimaal 7-14 dagen. Hierbij wordt een afstand afgelegd van ten minste 20 m. Door de verschillen in afstand tussen winputten en rivier is bovendien meestal sprake van een zeer grote spreiding in verblijftijd (zie Hoofdstuk 2). Praktijkervaringen wijzen uit, dat ondanks de hoge graad van bacteriologische verontreiniging van het rivierwater, bij de bereiding van drinkwater uit oevergrondwater door toepassing van beluchting en filtratie geen desinfectie behoeft te worden toegepast om bacteriën van fecale herkomst te elimineren. Genoemde behandelingen leveren nauwelijks een bijdrage aan de reductie van de aantallen bacteriën van fecale herkomst. Dit betekent dat ook het ruwe oevergrondwater reeds voldoet aan de bacteriologische kwaliteitseisen voor drinkwater. Daar virologisch onderzoek van drinkwater niet routinematig wordt uitgevoerd, is op dit gebied de si-

tuatie minder duidelijk. Bij een oriënterend onderzoek naar de aanwezigheid van humane enteric virussen in drinkwater bereid uit oevergrondwater werden in volumina van 100 liter geen virussen aangetroffen (Van Olphen, 1981). Ook in monsters van 500 l water na passage van 10 m duinzand konden geen virussen worden aangetoond (Hoekstra, 1984).

6.1.3 Microbiologische omzettingsprocessen bij bodempassage

Tijdens bodempassage van het geïnfiltreerde rivierwater treedt niet alleen een reductie op van de aantallen bacteriën en virussen van fecale herkomst, doch nemen ook de aantallen bacteriën die aan de zelfreinigingsprocessen in het rivierwater deelnamen af. Deze afname is een gevolg van de bij bodempassage steeds verder voortschrijdende verwijdering van afbreekbare verbindingen (energiebronnen) uit het infiltrerende water. Hierbij ontstaat een zodanige schaarste aan energiebronnen dat alleen optimaal aan de plaatselijk heersende omstandigheden aangepaste bacterietypen zich kunnen handhaven. Bij deze omzettingsprocessen treden ook verschuivingen op in de aard van de electronenacceptor waarmee de micro-organismen de afbraakprocessen tot stand brengen. Aanvankelijk doet zuurstof als electronenacceptor dienst, bij uitputting hiervan wordt het nitraat als zodanig benut (denitrificatie). Vervolgens kan zelfs sulfaatreductie gaan optreden. In afwezigheid van sulfaat tenslotte kunnen zodanige omzettingsprocessen plaatsvinden dat methaan wordt gevormd (zie ook Hoofdstuk 3).

Met zuurstof als electronenacceptor is de afbraak van organische verbindingen het sterkste. Hoewel in aanwezigheid van nitraat bepaalde aromatische ver-

bindingen nog wel worden omgezet, is met name de afbraak van ringstructuren onder anaerobe omstandigheden zeer beperkt mogelijk. Merkwaardig is dat in condities waarbij methaan wordt gevormd, sommige laagmoleculaire organochloorverbindingen zoals, chloroform, tetra en 1,2-dichloorethaan vrijwel volledig worden omgezet (Bouwer and McCarty 1983).

6.1.4 Het AOC-gehalte

Ten gevolge van de optredende omzettingsprocessen bij bodempassage mag worden verwacht dat het gehalte aan gemakkelijk afbreekbare organische koolstofverbindingen (AOC) bepaald op een eerder beschreven wijze (Van der Kooij, 1979) laag is. Informatie over de hoogte van het AOC-gehalte in oevergrondwater is echter slechts zeer beperkt voorhanden. Evenmin duidelijk is welk effect de waterbehandeling heeft op het AOC-gehalte en in hoeverre het AOC-gehalte van het drinkwater bereid uit oevergrondwater voldoende laag is om vermeerdering van bacteriën in het drinkwater tijdens distributie (nagroei) te verhinderen.

Bij de bereiding van drinkwater uit oevergrondwater wordt voor de verwijdering van ijzer, mangaan, ammonium en methaan meestal een beluchting gevolgd door één of meer filtraties (snelfiltratie of droogfiltratie) toegepast. In deze filters vermeerderen zich bacteriën. Deze vermeerdering is afhankelijk van de belasting van de filters met afbreekbare verbindingen. Deze afbreekbare verbindingen kunnen met name worden gevormd bij de anaerobe omzettingsprocessen, laag-moleculaire organische zuren, ammoniak, methaan. Onduidelijk is in welke mate ten gevolge van biologische processen in filters een aanvoer van micro-organismen naar het

leidingnet optreedt. Het is denkbaar dat bij een voortdurend hoge belasting op den duur hoge aantallen hogere organismen in het leidingnet ontstaan.

6.1.5 Doelstellingen van het onderzoek

Op grond van bovengenoemde overwegingen richtte het microbiologisch onderzoek, dat in het kader van het in dit rapport beschreven onderzoek is uitgevoerd, zich vooral op de bepaling van het AOC-gehalte in het ruwe oevergrondwater en in het door de pompstations afgeleverde drinkwater en werden de aantallen heterotrofe bacteriën in het reinwater bepaald om de nagroeimogelijkheden tijdens distributie vast te stellen en om inzicht te krijgen in de in de bodem optredende afbraakprocessen.

Ook is enig onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van bacteriën van fecale herkomst in het ruwe oevergrondwater.

Het onderzoek was oriënterend van karakter. Niet is nagegaan in hoeverre de waarden van de gemeten parameters op de diverse locaties aan variaties onderhevig zijn.

6.2 Kwaliteitsparameters

6.2.1 Fecale verontreiniging

Bij het bacteriologisch onderzoek van drinkwater nemen de bepalingen van bacteriën van fecale herkomst een centrale plaats in. In het waterleidingbesluit zijn ten aanzien van deze organismen eisen geformuleerd waaraan het drinkwater af pompstation en in het voorzieningsgebied moet voldoen. Zoals hierboven reeds gemeld richtte het microbiologisch onderzoek van oevergrondwater en het daaruit berei-

de drinkwater zich niet op de aanwezigheid van bacteriën van fecale herkomst. Niettemin zijn bij het uitgevoerde onderzoek de betreffende bepalingen meegenomen naast de overige microbiologische bepalingen.

Tabel 6.1 - Kwaliteitseisen voor drinkwater betreffende bacteriën van fecale herkomst (MTC-waarden*)

Parameter	Werkwijze "af pompstation"	distributiesysteem
- bacteriën van de coligroep (thermotolerant)	NEN 6552	< 1 per 300 ml < 1 per 100 ml
- bacteriën van de coligroep (totaal)*	NEN 6553	< 1 per 300 ml < 1 per 100 ml
- fecale streptococci	NEN 6564	< 1 per 100 ml < 1 per 100 ml
- sporen van sulfietreducerende clostridia*	-	< 1 per 100 ml < 1 per 100 ml

* Waterleidingbesluit 1984

** Aanwezigheid duidt niet noodzakelijkerwijs op een fecale verontreiniging.

6.2.2 Aerobe heterotrofe bacteriën

Voor het onderzoek naar de aanwezigheid van aerobe chemo-heterotrofe bacteriën, (bacteriën die in een

zuurstofhoudend milieu organische verbindingen kunnen benutten als bron voor koolstof, voor de opbouw van celmateriaal, en energie) werden de volgende koloniegetalbepalingen uitgevoerd.

- Het koloniegetal op glucose-gistextract-agar (PCA) na 2 dagen incubatie bij 37 °C. De methode werd uitgevoerd volgens normvoorschrift NEN 6560.
- Het koloniegetal op glucose-gistextract-agar (PCA) na 3 dagen incubatie bij 22 °C. De bepaling werd uitgevoerd volgens normvoorschrift NEN 6550.
- Het koloniegetal op verdunde Lab-Lemco bouillon-agar (LLA 1,0) na 10 à 14 dagen incubatie bij 25 °C. Bij deze werkwijze werd de strijkplaatmethode toegepast (0,05 ml in drievoud). Het koloniegetal op LLA 1,0 is meestal factoren hoger dan het koloniegetal op PCA bij 22 °C om de volgende redenen:
 - door de lange incubatieduur kunnen ook de langzaam groeiende bacteriën zichtbare kolonies vormen;
 - de overgang van de bacteriën uit het voedselarme water naar de voedselrijke voedingsbodem is bij het LLA 1,0 medium minder extreem dan bij het zeer rijke PCA-medium. Hierdoor kunnen meer bacteriën deze overgang overleven;
 - het LLA 1,0 medium wordt toegepast in de vorm van strijkplaten. Bij het PCA-medium wordt een gietplaat gebruikt waardoor de in het water aanwezige bacteriën gedurende korte tijd aan een relatief hoge temperatuur (circa 45 °C) worden blootgesteld.

Alleen ten aanzien van de koloniegetallen bepaald op PCA bij 22 °C en 37 °C, zijn in het Waterleidingbesluit (1984) eisen voor het drinkwater opge-

nomen, namelijk:

- het geometrisch jaargemiddelde van het koloniegetal bepaald bij 22 °C dient voor drinkwater in het distributiegebied lager te zijn dan 100 per ml en,
- het geometrisch jaargemiddelde van het koloniegetal bepaald bij 37 °C dient voor drinkwater in het leidingnet lager te zijn dan 10 per ml.

Aan het drinkwater af pompstation zijn voor beide parameters geen eisen geformuleerd en behoeft het water ook niet met deze parameters te worden onderzocht. Gezien het feit dat de kwaliteit van het drinkwater in het leidingnet vooraf afhangt van de kwaliteit van het door het pompstation afgeleverde water, zal echter duidelijk zijn dat informatie over de koloniegetallen van het afgeleverde water belangrijk is. Voor effecten van de zuivering zijn bovendien de koloniegetallen in diverse stadia van de zuivering van belang.

Het koloniegetal bepaald op het arme medium geeft een beter beeld van de biologische activiteiten bij zuivering en distributie dan het koloniegetal bepaald met PCA bij 22 °C (Van der Kooij, et al, 1981). De getallen komen echter pas na zodanige lange tijd beschikbaar dat ze niet kunnen worden gebruikt in het routine-onderzoek.

6.2.3 De AOC-bepaling

De bepaling van het gehalte aan gemakkelijk assimileerbare organische koolstof (AOC) in water berust op het meten van het maximale groeiniveau (koloniegetal) van een stam (P17) van de soort Pseudomonas fluorescens. Dit organisme kan een groot aantal organische verbindingen waaronder aminozuren, carbon-

zuren, koolhydraten en aromatische verbindingen zelfs bij zeer lage concentraties benutten voor de groei (Van der Kooij et al., 1982a).

Stam P17 wordt geënt in een hoeveelheid water (600 ml) nadat de daarin van nature aanwezige bacteriën door verwarming (30 minuten bij 60 °C) zijn gedood. De werkwijze is elders uitvoerig beschreven (Van der Kooij et al. 1982b).

Het maximum koloniegetal dat stam P17 vormt in een monster van het betreffende water wordt met behulp van de groeiopbrengstfactor van dit organisme op acetaat omgerekend in µg acetaat-C equivalenten per liter. dit is de hoeveelheid acetaat-C die, indien aanwezig in dit water, een zelfde koloniegetal zou geven als het waargenomen koloniegetal. Daar de groeisnelheid van stam P17 informatie verschaft over de mate van afbreekbaarheid van de aan het AOC-gehalte bijdragende verbindingen werden de groeisnelheden van de exponentiële groeifase berekend.

Stam P17 kan niet groeien op bepaalde typen verbindingen die bij de zuivering kunnen worden gevormd (bijvoorbeeld oxaalzuur bij ozonisatie) of toegepast (bijvoorbeeld zetmeelachtige verbindingen als vlokhelpmiddel). Voor geozoniseerd water, dat oxaalzuur bevat, wordt daarom voor de AOC-bepaling een Spirillum soort (stam Nox) gebruikt, die wel groeit op oxaalzuur en ook andere zuren die bij ozonisatie worden gevormd (onder andere mierzuur, glyoxylzuur) kan benutten (Van der Kooij en Hijnen, 1984).

Het AOC-gehalte is een maat voor de hoeveelheid gemakkelijk afbreekbare stof in het water. Dit gehalte kan worden verhoogd door bepaalde processen,

bijvoorbeeld ozonisatie, groei van algen, verontreiniging van het water. Door filtratieprocessen kan het AOC-gehalte aanzienlijk worden verlaagd. Bij zeer lage AOC-gehaltenes (circa 10 µg acetaat-C eq./l) lijkt zelfs bij langzame zandfiltratie nog nauwelijks een verdere verlaging op te treden. Aangenomen mag worden dat water, waarvan het AOC-gehalte door een biologisch filtratieproces aanmerkelijk kan worden verlaagd, bij distributie nagroei-problemen kan geven. Daarom is een AOC-gehalte van circa 10 µg/l acetaat-C aanbevolen als niveau waarbeneden nagroei niet of slechts in zeer beperkte mate zal optreden (Van der Kooij en Hijnen, 1983).

Tabel 6.2 - Resultaten van het bacteriologisch onderzoek van de oevergrondwaterpompstations^a

Parameter		n ^b	RUW			n	REIN		
			min.	max.	med.		min.	max.	med.
Bacteriën coligroep (totaal)	(CFU/250 ml)	15	< 1	< 1	< 1	15	< 1	< 1	< 1
Bacteriën coligroep (thermotol)	(CFU/250 ml)	15	< 1	< 1	< 1	15	< 1	< 1	< 1
Fecale streptococci	(CFU/250 ml)	15	< 1	2	< 1	15	< 1	< 1	< 1
Koloniegetal bij 37 °C op PCA; 2d	(CFU/ml)	10	< 1	30	2	11	< 1	33	< 1
Koloniegetal bij 22 °C op PCA; 3d	(CFU/ml)	12	< 1	490	35	15	< 1	270	40
Koloniegetal bij 22 °C op LIA 1.0; 10d	(CFU/ml)	12	7	4200	170	15	80	3800	880
Sulfaatreducerende bacteriën	(MPN/100 ml)	9	< 2	540	13	9	< 2	49	2
AOC	(µg acetaat-C eq./l)	11	3.9	11.4	7.8	16	2.6	41.7	6.7
Groeisnelheid stam P17	(delingen/uur)	11	0.025	0.091	0.055	16	0.018	0.104	0.048
DOC	(mgC/l)	6	1.6	5.0	2.8	16	1.1	14	2.5
AOC/DOC x 100 %		6	0.08	0.71	0.28	16	0.03	1.1	0.30
UVE bij 254 nm	(m ⁻¹)		- ^c	-	-	13	2.9	26	6.3
AOC/UVE	(µg C.m/I)		-	-	-	13	0.12	6.6	1.1

^a = grondwaterpompstations zonder oevergrondwater (controles) niet inbegrepen

^b = aantal pompstations

^c = niet bepaald

6.3 Resultaten en discussie

6.3.1 De bacteriologische gesteldheid van het oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater

De resultaten van het bacteriologisch onderzoek bij de oevergrondwaterpompstations zijn samengevat in tabel 6.2. Uit deze tabel komt naar voren dat het ruwe oevergrondwater, zoals werd vermoed, voldoet aan de eisen die aan drinkwater worden gesteld met betrekking tot de bacteriën van de coligroep (totaal en thermotolerant) en de fecale streptococci. Eenmaal werden enkele fecale streptococci aangetroffen in het ruwe oevergrondwater. Hierbij speelde vermoedelijk langdurige inundatie van het gebied, waarin zich de putten bevinden, een rol.

Het bacteriologisch onderzoek van het drinkwater van de betrokken pompstations werd tweemaal uitgevoerd. Bij het tweede onderzoek werd ook onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van sulfietreducerende clostridia. In alle gevallen voldeed het drinkwater aan de bacteriologische kwaliteitseisen, ook sporen van sulfietreducerende clostridia werden niet aangetroffen. Het koloniegetal op Plate Count Agar (PCA) door incubatie bij 37 °C was bij op één na alle pompstations kleiner dan 1 per ml. Het koloniegetal op PCA bij 22 °C lag meestal tussen enkele tot enkele tientallen per ml (Fig. 1). Bij een enkele locatie was dit koloniegetal hoger dan 100 per ml. Ook in het ruwe water werden bacteriën aangetroffen die kolonies vormden op onder aerobe omstandigheden. Waarschijnlijk zijn deze bacteriën afkomstig uit de putten of ruwwaterleidingen, daar mag worden verwacht dat ze zich in het zuurstofloze en nitraatvrije oevergrondwater niet kunnen handhaven of vermeerderen. Het is dan ook niet verwonder-

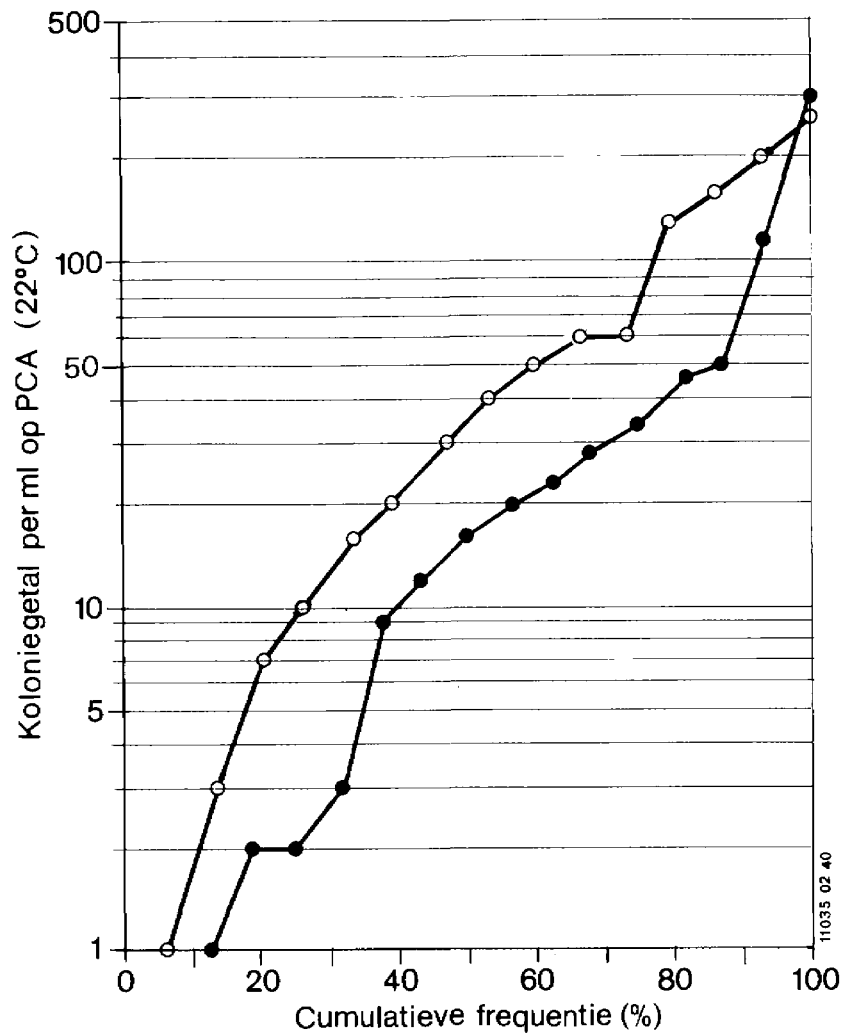


Fig. 6.1 - De cumulatieve frequentie van de koloniegetallen, bepaald op Plate Count Agar bij 22 °C, van het reine water van de oevergrondwaterpompstations. o-o, eerste serie waarnemingen; ●-●, 2e serie waarnemingen

lijk dat de koloniegetallen op PCA 22 °C vaak blijken toe te nemen als gevolg van de waterbehandeling (beluchting en filtratie(s)). Hierbij speelt niet alleen een rol, dat in de filters biologische activiteit optreedt door afbraak van organische stoffen, maar ook het feit, dat in een aantal gevallen

methaan en ammonium wordt aangevoerd. Omzettingen van deze verbindingen leiden tot een hoge bioactiviteit in de filters, met als gevolg hogere kolonietallen in het filtraat.

De kolonietallen bepaald met behulp van de arme voedingsbodem (verdunde bouillonagar, LLA1.0) waren gemiddeld 10 (bij het ruwe oeverwater) tot 25 maal (reine water) hoger dan de kolonietallen bepaald met het rijke PCA medium. In enkele gevallen bedroeg het verschil zelfs meer dan 2 log eenheden. Voor de in een aantal gevallen waargenomen toename van het koloniegetal op LLA1.0 bij de behandeling kan een zelfde verklaring worden gegeven als bij de toename van het koloniegetal op PCA bepaald bij 22 °C. Het koloniegetal van het reine water bepaald met het medium LLA1.0 bleek bij een aantal pompstations groter dan 1000 per ml. De vraag rijst hierbij of een dergelijke situatie op den duur zou kunnen leiden tot een zodanige verontreiniging van het leidingnet, dat zich hierin een hinderlijke nagroei van bacteriën en hogere organismen kan gaan optreden. Aangenomen moet worden dat zelfs de kolonietallen bepaald op het medium LLA1.0 slechts een deel van het totale aantal levende bacteriën omvat. Daarnaast kunnen door filters met een hoge bioactiviteit ook detritus (deeltjes dode organische stof) worden afgegeven.

De aantallen sulfaatreducerende bacteriën in het ruwe oevergrondwater variëren van niet aantoonbaar in 100 ml water tot enkele per ml. In het verleden zijn aanwijzingen verkregen dat sulfaatreducerende bacteriën een rol kunnen spelen bij het verstoppert van winputten in het rivierengebied, doordat de bij de sulfaatreductie gevormde zwavelwaterstof te samen met de in het water aanwezige ferroverbindingen het onoplosbare ferrosulfide (pyriet) vormt

(Van Beek en Van der Kooij, 1982). Nieuwe inzichten leveren de thans verkregen resultaten niet op. De aantallen sulfaatreducerende bacteriën worden sterk verlaagd bij de zuivering.

6.3.2 Het AOC-gehalte van oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater

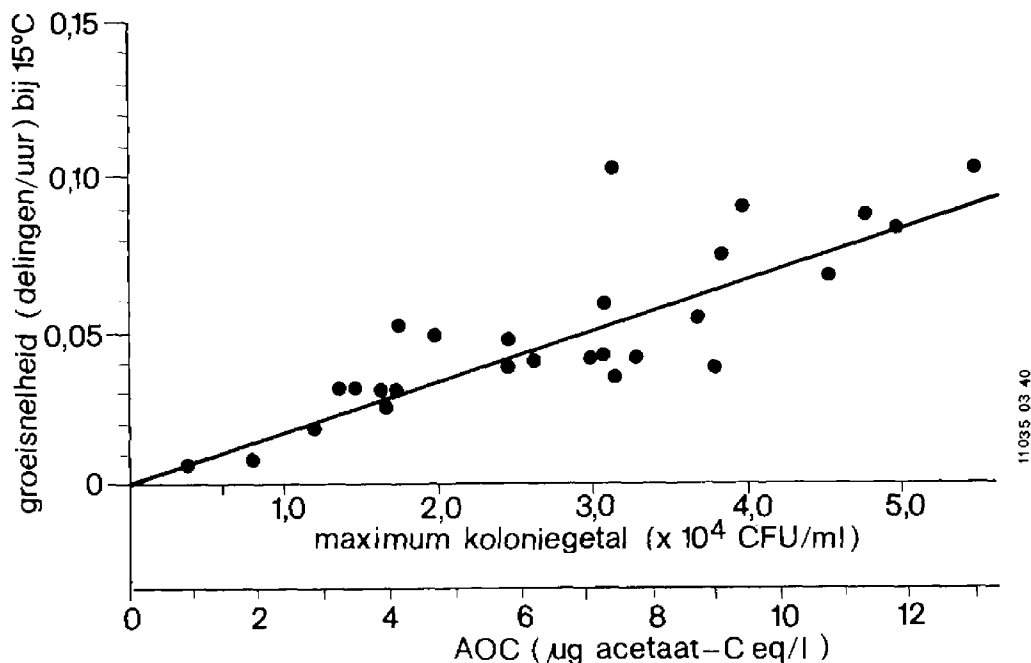
Het AOC-gehalte van het oevergrondwater bleek vrijwel steeds beneden $10 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l te liggen en altijd minder dan 1 % van het gehalte aan organische koolstof te vormen (tabel 6.2). Ook in het reine water is het AOC-gehalte laag, met uitzondering van het reine water van pompstation Zwijndrecht waar met stam P17 een AOC-gehalte van $42 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l werd vastgesteld.

Opmerkelijk is, dat bij een tweetal pompstations, waarbij het gewonnen water geheel uit grondwater (met lage DOC) of uit zeer oud rivierwater bestond zeer lage AOC-gehaltenes werden waargenomen, namelijk respectievelijk 1.0 en $1.9 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l. Bij het grondwaterpompstation waar water met een relatief hoog DOC-gehalte werd gewonnen (4.3 mg/l) kwam het AOC-gehalte ($7.5 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l) overeen met waarden gemeten in oevergrondwater. Tussen lage AOC-gehalten en de groeisnelheid van de teststam Pseudomonas fluorescens blijkt een lineaire relatie te bestaan. Bij zeer lage AOC-gehalten is ook de groeisnelheid van de teststam zeer gering (Fig. 6.2).

De grote spreiding in verhouding tussen AOC en het gehalte aan organische koolstof (DOC) en ook tussen AOC en de extinctie van UV-licht (UVE) leidt tot de conclusie, dat de beide parameters voor het gehalte aan organische stof geen informatie geven over het gehalte aan gemakkelijk afbreekbare organische

koolstof in het water.

Met uitzondering van de situatie te Zwijndrecht heeft de waterbehandeling niet veel invloed op het AOC-gehalte van het water. Bij een viertal pompstations werd enige verlaging van het AOC-gehalte waargenomen; eveneens bij een viertal pompstations (exclusief Zwijndrecht) werd enige verhoging van het AOC-gehalte waargenomen. Factoren die hierbij een rol spelen zijn enerzijds het geringe effect van biologische filtratieprocessen op reeds lage AOC-gehalten, anderzijds is het mogelijk dat ten gevolge van omzettingen van methaan en ammonium in de filters een geringe hoeveelheid AOC wordt gevormd. Optimalisatie van de verwijdering van methaan door beluchting kan wellicht tot lagere AOC-gehalten leiden.



Figuur 6.2 - De relatie tussen de groeisnelheid van P.fluorescens stam P17 in (drinkwater bereid uit) oevergrondwater en het AOC-gehalte

In tabel 3 zijn de AOC-gehalten van het water in diverse stadia van de zuivering van pompstation Zwijndrecht weergegeven.

Tabel 3 - AOC-gehalten (μg acetaat-C eq./l) van het water in diverse stadia van de zuivering bij pompstation Zwijndrecht

Watertype	Organisme(n) voor AOC-bepaling	5-11-1982	8-11-1983
Ruw	stam P17	11	4
Na ozon	stam P17	-	37
Rein	stam P17	42	32
Rein	stam NOX	69	-
Rein	stam NOX na P17 *	28	-
Rein	stam P17 na NOX *	6	-
Rein	AOC P17 + AOC NOX	70	-
Rein	AOC NOX + AOC P17	75	-

* Stam NOX respectievelijk stam P17 werd geënt in de monsters, waarin stam P17 respectievelijk stam NOX het groeimaximum had bereikt.

Uit deze tabel blijkt dat ozonisatie in de betreffende situatie leidt tot een verhoging van het AOC-gehalte (stam P17) met enkele tientallen μg acetaat-C eq./l. Het AOC-gehalte bepaald met stam P17 in het water waarin stam NOX reeds het groeimaximum had bereikt was zeer gering (6 μg acetaat-C eq./l) in vergelijking met het AOC-gehalte bepaald met stam NOX (69 μg acetaat-C eq./l). Stam NOX is vrijwel uitsluitend in staat om carbonzuren (waaronder oxaalzuur) te benutten. Dit betekent dat het AOC-

gehalte van het geozoniseerde water voor meer dan 90 % uit carbonzuren bestaat.

Het AOC-gehalte gemeten met stam NOX in water, waarin stam Pl7 reeds het maximum had bereikt, kan als maat voor het maximale gehalte aan oxaalzuur worden aangehouden (Van der Kooij en Hijnen, 1984). Berekend kan worden dat het oxaalzuurgehalte in het geozoniseerde water maximaal 140 µg C per liter bedraagt. Het feit, dat ook het AOC-gehalte gemeten met stam Pl7 sterk toeneemt ten gevolge van ozonisatie duidt erop dat naast oxaalzuur ook enkele tientallen µg C/l van andere carbonzuren (waaronder mogelijk acetaat) worden gevormd.

Het hoge AOC-gehalte van het reine water van pompstation Zwijndrecht heeft in de praktijk een sterke nagroei van bacteriën in het distributiesysteem tot gevolg. Daar biologische filtratieprocessen tot een sterke reductie van het AOC-gehalte van geozoniseerd water leiden is het aan te bevelen een filtratiestap na de ozonisatie te plaatsen.

6.3.3 De invloed van het rivierwater op de samenstelling van het oevergrondwater

De samenstelling (aantallen bacteriën en AOC-gehalten) van het water in de rivieren Lek, Waal en Oude Rijn is slechts enkele malen onderzocht (tabel 6.4).

De mate van verontreiniging van de rivieren Rijn, Waal en Lek met bacteriën van fecale herkomst blijkt uit tabel 6.5 waarin meetgegevens van de RIWA zijn weergegeven.

Tabel 6.4 - Aantallen bacteriën en AOC-gehalten van rivierwater*

	Waal	Lek	Oude Rijn
Koloniegetal bij 22 °C op PCA (CFU/ml)	1.2x10 ⁴ ;6.3x10 ⁴	500;1.8x10 ⁴	1700; -**
Koloniegetal op LLA1.0 22 °C, 10d (CFU/ml)	3x10 ⁴ ;8x10 ⁴	25x10 ⁴ ;2.3x10 ⁵	1.2x10 ⁴ ;7x10 ⁴
AOC (µg acetaat-C eq./l)	126;103	76;73	108;209
Groeisnelheid stam P17(h ⁻¹)	0.106;0.175	0.106;0.187	0.181;0.162
DOC (mg/l)	3.4;3.8	3.5;4.0	5.9;30
AOC/DOC x 100 %	13.7;2.7	2.2;1.8	1.8;0.7
UVE bij 254 nm (m ⁻¹)	8.3;8.4	8.8;8.4	17.3; -
AOC/UVE (µgC.m/l)	15.2;12.3	8.6;8.7	6.2; -

* Monsterdata respectievelijk 30.6.83 en 7.2.84 voor de Waal; 30.6.83 en 31.1.84 voor de Lek en 6.7.83 en 24.1-84 voor de Oude Rijn

** -, Niet bepaald.

Tabel 6.5 - Verontreiniging van Rijn, Waal en Lek met bacteriën van fecale herkomst*

	Rijn (Lobith) 1983	Waal (Tiel) 1982	Lek (Bergambacht) 1982	1983
Bacteriën van de coligroep totaal (CFU/ml)	293	142	54	49
Bacteriën van de coligroep thermotolerant (CFU/ml)	70	34	19	5
Fecale streptococci (CFU/ml)	9	5	1	1

Mediaanwaarden, gerapporteerd door de RIWA (Meijers, 1984).

Vergelijking van de gegevens van het rivierwater met de gegevens van het ruwe oevergrondwater leidt tot de volgende conclusies. Bij de bodempassage van het rivierwater treedt een sterke reductie op van het aantal bacteriën van de coligroep (meer dan 4 log eenheden) en de fecale streptococci (ten minste circa 3 log eenheden). De aantallen van deze bacteriën in ruw oevergrondwater zijn niet bekend. Mogelijk zijn de reductiefactoren nog veel hoger dan aangegeven. De koloniegetallen bepaald bij 22 °C, op PCA respectievelijk op LLA1.0 van het rivierwater zijn eveneens circa 2 à 3 log eenheden hoger dan die van het ruwe grondwater. De koloniegetallen van het oevergrondwater worden hoogstwaarschijnlijk gevormd door aerobe bacteriën, die zich in de put en/of aanvoerleidingen kunnen handhaven of vermeerderen en niet door bacteriën afkomstig uit de rivier. Waarschijnlijk is daarom de reductie van de aantallen op deze wijze bepaalde bacteriën bij bodempassage, veel groter dan de genoemde 2 à 3 log eenheden. Ook hier geldt dus dat de reductiefactor niet is aan te geven. Het AOC-gehalte van het rivierwater vormt enkele procenten van het totale gehalte aan organische stof ($\text{AOC/DOC} \times 100 \% = 0.7\text{--}3.7 \%$) en is 10 à 20 maal hoger dan het AOC-gehalte van het oevergrondwater.

Voor wat betreft de herkomst van de verbindingen die bijdragen aan het AOC-gehalte van het oevergrondwater bestaan de volgende mogelijkheden:

- a. afkomstig uit de rivier als gevolg van onvolledige verwijdering;
- b. afbraakprodukten van organische stoffen afkomstig uit het rivierwater die bij bodempassage onvolledig worden omgezet;
- c. afkomstig uit de bodem;
- d. combinaties van a., b. en c.

Gezien het feit dat het om zeer gemakkelijk afbreekbare organische verbindingen gaat, lijkt mogelijkheid a. zeer onwaarschijnlijk. Duidelijk blijkt uit hoofdstuk 5, dat zelfs een deel van de organische microverontreinigingen wordt omgezet bij bodempassage.

Bij infiltratie van rivierwater treedt anaërobie op en wordt het aanwezige nitraat (16 à 17 mg/l; Meijers, 1984) door denitrificatie omgezet in stikstofgas. Met de hoeveelheden in het rivierwater aanwezige zuurstof en nitraat kan bij een zuurstofbehoefte van 3 mg per mg C (voor volledige oxidatie tot CO_2 en H_2O) en 4 mg nitraat per mg C (eveneens volledige oxidatie) in totaal circa 7 mg organische koolstof per liter worden omgezet. Dit is het dubbele van de hoeveelheid in het rivierwater aanwezige organische koolstof. Het optreden van anaërobie, denitrificatie en sulfaatreductie is dus grotendeels een gevolg van omzettingen van in de bodem aanwezige organische stof. De mate waarin genoemde processen optreden is afhankelijk van een aantal hydrologische en geologische (onder andere bodemsamenstelling) factoren. Hiervoor wordt verwezen naar Hoofdstukken 2 en 3.

Op grond van het bovenstaande kan worden geconcludeerd dat bij infiltratie van rivierwater naast organische stoffen ook van verbindingen (zuurstof, nitraat en sulfaat), die als electronenacceptor een rol spelen bij de biologische oxidatie van in de bodem aanwezige organische verbindingen worden aangevoerd. Onduidelijk is of en zo ja in welke fase de "bulk" van de in het rivierwater aanwezige organische stof bij bodempassage grotendeels is omgezet en in welke mate het gehalte aan organische stof in het oevergrondwater bestaat uit organisch materiaal dat afkomstig is uit de bodem.

Gezien de mate waarin organisch bodemmateriaal een rol speelt, is het waarschijnlijk dat het AOC-gehalte van het oevergrondwater grotendeels uit (afbraakprodukten van) organische verbindingen uit de bodem bestaat. Dit is met name het geval wanneer er sprake is van sulfaatreductie. Bekend is, dat hierbij verbindingen als acetaat kunnen vrijkomen. Mogelijk kunnen de in een aantal situaties waargenomen relatief hoge AOC/DOC-verhoudingen (0.4-0.7 %) van het oevergrondwater hierdoor worden verklaard. In situaties waarbij geen sprake is van oeverfiltratie is deze verhouding veel lager (0.08-0.17 %). Nader onderzoek naar de relatie tussen AOC-gehalte en het gehalte aan organische koolstof in oevergrondwater gewonnen uit putten op verschillende afstanden van de rivier, kan wellicht meer duidelijkheid verschaffen over de invloed van de infiltratie van het rivierwater op het AOC-gehalte van het oevergrondwater. Het is denkbaar dat dergelijke gegevens tevens inzicht geven in de processen die een rol spelen bij het optreden van verstopping van de waterwinputten in het rivierengebied.

6.4 Conclusies en aanbevelingen

6.4.1 Conclusies

- De bacteriologische hoedanigheid van het ruwe oevergrondwater blijkt in de praktijk zodanig, dat desinfectieprocessen niet behoeven te worden toegepast voor het verwijderen van bacteriën van fecale herkomst. Niettemin is onduidelijk in welke mate de in de rivier aanwezige bacteriën van fecale herkomst en humane "enteric" virussen tijdens bodempassage uit het geïnfiltreerde rivierwater worden verwijderd.

- De koloniegetallen van aerobe heterotrofe bacteriën in het drinkwater bereid uit oevergrondwater zijn vrijwel steeds laag, wanneer bij de zuivering wordt volstaan met beluchting en filtratie.
- Het AOC-gehalte van het oevergrondwater is meestal geringer dan $10 \mu\text{g}$ acetaat-C eq./l. Beluchting en filtratieprocessen blijken in de praktijk soms te leiden tot enige reductie, soms tot enige toename van dit gehalte.
- Toepassing van ozonisatie leidt tot een sterke verhoging van het AOC-gehalte; hierbij worden vooral carbonzuren, waaronder oxaalzuur gevormd.
- Er zijn enkele aanwijzingen dat het AOC-gehalte van het oevergrondwater bij infiltratie van rivierwater wordt verhoogd door versterkte sulfaat-reductie. Mogelijk is dit van belang voor de verklaring van het optreden van verstopping van winputten in het rivierengebied.

6.4.2 Aanbevelingen voor nader onderzoek

- Vaststellen van de invloed van infiltratie van rivierwater op de virologische en bacteriologische gesteldheid van oevergrondwater.
- Onderzoeken of het door ozonisatie verhoogde AOC-gehalte door een filtratiestap afdoende kan worden verlaagd.
- Vaststellen van de invloed van het rivierwater op het AOC-gehalte van het oevergrondwater door het uitvoeren van deze bepalingen in putten op verschillende afstanden van de rivier.
- Nagaan in hoeverre het AOC-gehalte van het drinkwater bereid uit oevergrondwater kan worden verlaagd door optimalisatie van de beluchting en filtratie.

6.5

Literatuur

1. Bouwer, E.J. and P.L. McCarty, 1983. Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbiol. 45: 1286-1294.
2. Engels, C. (1981). Eliminierung von Schadstoffen bei der Uferfiltration und der Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle. Vom Wasser 57: 147-155.
3. Frischherz, H. (1979). Probleme mit der Uferfiltratgewinnung von Wasserwerk Nussdorf. Österreichische Wasserwirtschaft 31: 43-55.
4. Van der Kooij, D., W.A.M. Hijnen, J.P. Oranje, 1981. Vermeerdering van bacteriën in drinkwater. H₂O, 14: 317-322.
5. Meijers, A.P. (1984). De samenstelling van het Rijnwater in 1982 en 1983. RIWA, Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven.
6. Hoekstra, A.C. (1985). Microbiologische aspecten van duininfiltratie. In KIWA-mededeling 81 (Stuyfzand, ed.).
7. Van der Kooij, D., A. Visser, W.A.M. Hijnen (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. J. Am. Water Works Assoc. 74: 540-545.
8. Van der Kooij, D. en W.A.M. Hijnen (1983). Verwijdering van organische stoffen door micro-organismen bij filtratieprocessen. H₂O 16: 306-311.

9. Van der Kooij, D. en W.A.M. Hijnen (1984). Mogelijkheden van AOC-bepalingen bij het vaststellen van de concentratie van gemakkelijk afbreekbare organische verbindingen in water. *H₂O* 17: 249-252.
10. Van Olphen, M. 1981. Virologisch onderzoek van drinkwater. KIWA-mededeling nr. 69.
11. Van Olphen, M. en E. van de Baan, 1984. Onderzoek naar de aanwezigheid van humane "enteric" virussen en virussen van colibacteriën (colifagen) in oppervlaktewater en naar het gedrag van beide bij de drinkwaterbereiding. *H₂O*, 17, 253-256.
12. Waterleidingbesluit, 1984. Besluit van 2 april 1984, houdende wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb. 1960, 345), Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 220, 1-36.

7 DE SMAAKBEPALING

J.T. Groennou

7.1 Inleiding

Smaak en reuk zijn belangrijke kwaliteitsparameters van drinkwater. De reden hiervan is dat de consument deze kwaliteitsaspecten zelf goed kan beoordelen bijvoorbeeld bij het drinken van thee en tijdens het douchen.

In het Waterleidingbesluit worden aan de reuk en de smaak van drinkwater gesteld. Deze komen erop neer dat het drinkwater wat reuk en smaak betreft aangenaam behoort te zijn. Op grond van tabel III kan gesteld worden dat een eventuele onaangename reuk en smaak geheel behoren te verdwijnen wanneer aan een monster water een gelijke hoeveelheid reuk-en smaakloos water wordt toegevoegd.

Uit onderzoek in Duitsland en in Nederland is gebleken dat water bereid uit oevergrondwater (in het algemeen) een minder aangename reuk en smaak heeft dan water bereid uit grondwater. Op grond van bovenstaande overwegingen is in het kader van het uitgebreide onderzoek naar de kwaliteit van het drinkwater bereid uit oevergrondwater tevens aandacht besteed aan de smaak.

7.2 Het smaakgetal en hoe dit te bepalen

Uit de resultaten uit het proefschrift van Zoeteman (Zoeteman, 1978) blijkt dat de smaak gevoeliger is dan de reuk. Op grond hiervan is besloten voor dit onderzoek alleen smaakbepalingen te doen.

Om een uitspraak over de smaak van het water te doen is het noodzakelijk over een goede meetmethode te beschikken. Belangrijke onderdelen hiervan zijn:

- een procedure waarmee we de smaak van het drinkwater kunnen bepalen;
- een getal waarmee we de smaak kunnen kwantificeren (smaakgetal);
- een model waarmee we de meetresultaten van smaakproeven kunnen beschrijven;
- een procedure waarmee we via het model het smaakgetal kunnen berekenen.

De gebruikte procedure voor het bepalen van de smaak van drinkwater gaat uit van opeenvolgende verdunningen. De verdunningen worden in de vorm van driehoektesten aan een groep proefpersonen (panel) voorgelegd. Dit wil zeggen dat ieder proefpersoon drie proefmonsters krijgt aangeboden. Twee ervan zijn afkomstig uit een verdunning van het monster met een referentiewater en een uit een referentiewater (of andersom). Het referentiewater dient volgens het Waterleidingbesluit smaakloos water te zijn. Ieder proefpersoon moet aangeven welke van de drie proefmonsters anders is.

De nauwkeurigheid waarmee de smaak van drinkwater wordt bepaald hangt af van de grootte van het panel en het aantal voorgelegde verdunningen. De verdunningen dienen in de buurt van het smaakgetal gekozen te worden (het liefst evenveel erboven als eronder).

Onder het smaakgetal van (drink)water zullen we verstaan die verdunning van het water die door 50 % van de mensen nog wordt waargenomen.

Het smaakgetal op deze manier gedefinieerd geeft aan hoeveel een drinkwatermonster verdund moet worden opdat het, gemiddeld genomen, niet anders

smaakt dan het referentiewater. In het Waterleidingbesluit, zie inleiding, wordt gesteld dat een smaakgetal van 2, dat wil zeggen verdund met een gelijke hoeveelheid smaakloos water, voldoende is. Uit het feit dat het te onderzoeken monster vergeleken wordt met een referentiewater volgt dat het referentiewater van essentieel belang is voor het bepalen van het smaakgetal.

7.3 Enkele aspecten van de uitvoering van smaakbepaling

Voor wat de praktische uitvoering van de smaakbepaling betreft is het van groot belang dat aan een aantal zaken zoals motivatie, proeflokaal, proefmonsters en reagentia speciale aandacht wordt geschonken.

Motivatie

Het panel voor de smaakbepaling is op vrijwillige basis geselecteerd uit KIWA-medewerkers. Om de medewerkers zoveel mogelijk te motiveren is, voordat met de selectie werd begonnen, een uiteenzetting gegeven van de te volgen procedure en het doel van de smaakbepaling.

Proefruimte

Alle smaakbepalingen zijn steeds in dezelfde ruimte gedaan om te voorkomen dat smaak-verschillen veroorzaakt worden door verschillen tussen lokalen. Tevens zijn de smaakbepalingen 's morgens gedaan zodat er zo min mogelijk ongewenste geuren (zoals rookgeuren) aanwezig waren. Tijdens het uitvoeren van de smaakproeven was het alleen de proefpersoon toegestaan om in het lokaal te komen om zodoende de concentratie optimaal te houden.

Proefpersonen

Aan de proefpersonen is gevraagd een aantal regels in acht te nemen om de smaakproeven zo goed mogelijk te kunnen uitvoeren. Aangezien de smaak sterk verband houdt met de reuk is aan de proefpersonen verzocht op de dag van de proef geen geurstoffen te gebruiken en gedurende 30 minuten voordat de proef begint niet te roken, eten en koffie of thee drinken.

Proefmonsters

Om beïnvloeding te voorkomen door een eventuele afwijkende kleur van de monsters zijn donker getinte glazen gebruikt. Tevens zijn de flesjes gespoeld, in plaats van met zeep gewassen, om te voorkomen dat ongewenste smaakstoffen werden geïntroduceerd. De presentatie van de proefmonsters binnen een driehoekstest is willekeurig gedaan om te voorkomen dat de proefpersonen een vast patroon zouden herkennen (bijvoorbeeld omdat het "ander" proefmonster altijd in het midden staat).

Reagentia

Leidingwater, afkomstig van de tapkraan, is steeds als referentiewater en als verdunningswater gebruikt. Dit houdt in dat de proefmonsters in alle gevallen vergeleken zijn met water dat door de panelleden dagelijks gedronken wordt. In het begin zijn smaakbepalingen gedaan waarbij leidingwater dat over actieve kool is gegaan als referentiewater is gebruikt. Daar de meeste panelleden dit referentiewater direct "herkennen" is overgegaan op het plaatselijk aanwezige drinkwater als referentiewater.

Uitgangspunt hierbij is geweest dat het drinkwater van Nieuwegein als reuk- en smaakloos beschouwd mag worden.

Werkwijze

Bij de driehoekstest moet ieder proefpersoon aangeven welk van de drie aangeboden proefmonsters anders is. Dit aangeven welke van de drie proefmonsters anders is zegt niets over de kwaliteit ervan. Het is in de praktijk mogelijk dat gezuiverd water een zodanige smaakverandering ondergaat dat dit in de driehoekstest wordt waargenomen.

Het gevolg kan dan zijn dat de zuivering het smaakgetal verhoogd terwijl de smaak wel verbeterd is. De methode constateert in feite of het water anders smaakt dan het referentiewater (dus verschillen en niet of het beter of slechter smaakt).

7.4

Berekenen van het smaakgetal

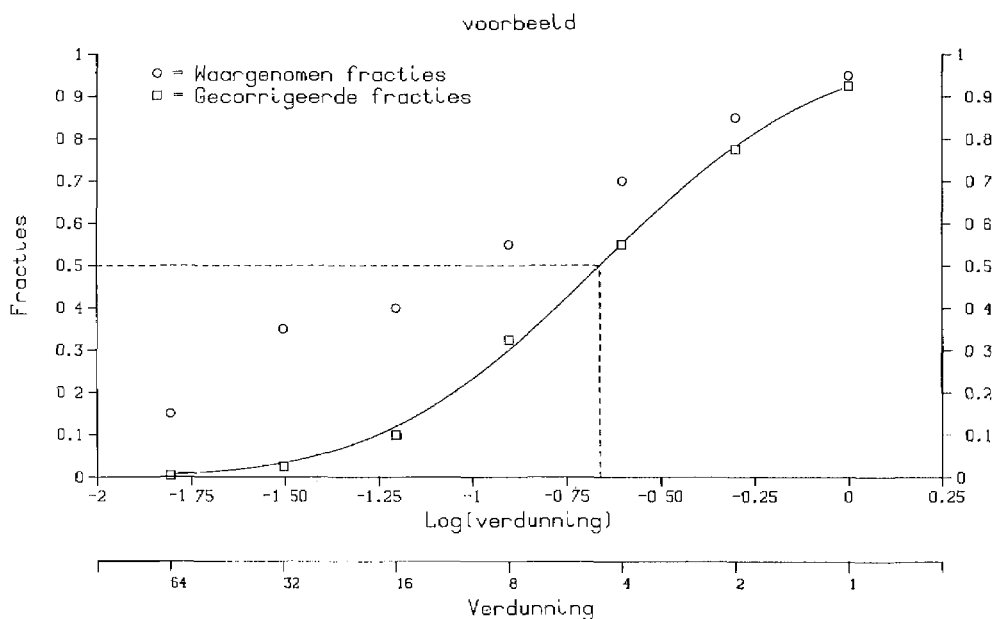
Om het smaakgetal uit de resultaten van de driehoekstesten te kunnen berekenen wordt gebruik gemaakt van een (statistisch) model. Zo een model geeft het verband weer tussen de fractie juiste antwoorden bij de driehoekstesten en de verdunning. Uit dat verband kan vervolgens gehaald worden bij welke verdunning de fractie juiste antwoorden 0,50 is.

Een veel gebruikt model bij het verwerken van smaakproeven, en ook voor het analyseren van dosis-respons experimenten, is het zogenaamde probit-model. Uitgangspunt hierbij is dat de logaritme (log) van de verdunning normaal verdeeld is. De S-kromme die ontstaat als de fractie juiste antwoorden tegen de log (verdunning) wordt uitgezet is dan bij benadering te beschouwen als de cumulatieve verdeling van een normale verdeling.

De proefpersonen moeten bij het doen van de driehoekstest steeds aangeven welk proefmonster anders is. Doordat ze gedwongen worden om een keuze te ma-

ken zullen een aantal antwoorden "per ongeluk" juist zijn. Dit houdt in dat de fractie juiste antwoorden over het geheel genomen te hoog zal zijn. Bij de door ons uitgevoerde verwerking van de resultaten is voor het "per ongeluk" goed antwoorden gecorrigeerd (Bock and Jones, 1968).

Figuur 1 geeft een voorbeeld waarbij de fracties juiste antwoorden, en de gecorrigeerde fracties juiste antwoorden, tegen de log(verdunningen) en de verdunning zijn uitgezet.



Figuur 1 - Verband tussen (gecorrigeerde) fractie juiste antwoorden en log(verdunning)

De transformatie van de fractie juiste antwoorden naar een normaal verdeelde grootte wordt een probit genoemd. Het verband tussen de probits en de log(verdunning) mogen we lineair veronderstellen en schrijven als:

$$Z_i = a + b * X_i + e_i$$

De betekenis van de verschillende symbolen waarbij de index i het nummer van de verdunning aangeeft, is:

- Z_i , de probit (transformatie van de fractie juiste antwoorden)
- X_i , de logaritme van de verdunning
- e_i , de fout in het model
- a en b , de parameters van het model.

Met behulp van de waarnemingen (Z_i, X_i) is het mogelijk de parameters a en b te schatten. Dit gebeurt met behulp van gewogen lineaire regressie; de schattingen worden gegeven door $\hat{a}$ en $\hat{b}$. Het model waaruit het smaakgetal berekend moet worden wordt dan:

$$Z = \hat{a} + \hat{b} * X$$

De $\log(\text{verdunning})$ waarbij 50 % van de panelleden een juist antwoord geeft wordt gevonden door in bovenstaande formule voor Z de waarde nul in te vullen (dit is het 50 % punt van een standaard normale verdeling). Voor die $\log(\text{verdunning})$ vinden we daarom:

$$X = - \frac{\hat{a}}{\hat{b}}$$

Voor de verdunning wordt dit: $10^{-\hat{a}/\hat{b}}$

De verdunning en de $\log(\text{verdunning})$ zoals hierboven berekend zijn geschatte waarden die met een fout behept zijn. Dit houdt dan ook in dat het smaakgetal zoals we die berekenen een "puntschatter" is en dat we hiervoor ook een betrouwbaarheidsinterval kunnen opgeven.

7.5 Selectie van het panel

De proefpersonen voor het panel zijn geselecteerd uit de medewerkers van de Hoofdafdeling Speurwerk (HAS) van het KIWA.

Voor de selectie van het panel zijn proefmonsters gemaakt uitgaande van de stof isoborneol. Gezien het grote aantal aanmeldingen is de selectie in twee fasen uitgevoerd.

De eerste fase had tot doel de betere van de slechtere proevers te scheiden. Voor deze selectie is gebruik gemaakt van paarsgewijze vergelijkingen. Iedere kandidaat kreeg tien paar monsters: één blanco en één met een concentratie isoborneol gelijk aan de uit de literatuur bekende smaakdrempel. De selectie is gedaan door de volgende toets uit te voeren:

Basis veronderstelling : zuiver raden ofwel
 $p = 1/2$

Alternatieve veronderstelling: echt iets proeven
ofwel $p > 1/2$

Die kandidaten zijn voor de tweede fase geselecteerd die een zodanige fractie goede antwoorden hadden dat met een zekere betrouwbaarheid verondersteld mocht worden dat ze een echt onderscheid konden maken.

In de tweede fase is van de overgebleven kandidaten een smaakcurve bepaald. Hieruit is voor iedere kandidaat een smaakgetal bepaald. Omdat de overgebleven kandidaten in de eerste fase goed voldaan hadden is in de tweede fase met slechts 4 concentraties gewerkt. Deze zijn zodanig gekozen dat ze symmetrisch om de uit de literatuur bekende smaak-

drempel lagen.

De kandidaten zijn vervolgens gerangschikt naar oplopende smaakgetal berekend op de eerder aangegeven wijze. Voor het panel zijn de dertien best scorende kandidaten gekozen. De eerste tien vormen in principe het panel, de overige zijn reserve en vallen in als een van de anderen verhinderd is.

Het op deze wijze geselecteerde panel is zeer gevoelig en redelijk homogeen. Het is om deze reden dat zonder veel bezwaar het panel tot 10 proefpersonen beperkt kan worden.

7.6

Resultaten van de smaakbepalingen

De smaakbepalingen bij de verschillende bedrijven is voornamelijk gebaseerd op het reine water. Omdat de procedure om de smaakgetallen te doen nog niet klaar was toen het onderzoek begon zijn de smaakbepalingen niet altijd aan hetzelfde (of vergelijkbaar) monster gedaan als de andere bepalingen (chemische, bacteriologische enz.).

Bij het zoeken naar verbanden tussen het smaakgetal en andere parameters zijn wel steeds metingen aan monsters die in hetzelfde seizoen zijn gedaan met elkaar vergeleken.

De smaakgetallen berekend aan monsters genomen bij de verschillende locaties zijn in tabel 1 weergegeven. De volgorde (van boven naar beneden) komt overeen met de afstand tot de rivier zoals die in hoofdstuk 2 is aangegeven.

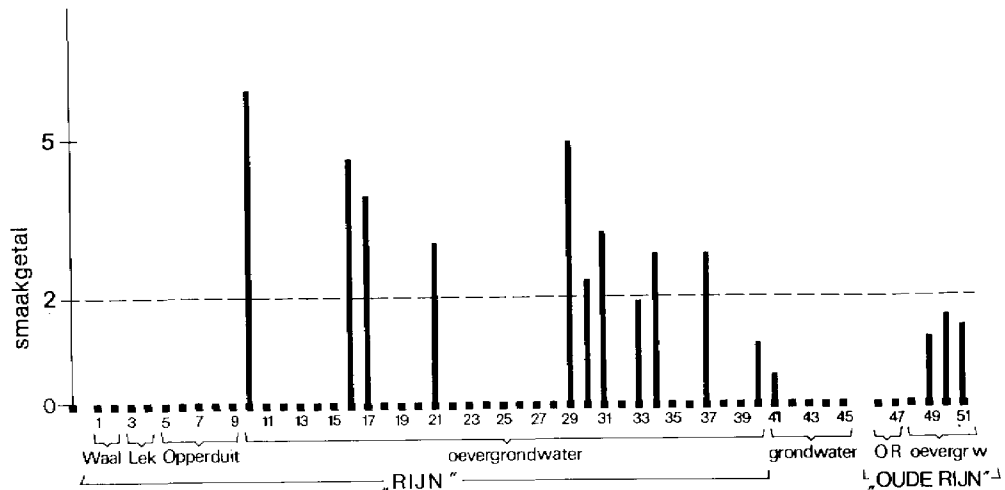
Tabel 1 - Smaakgetal en 95 % betrouwbaarheidsinterval van het smaakgetal voor de onderzochte locaties

Locatie	Smaak- getal	95 % betrouwbaar- heidsinterval
Woerden	1.4	[1.1, 3.7]
Hazerswoude	1.6	[1.2, 3.6]
Alphen a/d Rijn	1.2	[0.0, 3.6]
Dordrecht	0.5	*
Lexmond	1.1	*
Tiel	2.8	[0.7, 6.2]
Nieuw Lekkerland	2.8	[0.8, 6.3]
Zwolle	1.9	[0.7, 3.6]
Rodenhuis	3.2	[1.6, 6.1]
Lekkerkerk	2.3	[0.8, 4.6]
Bergambacht	4.9	[3.1, 9.4]
Hardinxveld (ruw)	10.6	*
Hardinxveld (snelfiltraat)	3.0	[1.8, 6.2]
Hardinxveld (actieve kool)	3.2	[1.3, 6.8]
Schoonhoven	3.9	[2.6, 7.5]
Hendrik-Ido-Ambacht	4.6	[3.0, 8.8]
Zwijndrecht	**	*
Remmerden	5.9	[1.8, 21.6]

* (oneindig) groot betrouwbaarheidsinterval

** het smaakgetal kon niet worden berekend op basis van de verkregen resultaten

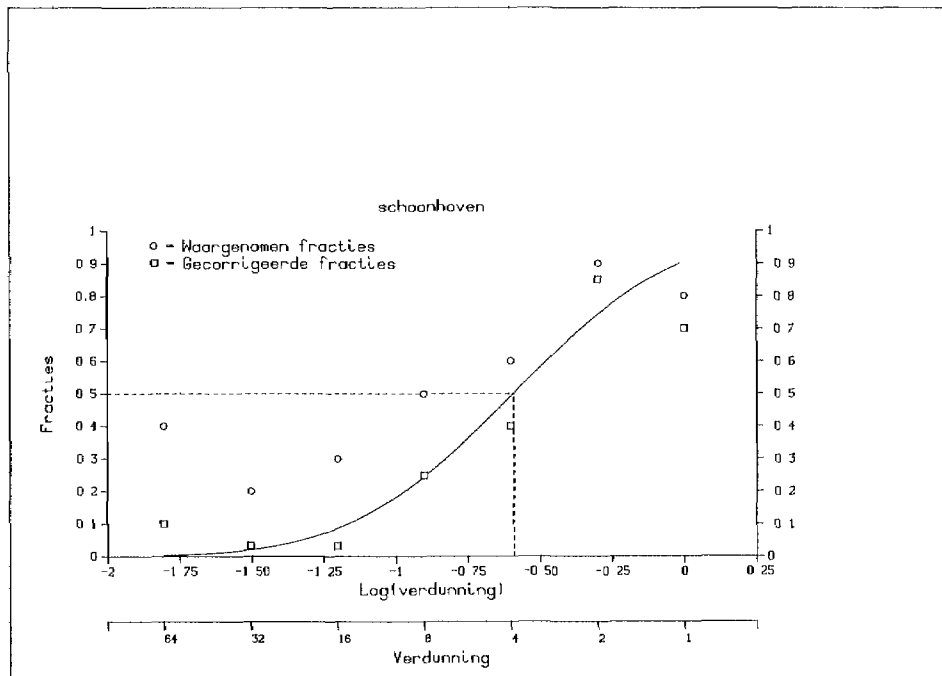
In figuur 2 zijn de resultaten van de smaakbepalingen grafisch weergegeven waarbij de rangschikking betrekking heeft op toenemende afstand tot de rivier. De stippellijn bij smaakgetal 2 heeft betrekking op de in het Waterleidingbesluit aangegeven grenswaarde (zie 7.1).



Figuur 2 - Smaakgetal van de pompstations gerelateerd aan de afstand tot de rivier

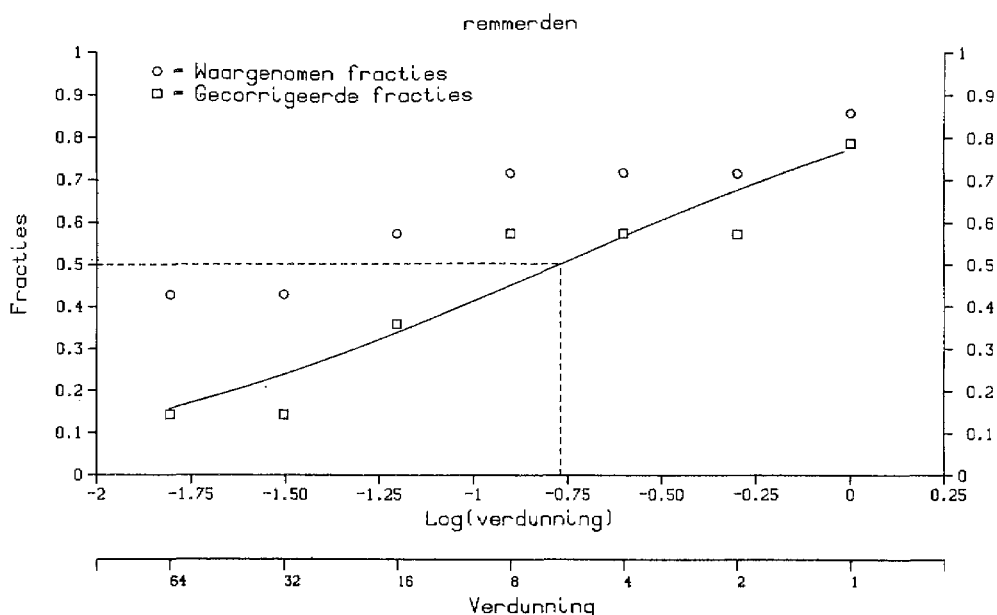
Aan de hand van tabel 1 valt op dat het smaakgetal van Bergambacht hoger is dan die van andere pompstations die een vergelijkbare afstand tot de rivier hebben. Voor wat Zwolle betreft valt het tegenovergestelde op. Het smaakgetal hier is lager dan van pompstations met een vergelijkbare afstand tot de rivier. Tevens valt op dat het smaakgetal van Hardinxveld - nadat het door actieve kool is gegaan - nauwelijks verbeterd is. De reden hiervan kan liggen in het feit dat actieve kool de smaak wel verbeterd maar tevens smaak toevoegd en wel zodanig dat het geheel gelijk blijft.

In figuur 3 is voor het reine water van pompstation Schoonhoven weergegeven hoe het verband is tussen de $\log(\text{verdunning})$ en de fractie juiste antwoorden. Aan de hand van deze figuur kan gesteld worden dat het ideale verband zoals in figuur 1 is weergegeven vrij goed wordt benaderd.



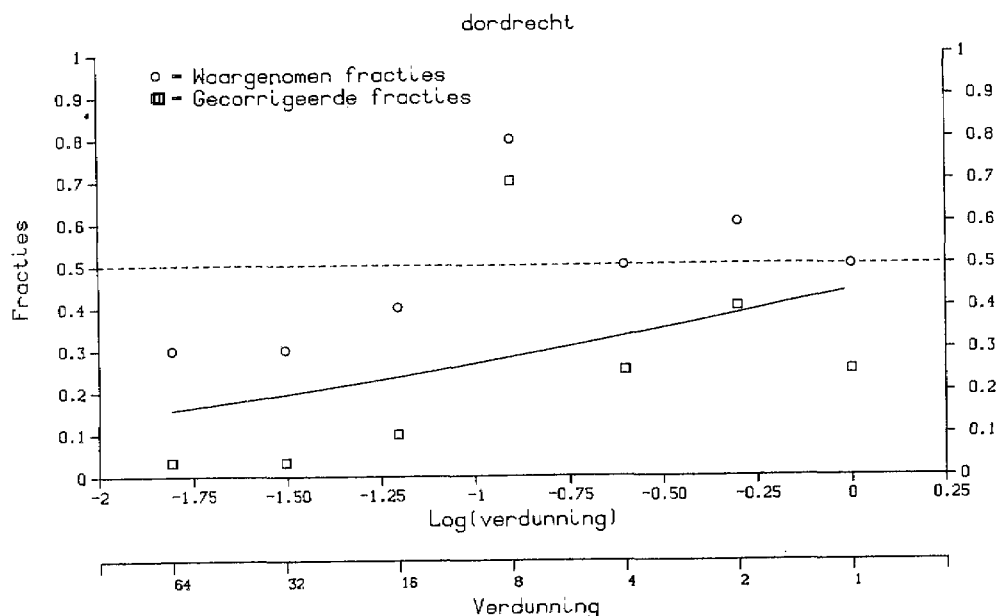
Figuur 3 - Verband tussen log(verdunning) en fractie juiste antwoorden zoals die gevonden wordt voor het reine water van pompstation Schoonhoven

Figuur 4 laat zien dat het verband tussen de log(verdunning) en de fractie juiste antwoorden verre van ideaal is. Er is hier geen duidelijke S-kromme aanwezig. Het betrouwbaarheidsinterval is in dit geval dan ook erg groot. Een reden waarom de bepaling van het smaakgetal in dit geval minder goed verliep komt omdat voor het panel slechts 7 proefpersonen beschikbaar waren. Kleine afwijkingen in de waarneming hebben in zo'n geval relatief grote consequenties.



Figuur 4 - Verband tussen de log(verdunning) en de fractie juiste antwoorden zoals die gevonden zijn voor Remmerden

In het geval van Dordrecht was het niet mogelijk om het betrouwbaarheidsinterval van het smaakgetal te bepalen. Een van de redenen hiervoor is dat de (gecorrigeerde) hoogste fractie juiste antwoorden midden in het gebied ligt en de overige (gecorrigeerde) fractie juiste antwoorden beneden de 0.50 liggen. In figuur 5 wordt dit grafisch weergegeven. Het smaakgetal dat nu bepaald is ligt beneden de 1 hetgeen wil zeggen dat het monster geconcentreerd zou moeten worden om het smaakgetal goed te kunnen bepalen.



Figuur 5 - Verband tussen de $\log(\text{verdunning})$ en de fractie juiste antwoorden zoals die gevonden zijn voor Dordrecht

7.7 Verband tussen het smaakgetal en andere kwaliteitsparameters

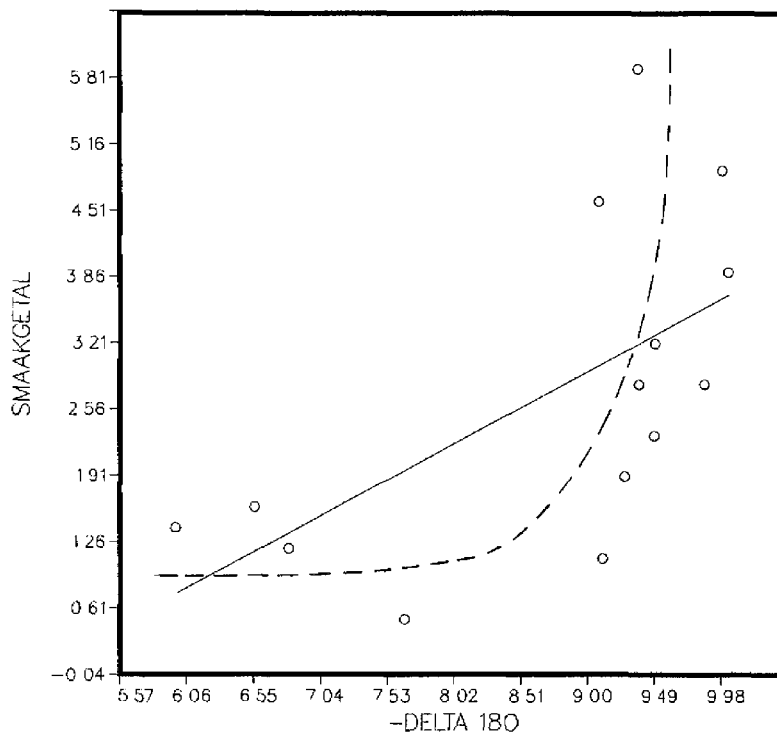
Het smaakgetal is een van de vele kwaliteitsparameters die in dit onderzoek zijn bepaald. Bij het natrekken van mogelijke relaties met andere parameters is, gezien het groot aantal kwaliteitsparameters, alleen gekeken naar lineaire verbanden. Dit onderzoek is gebaseerd op correlatiecoëfficiënten boven een bepaalde waarde. Deze waarde hangt af van het aantal meetpunten en de vooraf gekozen betrouwbaarheid. Als er tussen twee parameters geen (significante) correlatie bestond dan is verder onderzoek achterwege gelaten.

Uit het onderzoek naar verbanden tussen het smaakgetal en andere parameters is gebleken dat dit vooral het geval was met hydrologische parameters.

Figuur 6 laat het verband zien tussen het smaakgetal en $-\delta^{18}\text{O}$. Deze laatste parameter is een maat voor het percentage oevergrondwater in het opgepompte water. Uit figuur 6 valt duidelijk op dat er twee clusters van punten zijn. Eén met een waarde van $-\delta^{18}\text{O}$ tussen 6 en 8 en de ander met een waarde van $-\delta^{18}\text{O}$ tussen 9 en 11. Als alléén naar de punten wordt gekeken dan blijkt dat:

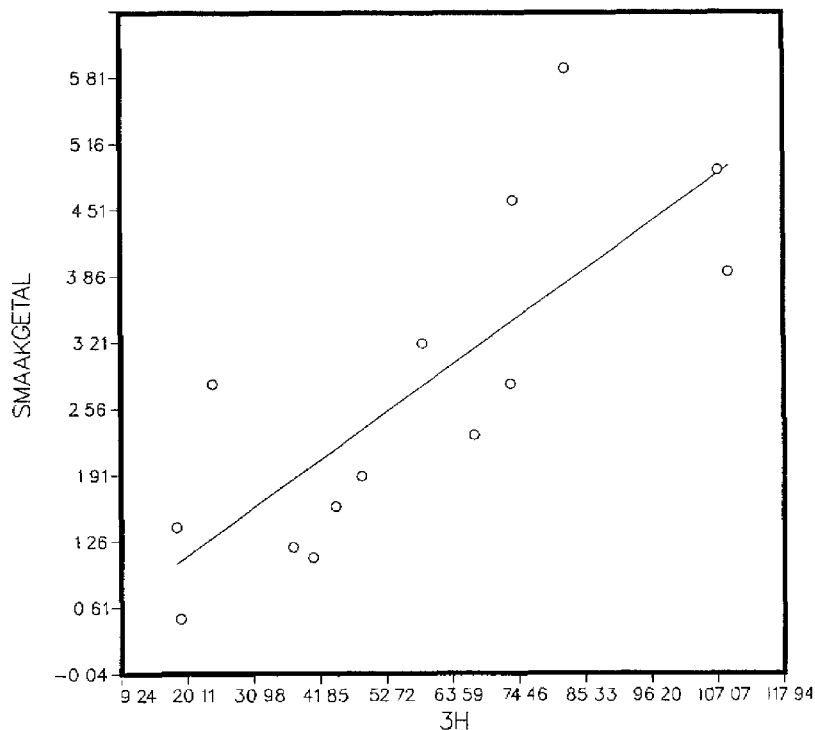
- het smaakgetal laag is voor $-\delta^{18}\text{O}$ waarden tot bijvoorbeeld 9;
- het smaakgetal zeer sterk toeneemt (tot ver over de 5) als $-\delta^{18}\text{O}$ maar iets toeneemt.

Zo'n verband, zie gestippelde lijn, houdt in dat als $-\delta^{18}\text{O}$ een bepaalde drempelwaarde overschrijdt het smaakgetal zeer sterk toeneemt.



Figuur 6 - Verband tussen het smaakgetal en $-\delta^{18}\text{O}$

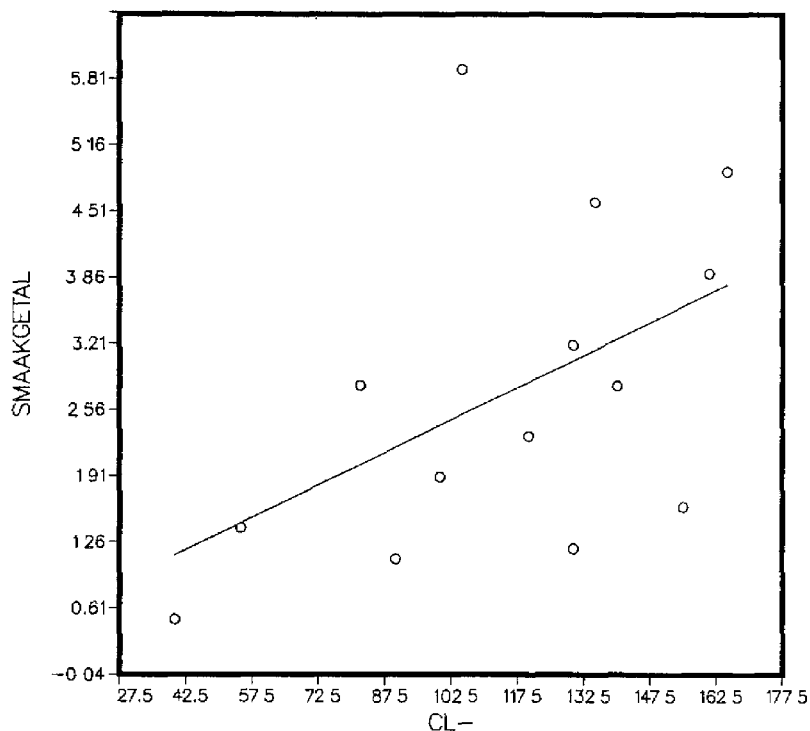
Het tritiumgehalte is een maat voor het aandeel recent geïnfiltreerd rivierwater in oevergrondwater. Het geeft aan in hoeverre het geïnfiltreerd oevergrondwater van recente datum is. Als het tritiumgehalte hoog is houdt dat dikwijls in dat de afstand tot de oever klein is aangezien het water jong is. Een laag tritiumgehalte daarentegen geeft aan dat de afstand tot de oever groot is of dat het water uit een diep pakket wordt onttrokken. Figuur 7 laat zien dat de verdeling van de resultaten van zowel smaak als tritium over het meetgebied goed is. Dit resultaat bevestigt tevens het vermoeden dat de smaak van water verkregen uit oevergrondwater wordt beïnvloed door de "leeftijd" van het aandeel geïnfiltreerd rivierwater.



Figuur 7 - Verband tussen het smaakgetal en het tritiumgehalte

Naast het goede verband met tritiumgehalte is ook een goed verband gevonden met de fractie jong geïnfiltreerd water. Dit is echter niet zo vreemd omdat het tritiumgehalte een mate is voor hoe jong het water is en derhalve sterk gerelateerd is aan de fractie jong geïnfiltreerd water.

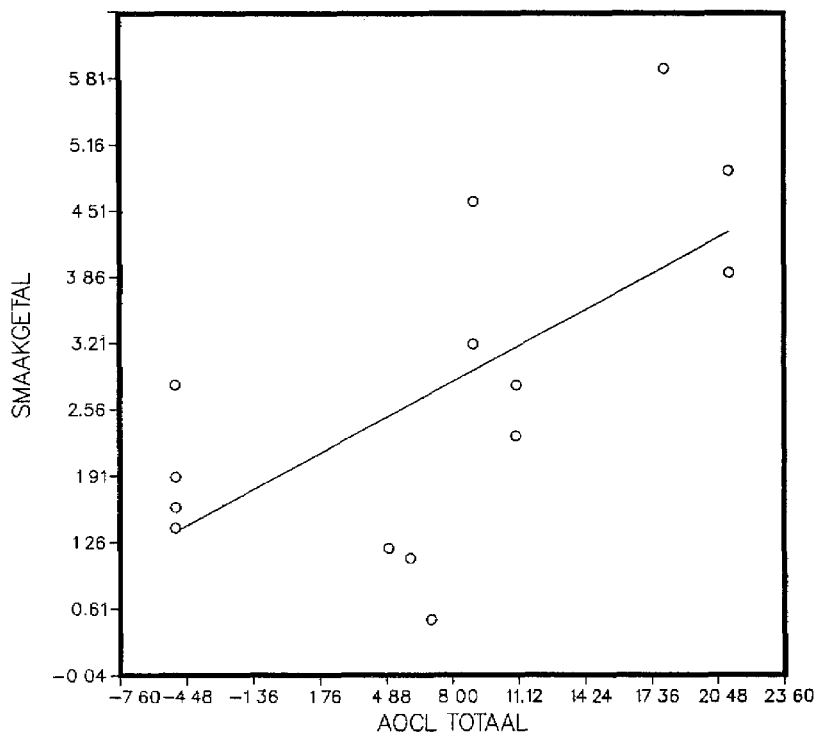
Ook met het chloridegehalte vertoont het smaakgetal een verband (zie figuur 8). Omdat het chloridegehalte van rivierwater de laatste eeuw sterk is toegenomen geeft ook dit min of meer het verband weer met de ouderdom van het water. Op grond van de punten alleen lijkt dit verband op die tussen het smaakgetal en $-\delta^{18}\text{O}$ al is die hier minder uitgesproken.



Figuur 8 - Verband tussen het smaakgetal en het chloridegehalte

Naast deze verbanden tussen het smaakgetal en enkele hydrologische parameters zijn er ook verbanden gevonden met twee chemische parameters.

Een van de chemische parameters waarmee het smaakgetal een verband vertoont is het AOCl-gehalte (zie figuur 9). Gezien de verdeling van het AOCl-gehalte - er zijn duidelijk drie clusters waarvan de ene aangeeft dat er niets gevonden is - is het moeilijk hieruit goed onderbouwde conclusies te trekken.

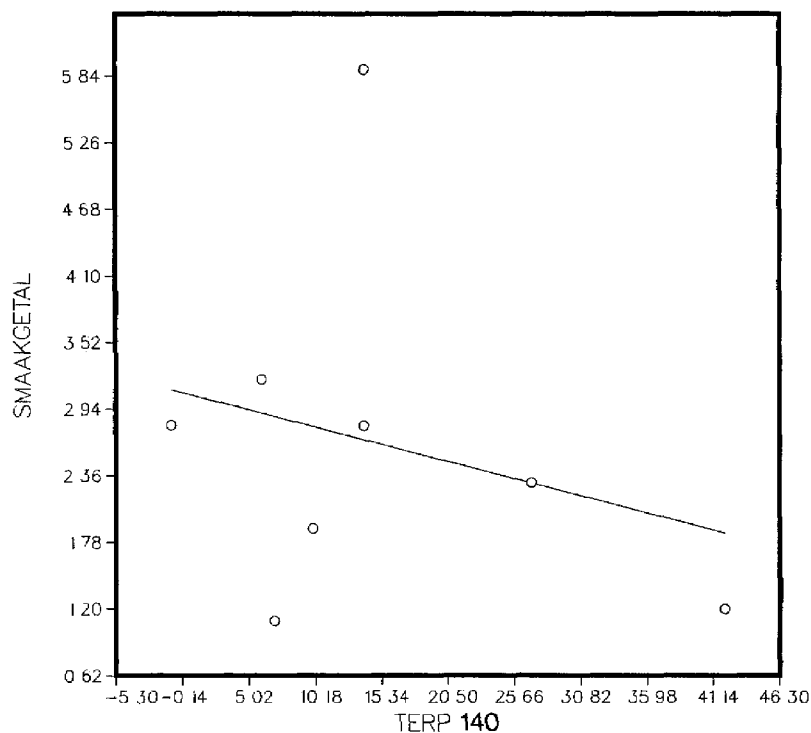


Figuur 9 - Verband tussen het smaakgetal en het AOCl-gehalte

Ook blijkt er een verband te zijn tussen het smaakgetal en het EOS-gehalte. Gezien het geringe aantal punten waarvoor een daadwerkelijke EOS-gehalte gevonden is kan dit beter buiten beschouwing worden gelaten.

In hoofdstuk 3 is aangegeven dat een aantal chemische parameters als typische "smaakmakers" beschouwd mogen worden. Uit dit onderzoek is echter niet gebleken dat er een verband bestaat tussen deze parameters en het smaakgetal.

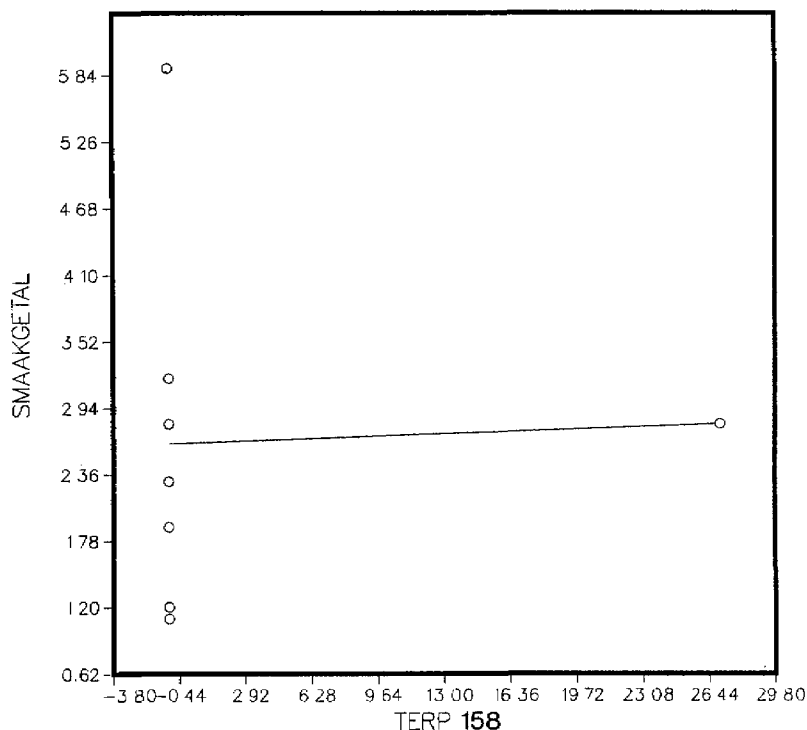
Uit figuur 10 blijkt dat er, op grond van dit onderzoek, niet zonder meer gesteld kan worden dat er een verband is tussen het smaakgetal en de concentratie terpenoïden (mw 140). Ook al wordt het meetpunt Remmerden (met smaakgetal 5.9) weggelaten dan is er nog geen aantoonbaar verband.



Figuur 10 - Verband tussen het smaakgetal en de concentratie terpenoïden (mw 140)

Figuur 11 laat zien hoe de relatie is tussen smaakgetal en terpenoïden (mw 158).

Uit deze figuur blijkt duidelijk dat het niet mogelijk is om naar een mogelijk verband te zoeken. In de watermonsters die voor dit onderzoek zijn geanalyseerd is de stof terpenoïden (mw 158) maar een keer waargenomen.



Figuur 11 - Verband tussen het smaakgetal en de concentratie terpenoïden (mw 158)

Ook voor wat de andere in hoofdstuk 3 genoemde parameters betreft is geen verband gevonden met het smaakgetal. Dat deze verbanden in dit onderzoek niet worden gevonden is niet zo verwonderlijk gezien het primaire doel van dit onderzoek inventarisatie was en niet het zoeken naar verbanden. Tevens speelt hierbij een rol dat in vele gevallen een te gering aantal beschikbare meetpuntenparen aanwezig zijn.

7.8 Conclusies en aanbevelingen

Het drinkwater bereid uit oevergrondwater vertoont op een aantal plaatsen een karakteristieke smaak.

Op grond van de resultaten blijkt dat het smaakgetal bepaald volgens de methode zoals die hier beschreven is:

- goede samenhang vertoont met hydrologische parameters die iets over de leeftijd en de fractie oevergrondwater zeggen;
- geen uitgesproken samenhang vertoont met chemische parameters;
- geen samenhang vertoont met parameters die als smaakmakers aangemerkt kunnen worden.

Als de hierboven beschreven smaakbepaling ook in de toekomst gebruikt gaat worden dan verdient het aanbeveling nader onderzoek te doen naar het gebruikte referentiewater. Ook is het aan te bevelen het smaakpanel regelmatig te controleren op de wijze waarop het functioneert. Dit kan gebeuren door het panel om de twee à drie maanden het smaakgetal te laten bepalen van een bekende stof (bijvoorbeeld isoborneol).

Om een mogelijk verband aan te tonen met de smaakmakers verdient het aanbeveling een onderzoek te doen die speciaal hiervoor wordt opgezet. Te denken valt aan het maken van monsters, waarbij concentraties van smaakmakers worden aangeboden, en waaraan smaakbepalingen worden verricht.

7.9 Literatuur

Bock, R.D. & L. v. Jones, 1968. The measurement and prediction of judgement and choice.

Zoeteman, B.C.J. (1978). Sensory assessment and chemical composition of drinking water. Dissertatie, Van der Gang B.V., 's-Gravenhage.

8 MUTAGENITEIT

M.A. van der Gaag, J.P. Oranje en M.E.F. Bolman

8.1 Inleiding

Met de Amestest kunnen stoffen worden opgespoord die in staat zijn om het erfelijk materiaal van bacteriën te beschadigen (mutatie). De betekenis van zulk een mutageen effect voor de mens is nog niet bekend, maar de Amestest biedt wel mogelijkheden om op dit punt watertypes met elkaar te vergelijken (Van der Gaag, 1985). Door de keuze van een geïntegreerde monsterisolatie- en opwerkingsmethode is het eveneens mogelijk om de resultaten van de Amestest te relateren aan chemische parameters (Noordsij et al., 1983 en 1984).

Het onderzoek heeft zich tot nu toe vooral geconcentreerd op de verontreiniging van oppervlaktewater met mutagene verbindingen (zie onder meer van Kreijl et al., 1980; Van Hoof en Verheijden, 1981; Van der Gaag et al., 1982a en b). Grondwater en oevergrondwater werden slechts betrokken bij oriënterend onderzoek (Kool, 1983). Hierbij is naar voren gekomen dat mutagene activiteit aanwezig was in een aantal (oever)grondwatertypes. In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van de Amestesten die zijn uitgevoerd in het kader van het multidisciplinair onderzoek naar de kwaliteitsaspecten van drinkwater bereid uit Rijnsoevergrondwater.

8.2 Opzet van het onderzoek

8.2.1 Bemonstering

De hydrologische situaties van de pompstations die

in dit onderzoek zijn betrokken werden beschreven in hoofdstuk 2 van deze mededeling.

De Amestesten zijn uitgevoerd in de XAD-monsters die ook zijn gebruikt voor het GC/MS-onderzoek en voor de metingen van somparameters. Gegeven over monstername-omstandigheden zijn opgenomen in bijlage 1.

8.2.2 Isolatie- en opwerkingsprocedure

De monsters zijn geïsoleerd volgens de XAD-isolatie- en opwerkingsprocedure die werd ontwikkeld bij het KIWA (Noordsij et al., 1983 en 1984, en hoofdstuk 5 van deze mededeling). Organische stoffen uit monsters van 300 liter water worden geadsorbeerd aan twee kolommen met elk 300 ml XAD-4 hars achtereenvolgens bij de bestaande pH en bij pH 2. De monsters worden geconcentreerd tot 7,5 ml in ethanol, een uiteindelijke concentratiefactor van 40.000 maal. De organische stoffen uit een liter in elke fractie zijn dan opgenomen in 25 µl ethanol.

8.2.3 Amestest

Het mutagene effect van de monsters is onderzocht in de Amestest (Maron and Ames, 1983; Van der Gaag en Oranje, 1984), met behulp van de stammen TA 98 en TA 100. Deze stammen zijn zeer gevoelig gemaakt voor mutagene stoffen, en kunnen het aminozuur histidine, een onmisbare bouwsteen voor eiwitten zelf niet synthetiseren. In de test worden ruim 100 miljoen bacteriën, samen met de te onderzoeken concentraten geënt op een voedingsbodem waarin histidine nagenoeg ontbreekt. Alleen de cellen die als gevolg van een mutatie wel histidine kunnen synthetiseren, zullen gaan groeien, en na twee tot drie

dagen als kolonie zichtbaar worden op de voedingsbodem. Het aantal van deze, zogenaamde revertantkolonies is een maat voor de mutageniteit van het onderzochte monster. Ook zonder toevoeging van een mutagene stof, zullen in de test een aantal revertanten ontstaan. Het aantal van deze spontane revertanten is specifiek voor elke stam. Bij TA 98 varieert dit tussen ongeveer 20 en 45 revertanten per plaat en bij TA 100 tussen ongeveer 100 en 180. De stofwisseling van bacteriën verschilt van die van zoogdieren. Om een deel van de mogelijke invloed van zoogdierenstofwisseling op de onderzochte monsters na te bootsen in de Amestest wordt deze ook uitgevoerd met toevoeging van een leverenzymenpreparaat, de S9-mix aan de voedingsbodem.

Met beide stammen is de test zowel zonder als met S9-mix uitgevoerd. Van elke fractie is een concentratiereeks van 20 µl naar 120 µl onderzocht, in oplopende stappen van 20 µl. Deze concentraties komen overeen met een oplopende reeks van 0,8 tot 4,8 liter equivalenten. Een monster wordt als mutageen beschouwd voor stam TA 98 indien het aantal revertanten toeneemt bij oplopende concentraties van het monster, en als deze toename hoger is dan 40 revertanten ten opzichte van de spontane revertanten (Van der Gaag en Oranje, 1984). Bij stam TA 100 wordt een monster pas als mutageen gekenmerkt, als deze toename ten minste 90 tot 100 revertanten bedraagt.

8.3 Resultaten

8.3.1 Mutagene activiteit van rivierwater

Alle onderzochte oevergrondwaterpompstations liggen

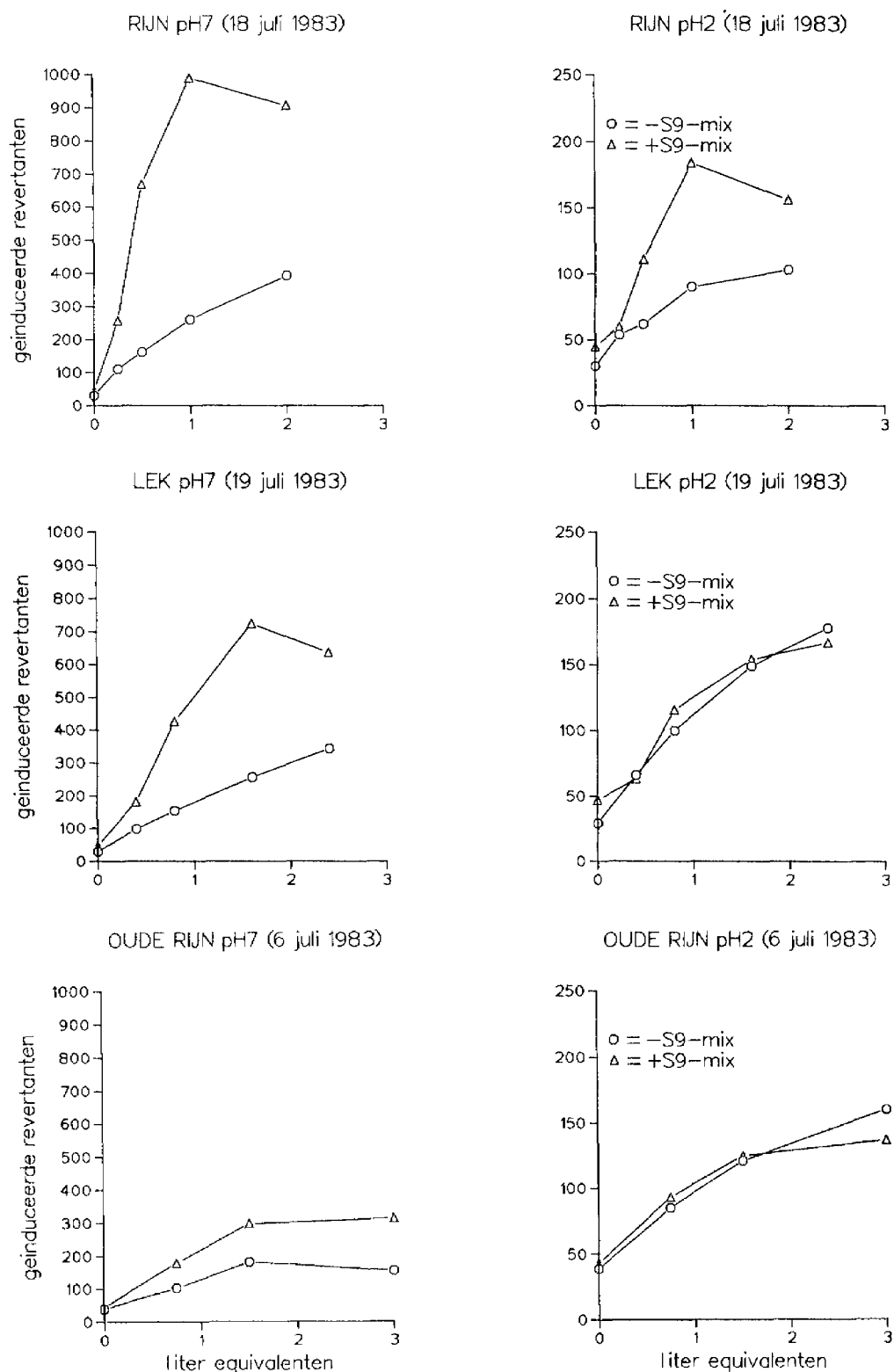
in het stroomgebied van de Rijn. De mutagene activiteit van water uit de Waal, Lek en Oude Rijn vertoont gemeenschappelijke karakteristieken, al wordt het niveau ervan wel beïnvloed door de plaatselijke omstandigheden. Het sterkste mutagene effect is waargenomen met stam TA 98 (figuur 8.1). Met name in de pH 7 fractie zijn stoffen aanwezig die worden geactiveerd door S9-mix. De onderlinge verhoudingen in de mutagene activiteit zonder S9-mix tussen Waal, Lek en Oude Rijn zijn globaal 4:2:1 in de pH 7 fractie. In de pH 2 fractie zijn deze verschillen geringer.

8.3.2 Verloop van de mutagene activiteit tijdens de bodempassage in Opperduits

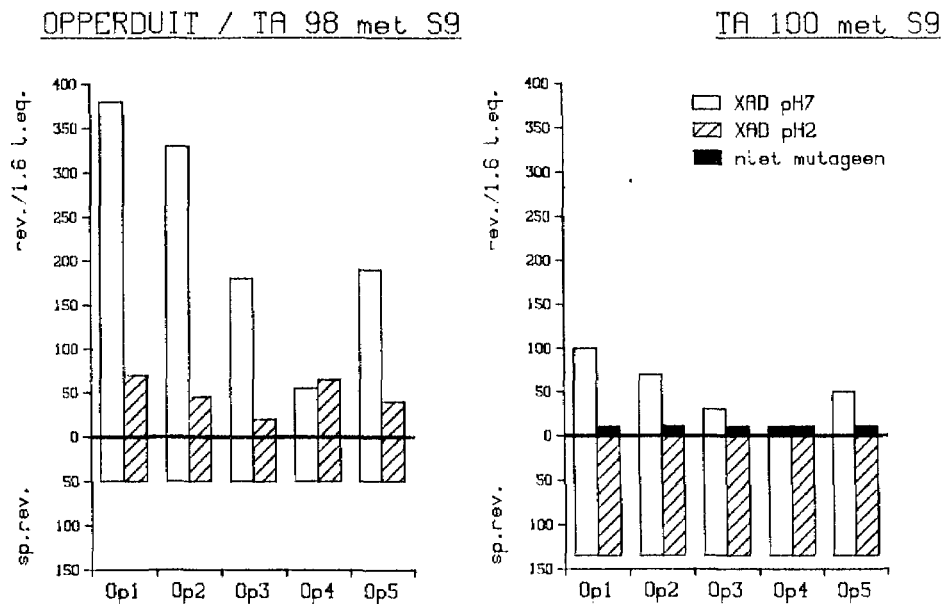
In Opperduits is het verloop van de mutagene activiteit onderzocht in relatie tot de afstand van de rivierbodem. Op het eerste monsterpunt, op 6 meter vanaf de rivier, werd geen mutageniteit aangetoond in de test zonder S9-mix bij TA 98 en bij TA 100. In de test met S9-mix werd de mutagene activiteit van de pH 7 fractie lager bij een toenemende afstand ten opzichte van de rivier (figuur 8.2). Op de grootste afstand van de rivier was de mutageniteit van de pH 7 fractie voor TA 98 met S9-mix echter weer hoger. Hier trad sulfaatreductie op, wijzend op een anaerobe toestand van het water. De afname van het mutagene effect voor TA 98 was in de pH 2 fractie niet groot. Met stam TA 100 werd geen mutagene activiteit waargenomen in deze fractie.

8.3.3 Mutagene activiteit van onbehandeld (oever)grondwater

Op alle locaties waar onbehandeld oevergrondwater

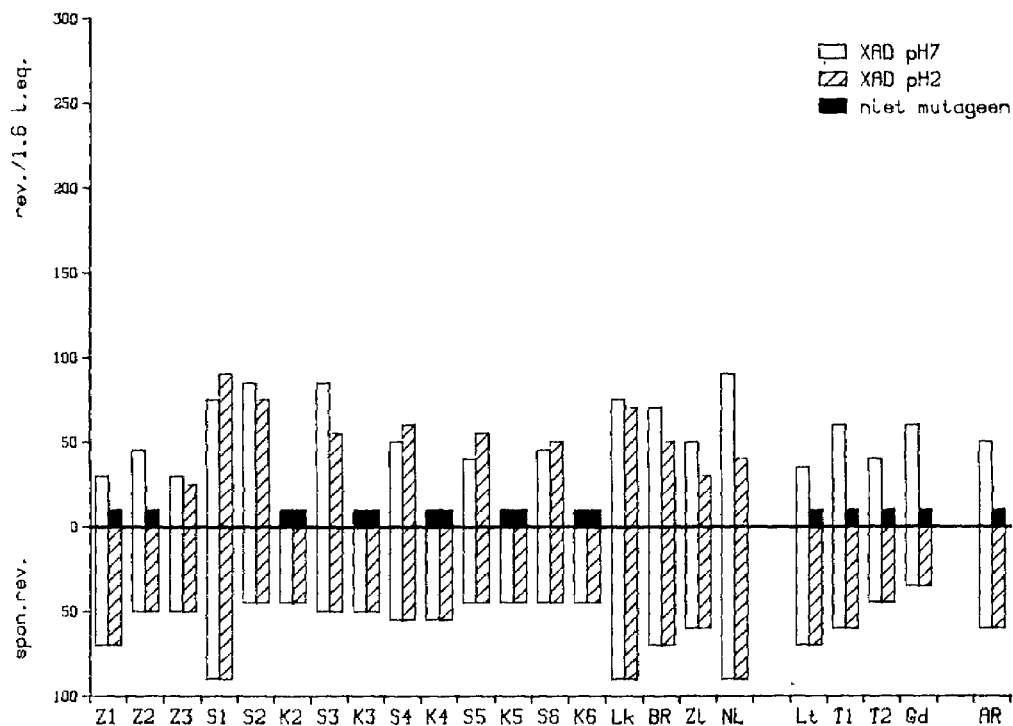


Figuur 8.1 : De hoogste mutageniteit van XAD-monsters van water uit de Rijn (Lobith), Lek (Vreeswijk) en Oude Rijn is gemeten met stam TA98. Vooral in de pH7 fractie is de mutagene activiteit met S9-mix hoger dan zonder.



Figuur 8.2 : Tijdens de bodempassage in Opperduit nam de mutagene activiteit van Lekwater af met de afstand tot de rivier. Op 650m afstand van de oever is weer een hogere mutagene activiteit van de pH7 fractie voor TA98 met S9-mix waargenomen dan op 150m (links: TA98 met S9-mix; rechts: TA100 met S9-mix; Lek: gemiddelde voor 1983; Op1: na 6m bodempassage; Op2: na 12m bodempassage; Op3: na 45m bodempassage; Op4: na 150m bodempassage; Op5: na 650m bodempassage).

en grondwater zijn onderzocht werden mutagene effecten waargenomen (figuur 8.3). Deze mutageniteit was zeer karakteristiek. Zij trad alleen op in de test met TA 98 met S9-mix. Als relatief veel oeverfiltraat in het water aanwezig was, dan werd dit effect zowel in de pH 7 als in de pH 2 fracties waargenomen. Op de andere locaties was slechts de pH 7 fractie mutageen. Hierbij was er geen verschil tussen de oevergrondwatertypes en de beide grondwatersoorten die als blanco dienden.



Figuur 8.3 : Mutageniteit van de XAD pH7 fractie voor TA98 met S9-mix (in rev./1.6 l.equ.) trad op in ruw oevergrondwater en grondwater. Op locaties met veel recent oeverfiltraat was de pH2 fractie ook mutageen.

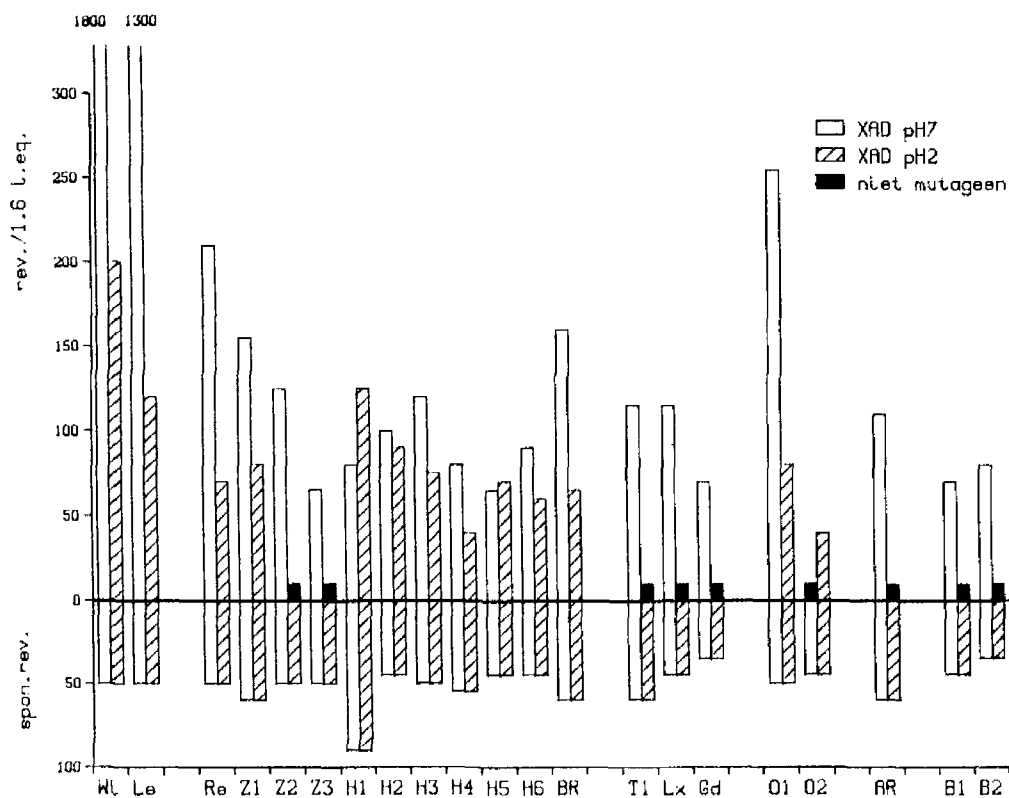
RIJNWATER W1: Waal; Le: Lek. OEVERGRONDWATER MET VEEL OEVERFILTRAAT Re: Remmerden; Z1 t&m Z3: Zwijndrecht (resp. nov. 1982, nov. 1983 en apr. 1984); H1 t&m H6: Hardinxveld- Giessendam (resp. okt. 1982, juni en okt. 1983 en feb., mei en juli 1984); BR: Bergambacht (ps.Rodenhuis).

OEVERGRONDWATER MET WEINIG OEVERFILTRAAT T1: Tiel; Lx: Lexmond; Gd: 's Gravendeel. STROOMGEBIED VAN DE OUDE RIJN O1: Oude Rijn (juli 1983); O2: Oude Rijn (februari 1984); AR: Alphen a.d.Rijn (ps. Hoorn).

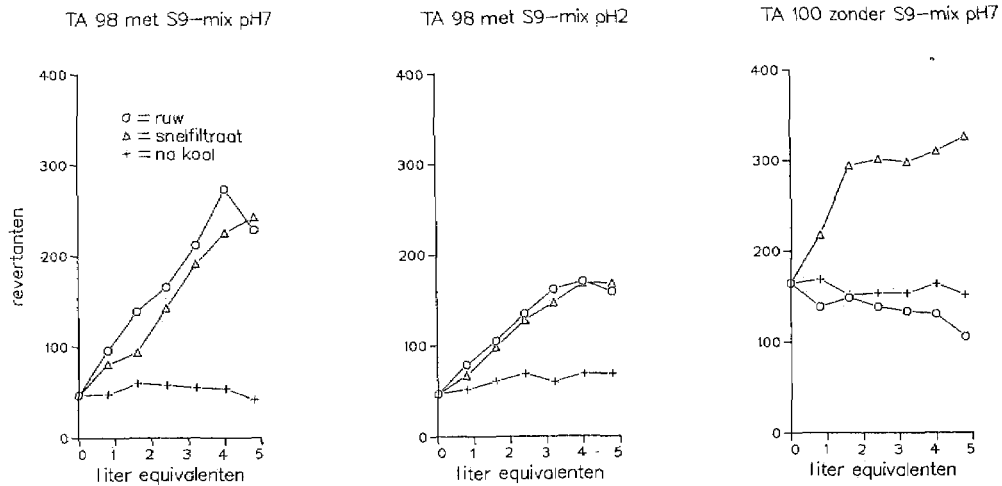
GRONDWATER B1: lage DOC; B2: hoge DOC

8.3.4 Mutagene activiteit in drinkwater bereid uit oevergrondwater

De mutageniteit van het drinkwater had dezelfde kenmerken als in het ruwe water (figuur 8.4). Het niveau van deze mutagene effecten was echter lager dan in het onbehandelde water. Op twee locaties (Hardinxveld en Lekkerkerk) was ook de pH 7 fractie



Figuur 8.4 : De mutageniteit van het drinkwater voor TA98 met S9-mix (in rev./1,6 l.equ.) was meestal lager dan in ruw oevergrondwater. OEVERGRONDWATER MET VEEL OEVERFILTRAAT Z1 t&m Z3: Zwijndrecht, resp. nov. 1982, nov. 1983 en apr. 1984; S1 t&m S6: Hardinxveld-Giessendam (snelfiltraat); respectievelijk okt. 1982, juni en okt. 1983 en feb., mei en juli 1984; H2 t&m H6: Hardinxveld- Giessendam (koolfiltraat), resp. juni en okt. 1983 en feb., mei en juli 1984; Lk : Lekkerkerk; BR: Bergambacht (ps. Rodenhuis); Z1: Zwolle (Engelse werk); Nieuw-Lekkerland (ps. Middelweg). OEVERGRONDWATER MET WEINIG OEVERFILTRAAT Lt: Lent; T1 en T2: Tiel; Gd: 's Gravendeel. STROOMGEBIED VAN DE OUDE RIJN AR: Alphen a/d Rijn (ps. Hoorn).



Figuur 8.5 : Het snelfiltraat van Hardinxveld-Giessendam was bij herhaling mutageen voor stam TA100. De koolfiltratie verlaagde het mutagene effect voor beide stammen tot beneden de detectiegrens.

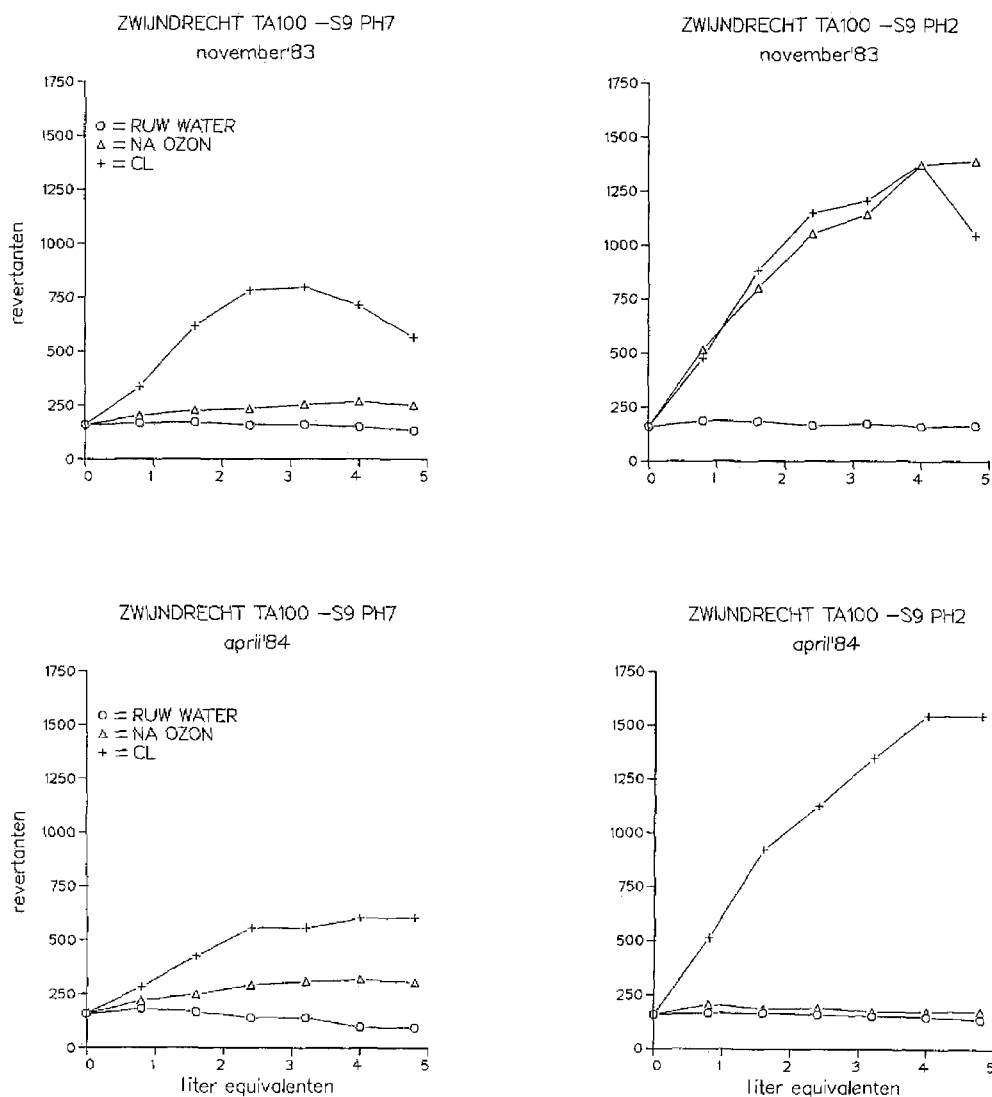
mutageen voor stam TA 100 zonder S9-mix. In Hardinxveld trad dit mutageen effect (90-100 geïnduceerde revertanten/1,6 liter equ.) reproduceerbaar op in het snelfiltraat (figuur 8.5). S9-mix inactiverde deze mutageniteit.

Het koolfilter dat sinds april 1983 te Hardinxveld in bedrijf is verlaagde de aanwezige mutagene activiteit langer dan 1 jaar tot niveaus onder de detectiegrens (figuur 8.5).

De dosering van ozon en chloor in Zwijndrecht hadden een grote invloed op het mutagene effect.

De ozonisatie verlaagde de mutagene activiteit van het ruwe water voor TA 98. Hierbij ontstond echter gelijktijdig een nieuw mutageen effect voor TA 98 en TA 100 zonder S9-mix, dat grotendeels door S9-

mix wordt geïnactiveerd (figuur 8.6). De hoogte van het mutageen effect voor TA 100 was zeer verschillend bij de twee monsternames. In november 1983 is een zeer hoog mutageen effect gemeten na ozonisatie in de pH 2 fractie, en een geringe toename in de pH 7 fractie. Het monster van april 1984 liet alleen de eerder waargenomen toename in de pH 7 fractie zien. De pH 2 fractie was niet mutageen. De mutageniteit die na chloring ontstond was in alle monsters van een zelfde grote.



Figuur 8.6 : In Zwijndrecht nam het mutageen effect voor TA100 zonder S9-mix toe bij chloring. Ook bij ozonisatie ontstond mutagene activiteit. Het verschil in deze toename tussen beide monsters was echter groot.

8.4 Discussie

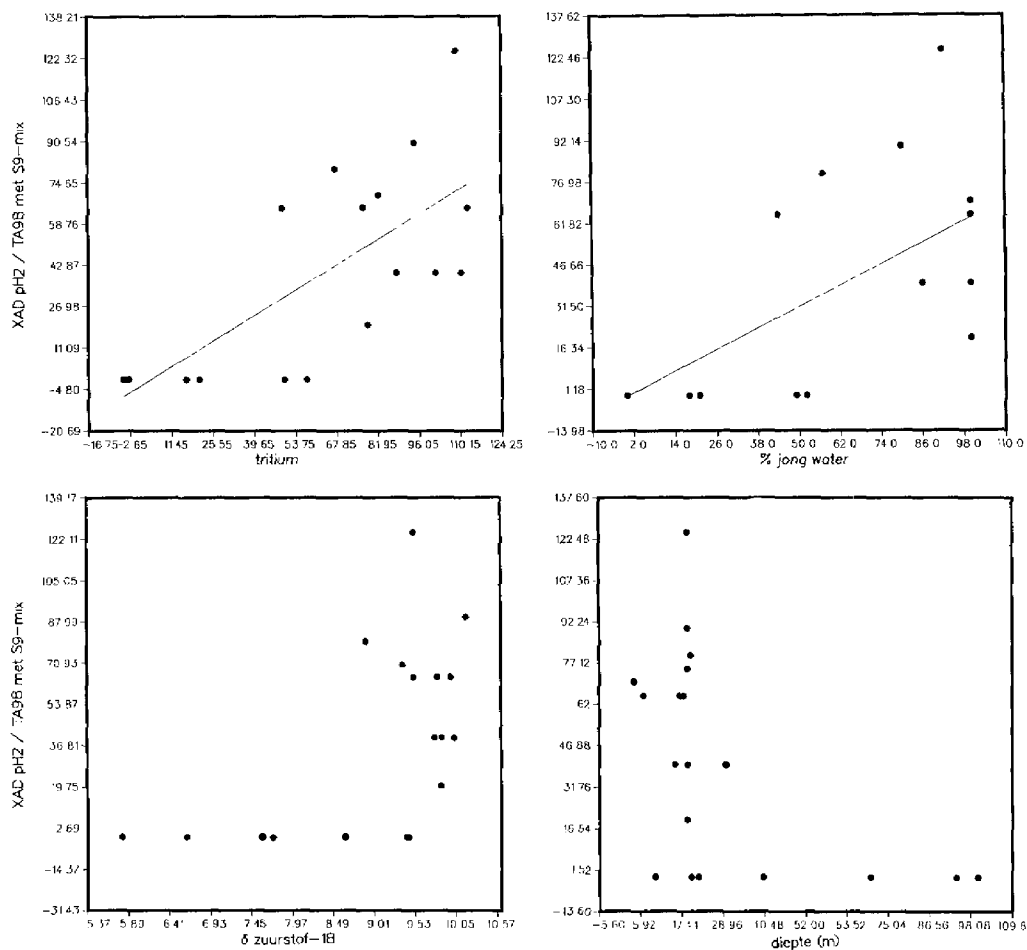
Het oevergrondwater bevat stoffen die mutageen zijn in de Amestest. Sterk verwante mutagene effecten zijn ook gezien in twee types grondwater met lage, respectievelijk hoge DOC-waarden, die als referentie waren bemonsterd. Oevergrondwater met veel recent oeverfiltraat was mutageen voor TA 98 met S9-mix, zowel in de pH 7 als in de pH 2 fracties. Diep oevergrondwater en beide referentie grondwateren waren alleen mutageen in de pH 7 fracties. In grote lijnen bevestigen deze resultaten de waarnemingen van Kool (1983). Het niveau van de mutagene activiteit lag in dit onderzoek echter hoger.

De vraag is of de mutagene activiteit in oevergrondwater samenhangt met invloeden van de rivier, of verwant is met de activiteit in grondwater. De vraag naar de betekenis van dit mutagene effect is moeilijker te beantwoorden. Dit aspect zal worden besproken, mede in relatie met andere parameters die de interpretatie ondersteunen.

8.4.1 Is de mutagene activiteit in oevergrondwater afkomstig uit het rivierwater?

De watertypes met een relatief hoog gehalte aan oeverfiltraat verschillen op een punt duidelijk van de diepe oevergrondwateren en van de twee referentiemonsters. Mutagene activiteit voor TA 98 met S9-mix werd alleen in de pH 2 fractie aangetoond als er veel jong oevergrondwater in een monster aanwezig was. Alleen voor de mutagene activiteit van de pH 2 fracties bestond een relatie van het netto aantal revertanten met het tritiumgehalte ($r = 0,72$) en met het gehalte aan relatief jong water (r

= 0,65), terwijl er voor diepte en δ zuurstof-18 sprake mogelijk was van een "drempelwaarde" (figuur 8.7). Er werd geen significante relatie aangetoond met het percentage oevergrondwater. Dit bevestigt dat vooral relatief jong water (< 22 jaar, zie hoofdstuk 2) bijdraagt in de mutageniteit van de pH 2 fractie voor TA 98. Voor de pH 7 fractie werden de hierboven besproken relaties niet gevonden.



Figuur 8.7 : Er bestaat een verband tussen de mutageniteit van de pH2 fractie van ruw oevergrondwater voor TA98 met S9-mix en indicatoren voor de aanwezigheid van relatief jong water (tritium -linksboven- en het % recent water -rechtsboven-). In combinatie met de niet lineaire relaties van deze mutageniteit met δ zuurstof-18 (linksonders) en de diepte (rechtsonder) duiden deze verbanden erop dat de mutageniteit van de pH2 fractie wordt veroorzaakt door het recent geïnfilteerde rivier water.

Het lijkt niet waarschijnlijk dat de mutagene activiteit in oeverfiltraat afkomstig is van stoffen die ongewijzigd de bodem zijn gepasseerd.

Het patroon van de mutagene activiteit van het water na enkele meters bodempassage in de oever van de Lek in Opperduit was duidelijk anders dan in het Lekwater zelf (tabel 8.1). In Opperduit waren de kenmerkende mutagene effecten van het water uit de Lek al bij het eerste meetpunt in de grond verdwenen.

Op dat punt, na 6 meter bodempassage, werd geen mutagene activiteit meer gevonden zonder S9-mix, wat wijst op een volledige verwijdering of omzetting.

Met S9-mix was het patroon van de activiteit gewijzigd. In Lekwater is de mutageniteit van de pH 2 fractie van TA 98 doorgaans gelijk met en zonder S9-mix. Er zijn waarschijnlijk weinig stoffen in deze fractie die door S9-mix worden omgezet in een mutagene vorm. Na 6 meter bodempassage was deze fractie zonder S9-mix niet meer mutageen maar met S9-mix wel. Dit zou erop kunnen wijzen dat deze mutagene stoffen in de bodem zijn gevormd.

Tabel 8.1 - Patronen van de mutagene activiteit in Lekwater en in het water na 6 m bodempassage in Opperduit (rev./1,6 l equ.)

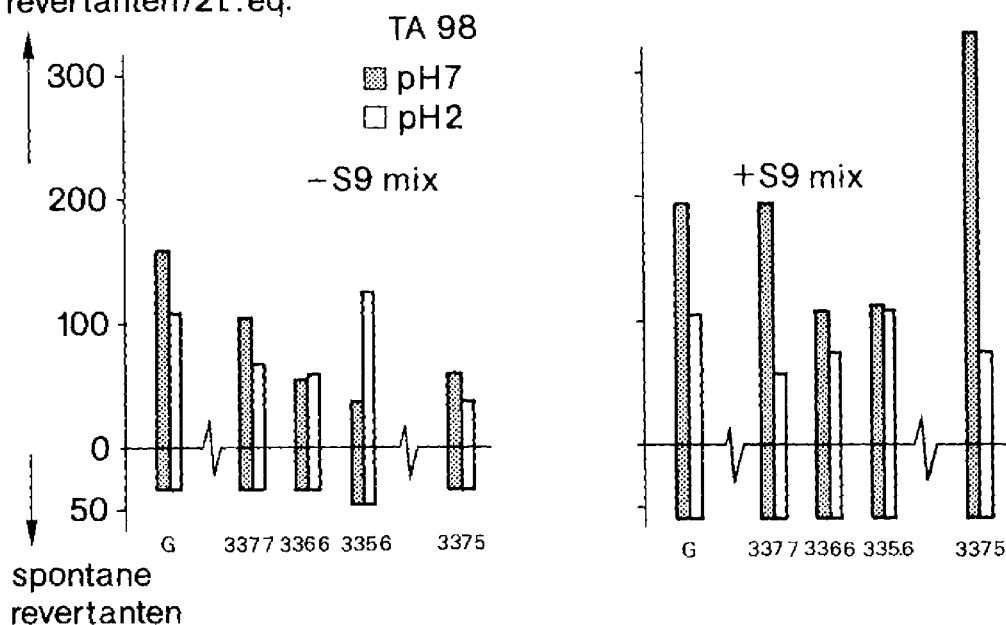
	Lekwater (min-max 1983)		Opperduit (6m - okt/1983)	
	pH 7	pH 2	pH 7	pH 2
TA 98 - S9-mix	170- 400	50-190	nm	nm
TA 98 + S9-mix	400-2000	80-200	380	65
TA 100 - S9-mix	40- 170	40-170	nm	nm
TA 100 + S9-mix	110- 420	30-200	100	nm

De situatie is moeilijker te beoordelen voor de pH 7 fractie. In het Lekwater zijn stoffen die mutageen worden na omzetting door S9-mix overwegend aanwezig in de pH 7 fractie. De vraag is of dit effect in het grondwater veroorzaakt wordt door dezelfde stoffen als in het rivierwater.

Bij duinpassage (Van der Gaag, 1984; Kool en Van Kreijl, 1984) is wel waargenomen dat de mutagene activiteit (TA 98 met S9-mix, pH 7) van het water in het anaerobe pakket hoger was dan in het geïnfilterde water (figuur 8.8). Deze hogere waarden traden niet op in de aerobe stroomdraden.

Op de beide grondwaterlocaties zijn ook mutagene effecten gemeten in de pH 7 fractie voor TA 98 met S9-mix. Deze locaties waren geselecteerd op hun lage, respectievelijk hoge DOC, en op geringe kans op beïnvloeding door verontreinigingen. Bij het GC-

geïnduceerde
revertanten/2L.eq.



Figuur 8.8 : De mutageniteit van het water afkomstig van de infiltratiegeul (G) neemt doorgaans af gedurende de duinpassage in het aerobe pakket (putten 337.7 -na een week-, 336.6 -na drie weken- en 335.6 -na negen weken). Na vier weken in de anaerobe stroomdraad (put 337.5) was de mutageniteit van de pH7 fractie voor TA98 met S9-mix hoger dan in de geul.

MS-onderzoek werden hier weinig verbindingen aangetoond. Voor zover gegevens ter beschikking staan, zijn de aangetoonde stoffen ook niet mutageen. De mutageniteit van deze grondwatermonsters wordt waarschijnlijk veroorzaakt door stoffen, mogelijk van "natuurlijke" afkomst, die niet geïdentificeerd worden met de bestaande technieken. Het is op dit moment nog niet duidelijk of de mutagene activiteit die in deze monsters is gevonden kenmerkend is voor (anaeroob) grondwater, of dat toevallig een tweetal locaties is gekozen waar mutagene effecten aanwezig waren.

De waarnemingen in de duinen en in het onverdachte grondwater bevestigen het beeld dat optreedt bij oeverfiltratie. De mogelijke rol van processen in de bodem bij het ontstaan van mutagene effecten, in het bijzonder in anaerobe situaties, verdient nader onderzoek.

8.4.2 Invloed van de zuivering op het mutageen effect

Drie soorten zuiveringsprocessen zijn in het onderzoek betrokken. Op de meeste plaatsen wordt het water met een "klassieke" grondwaterzuivering behandeld (zie hoofdstuk 10). In Zwijndrecht wordt het water behandeld met ozon, om smaak te verwijderen. Daarachter is een chloringsstap toegepast om de nagroei tegen te gaan. In Hardinxveld-Giessendam werd een koolfiltratiestap geïntroduceerd in de loop van het project.

8.4.2.1 Invloed van de gangbare zuivering

De gebruikelijke zuiveringsprocessen verlagen het mutageen effect dat aanwezig is in het opgepompte water (tabel 8.2). Op geen enkel punt is een algehele verwijdering van de mutageniteit gevonden. Een

dergelijke verwijdering valt ook niet te verwachten. De toegepaste beluchting zal weinig aan de samenstelling van het water veranderen, waar het de niet-vluchtige stoffen betreft die in de XAD-monsters worden onderzocht. Zandfiltratie is een stap die evenmin stoffen zal tegenhouden die de bodem al zijn gepasseerd.

Tabel 8.2 - Overzicht van de mutagene activiteit voor stam TA 98 met S9-mix van Rijn-oevergrondwater voor en na zuivering tot drinkwater

Aantal locaties				
	niet mutageen	0-60 rev./ 1,6 l.eq.	60-120 rev./ 1,6 l.eq.	> 120 rev./ 1,6 l.eq.
Onbehandeld oevergrondwater (n = 7)				
XAD pH 7	-	-	4	3
XAD pH 2	3	-	4	1
Drinkwater uit oevergrondwater (n = 9)				
XAD pH 7	-	5	4	-
XAD pH 2	4	3	2	-

8.4.2.2 De zuivering in Zwijndrecht

De toename van het mutagene effect na chloring is niet verrassend, en komt overeen met vele andere waarnemingen van dit verschijnsel (Cheh et al., 1980; Loper, 1980; Van der Gaag et al., 1982a en b; Kool, 1983; Kool en Van Kreijl, 1984; Kruithof et al., 1985). De toename van de mutagene activiteit voor TA 100 zonder S9-mix is wel relatief groot in vergelijking met andere watertypes in Nederland.

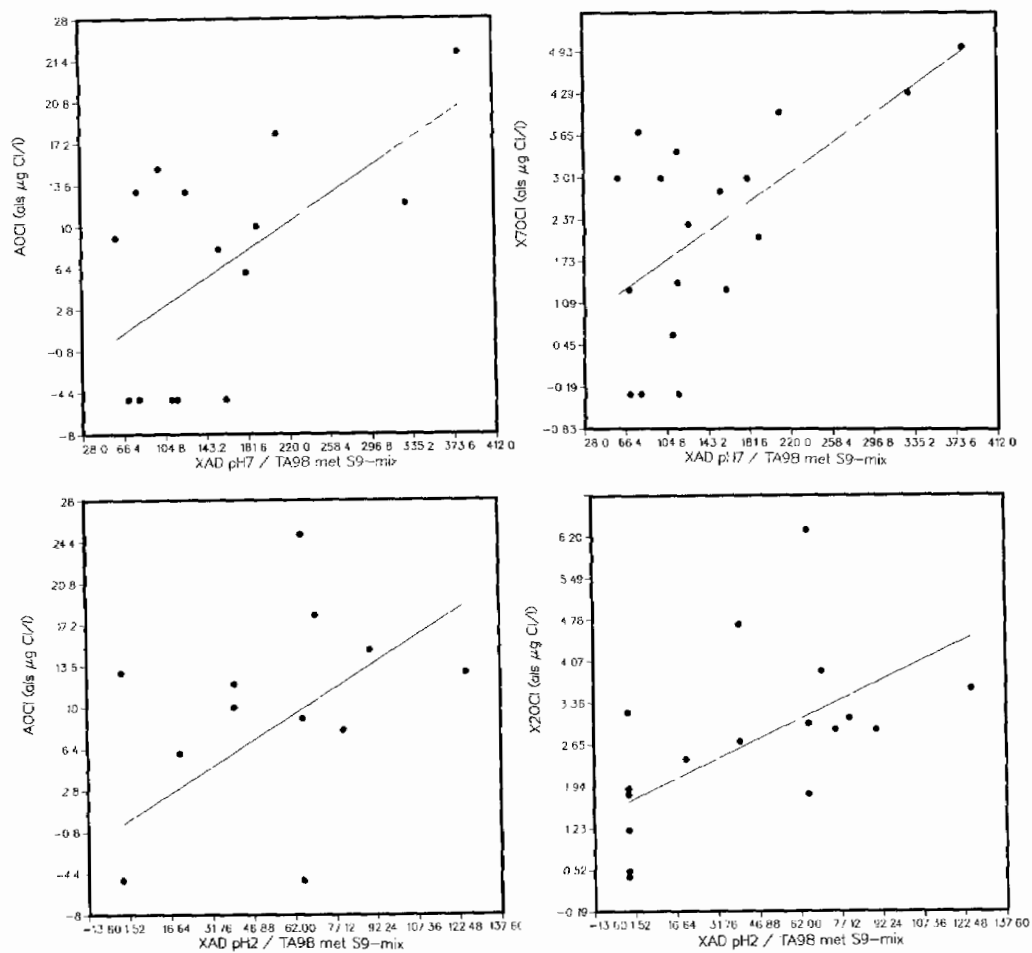
De verhoging van de mutagene activiteit voor TA 100 zonder S9-mix na ozonisatie is minder vaak waargenomen (Van der Gaag et al., 1982a en b; Van Hoof, 1982 en Van Hoof et al., 1985). In water dat na duinpassage was geozoniseerd is een verhoging van de mutagene activiteit gezien voor TA 100 zonder S9-mix in de pH 2 fractie (Van der Gaag et al., 1982a en b). In dit geval trad eveneens inactivatie op in aanwezigheid van S9-mix. Het niveau van deze mutagene activiteit was echter zeer laag ten opzichte van de uitslag in Zwijndrecht. Alleen in België is een aanzienlijke toename van mutageniteit gevonden bij preozonisatie van Maaswater (Van Hoof et al., 1985). In dit geval trad het effect op bij stam TA 98. Vooral het grote verschil tussen mutagene activiteit van de pH 2 fractie voor TA 100 in beide monsters roept vragen op. In november 1983 was deze activiteit hoog, terwijl ozonisatie geen enkele verhoging van de mutageniteit in de pH 2 fractie teweeg bracht in april 1984. Twee factoren kunnen dit groot verschil verklaren. De samenstelling van het behandelde water hangt samen met de putten die zijn ingeschakeld. Hierdoor kunnen kwaliteitsschommelingen optreden, waardoor het aanbod van organisch materiaal dat met ozon kan reageren zal verschillen. Daarnaast is de bedrijfsvoering zodanig dat de ozondosis constant blijkt bij wisse-

lende pompregimes. De werkelijke ozonconcentraties en contacttijden kunnen daardoor sterk uiteen lopen. Deze aspecten zullen worden betrokken in het onderzoek naar de optimalisatie van dit zuiveringsproces dat nu loopt.

8.4.3 Relatie met andere parameters

De relaties met andere parameters bevestigen dat de mutagene activiteit van de pH 2 fractie voor TA 98 met S9-mix de beste indicatie is voor de bijdrage van oeverfiltraat aan het mutagene effect van oevergrondwater. Alleen hiervoor zijn relaties gevonden met parameters die indicatief zijn voor de aanwezigheid van recent oeverfiltraat. Goede correlaties zijn gevonden onder andere met diacetonglucose ($r = 0,84$), fenoxycarbonzuren ($r = 0,75$), monochloorfenoxycarbonzuur ($r = 0,85$) en alifatische koolwaterstoffen ($r = 0,78$). Geen van deze verbindingen is overigens zelf mutageen (zie hoofdstuk 9).

De relaties met de organochloor somparameters vielen slecht uit (figuur 8.9). Met AOCl was de correlatiecoëfficiënt $r = 0,619$, met X2OCl $r = 0,590$. Ook voor de pH 7 fractie waren deze twee relaties niet overtuigend ($r = 0,572$ met AOCl en $r = 0,624$ met X7OCl; figuur 8.9). In tegenstelling tot de bevindingen van Kool et al., (1984), lijken deze resultaten geen aanleiding te geven om de organochloorverbindingen te beschouwen als een representatieve parameter voor de aanwezigheid van mutagene stoffen in oevergrondwater.



Figuur 8.9 : Er bestaan geen duidelijke relaties tussen de mutagene activiteit (als rev./1.6 l.equ.) en de organohalogeene somparameters.

8.4.4 Betekenis van mutagene activiteit in de Amestest

Met de Amestest worden potentiële interacties van stoffen met het DNA (erfelijk materiaal) van bacteriën gemeten. In die zin is de Amestest een soort

biologische somparameter. Met GC-MS zijn mutagene stoffen aangetoond (zie hoofdstuk 9). Een deel van deze stoffen is vluchtig, en wordt niet met de XAD-techniek geïsoleerd (Noordsij et al., 1984). De resterende mutagene stoffen kunnen de hoogte van de mutageniteit in de XAD-fracties niet verklaren. Dit geldt zowel voor het Lekwater als voor het oevergrondwater. Van de overige geïdentificeerde componenten zijn geen gegevens beschikbaar (zie hoofdstuk 9). Daarnaast is een groot deel (> 90 %) van de mutagene activiteit van Lekwater aanwezig in fracties die niet met de huidige detectietechnieken geïdentificeerd kunnen worden (Noordsij et al., 1985). De analyse van individuele componenten zal in dit stadium maar voor een klein deel opheldering kunnen geven over de herkomst of eventuele vorming van de mutagene effecten. Daardoor kan evaluatie van de toxicologische betekenis van deze stoffen niet op korte termijn gebeuren.

Het potentiële risico dat wordt aangegeven door de resultaten van de Amestest is niet à priori veront-rustend. De concentraties van stoffen in water zijn relatief laag ten opzichte van bijvoorbeeld voeding en genotmiddelen, en de stammen in de Amestest zijn zeer gevoelig gemaakt voor mutagene stoffen. Verder onderzoek zal moeten aangeven of positieve uitslagen van Amestesten in drinkwater concentraten representatief zijn voor mogelijke risico's op kanker of andere nadelige effecten (Van der Gaag, 1985).

In de tussentijd kan de Amestest worden gehanteerd als nuttig instrument bij vergelijkend onderzoek, in combinatie met de overige kwaliteitsparameters (Van der Gaag, 1985).

8.5 Conclusies en aanbevelingen

In alle onderzochte XAD-monsters van onbehandeld oevergrondwater zijn mutagene effecten waargenomen, die slechts ten dele samen hangen met de invloed van verontreinigingen uit rivierwater.

De mogelijkheid dat (anaërobe) processen in de bodem kunnen bijdragen tot de vorming van mutagene stoffen verdient nader onderzoek.

- De mutageniteit is zeer specifiek van aard. Zij treed altijd op in de XAD pH 7 fractie, bij stam TA 98 in aanwezigheid van S9-mix, een enzympreparaat van rattelever dat stofwisselingsprocessen bij zoogdieren kan nabootsen.
- Mutagene activiteit van de pH 2 fractie voor TA 98 met S9-mix is alleen waargenomen bij de pompstations langs de Rijn en Lek met veel relatief jong oeverfiltraat in het opgepompte water. Dit wijst op een beïnvloeding van het mutagene effect van het oevergrondwater door het rivierwater.
- De aanwezigheid van mutagene activiteit in XAD-monsters van twee grondwaterpompstations wijst echter op een mogelijke bijdrage van (anaërobe) bodempassage tot de vorming van mutagene verbindingen.
- De klassieke zuiveringstechnieken verlagen het mutagene effect, maar zijn niet in staat om dit te reduceren tot waarden beneden de detectiegrens.
- Koolfiltratie kan gedurende looptijden langer dan 1 jaar de aanwezige mutagene activiteit verwijderen. Het effect van ozonisatie hangt af van de Amestest stam waarmee het onderzoek wordt uitgevoerd. De bestaande mutageniteit voor stam TA 98 wordt effectief verlaagd, maar daarbij kan een

mutageen effect voor stam TA 100 ontstaan. Chloring veroorzaakt een verhoging van het mutagene effect, met name voor stam TA 100.

8.6

Literatuur

Cheh, A.M., Skochdopole, P. and Cole, L. (1980). Nonvolatile mutagens in drinking water: production by chlorination and destruction by sulfite. *Science* 207, 90-93.

Gaag, M.A. van der (1984). Enige toxicologische aspecten. Hoofdstuk 6 van KIWA-mededeling nr. 81 "Microverontreiniging en duininfiltratie." 320 p. (P.J. Stuyfzand ed.).

Gaag, M.A. van der (1985). De betekenis van de Amestest bij de kwaliteitsbeoordeling van drinkwater. KIWA SWE-85.008, 18 p.

Gaag, M.A. van der, A. Noordsij and J.P. Oranje (1982a). Presence of mutagens in dutch surface water and effects of water treatment processes for drinking water preparation. In: "Mutagens in our environment" (M. Sorsa and H. Vainio eds.), p. 277-286. Alan R. Liss Inc., New York.

Gaag, M.A. van der, A. Noordsij, C.L.M. Poels and J.C. Schippers (1982b). Oriënterend onderzoek met analytisch-chemische en genotoxicologische methoden naar het effect van waterbehandelingsprocessen. *H₂O* 15, 539-545.

Gaag, M.A. van der and J.P. Oranje (1984). Gebruik van de Amestest bij het mutageniteitsonderzoek van water. *H₂O* 17, 257-261.

Hoof, F. van en J. Verheijden (1981). Mutagenic activity of the river Meuse in Belgium. Sci. Tot. Environ. 20, 15-19.

Hoof, F. van (1982). Formation and removal of mutagenic activity in drinking water by ozonisation. Aqua 5, 475-478.

Hoof, F. van, J.G. Janssens and H. van Dijck (1985). Formation of mutagenic activity during surface water preozonation and its removal in drinking water treatment. Chemosphere (in press).

Kool, H.J. (1983). Organic mutagens in drinking water in the Netherlands. Proefschrift, 116 p. LH-Wageningen.

Kool, H.J. and C.F. van Kreijl (1984). Formation and removal of mutagenic activity during drinking water preparation. Water Res. 18, 1011-1016.

Kool, H.J., C.F. van Kreijl and H. van Oers (1984). Mutagenic activity in drinking water in the Netherlands. A survey and a correlation study. Toxic. Envir. Chem. 7, 111-129.

Kreijl, C.F. van, H.J. Kool, M. de Vries, C.F. van Kranen en E. de Greef (1980). Mutagenic activity in the rivers Rhine and Meuse in the Netherlands. Sci. Tot. Environ. 15, 137-147.

Kruithof, J.C., A. Noordsij, L.M. Puijker and M.A. van der Gaag (1985). The influence of water treatment processes on the formation of organic halogens and mutagenic activity by post chlorination. In "Water chlorination, Environmental impact

and Health effects". Volume 5 (R.C. Jolley, ed.). Ann Arbor Science.

Loper, J.C. (1980). Mutagenic effects of organic compounds in drinking water. Mutation Res. 76, 241-268.

Maron, D.M. and B.N. Ames (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. Mutation Res. 113, 173-215.

Noordsij, A., J. van Beveren and A. Brandt (1983). Isolation of organic compounds from water for chemical analysis and toxicological testing. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 13, 205-217.

Noordsij, A., J. van Beveren en A. Brandt (1984). De betekenis van verschillende isolatietechnieken voor toepassing in de praktijk. H₂O 17, 242-248.

Noordsij, A, A. Brandt, J. van Beveren and M.A. van der Gaag (1985). Mutagenicity and physico-chemical characteristics of various fractions of XAD isolated organic material. What remains out of scope? Poster presented on the RIVM-EPA symposium Drinking water and Health. Submitted to Sci. Total Environm.

9 TOXICOLOGISCHE ASPECTEN

P.C. Noordam

9.1 Inleiding

Uit analytisch-chemisch onderzoek is gebleken dat drinkwater bereid uit oevergrondwater een groot aantal organische stoffen in lage concentraties (veelal $< 1 \mu\text{g/l}$) bevat (zie hoofdstuk 5). Een evaluatie van de mogelijke toxicologische betekenis van dit verschijnsel kan vanuit een aantal invalshoeken plaatsvinden.

Meest voor de hand liggend is een toetsing van de onderzoeksresultaten aan wettelijke normen op drinkwatergebied. Aangezien in bestaande nationale en internationale regelingen slechts voor een gering aantal organische verbindingen grenswaarden zijn opgenomen draagt een dergelijke toetsing een beperkt karakter.

Een andere benadering is die van het toxiciteitsonderzoek met behulp van concentraten van in drinkwater aanwezige stoffen. Een gedurende de laatste jaren ook in het drinkwateronderzoek veel toegepaste test is de mutageniteitstest volgens Ames. De in het oevergrondwateronderzoek verkregen Amestestresultaten worden in hoofdstuk 8 van deze mededeling beschreven.

De epidemiologische aanpak richt zich op het leggen van oorzakelijke relaties tussen voorkomensfrequentie en verbreiding van ziekten als bijvoorbeeld kanker en de aard van het geconsumeerde drinkwater (bereiding uit oppervlaktewater of grondwater).

De in dit hoofdstuk uitgewerkte benadering is die van een toxicologische evaluatie der individuele

verbindingen. Een dergelijke aanpak biedt de gelegenheid in te gaan op de gang van zaken bij de vaststelling van grenswaarden voor stoffen in voeding, water en lucht. Daarbij komen onder andere (veelvuldig gehanteerde) begrippen als carcinogeniteit en mutageniteit aan de orde.

Na een inleiding in de wijze waarop het onderzoek naar de toxiciteit van stoffen plaatsvindt en op het gebruik van de resultaten ervan bij de vaststelling van normen worden de resultaten besproken van een literatuurstudie naar de toxicologische eigenschappen van de in oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen.

In de discussie zal, mede aan de hand van de resultaten van andere in de inleiding genoemde typen onderzoeken, worden ingegaan op de mogelijke gezondheidkundige betekenis van de aanwezigheid in drinkwater van stoffen met een toxische werking waarvoor in principe geen "no effect level" (drempelwaarde) bestaat.

9.2 Toxiciteitsonderzoek

De mate en aard van de toxiciteit van een stof worden bepaald door de dosis, de tijd gedurende welke een bepaalde dosis wordt toegediend, en de route waarlangs toediening plaatsvindt.

Het toxiciteitsonderzoek dat ten doel heeft informatie te verschaffen omtrent de mogelijke schadelijke effecten van stoffen op de mens wordt uitgevoerd met behulp van een aantal gestandaardiseerde toetsen [1]. Het programma dat wordt uitgevoerd is afhankelijk van de route (mond, longen, huid) waarlangs, de frequentie waarmee, en de concentratie waarin de mens met de betreffende stof in contact komt.

In geval er sprake is van mogelijk langdurige blootstelling, zoals bijvoorbeeld bij voedseladditieven, wordt een groot aantal onderzoeken verricht, zoals onder andere [2]:

- bepaling van de acute toxiciteit, welke betrekking heeft op de vergiftigingsverschijnselen die optreden na enkelvoudige toediening van een relatief hoge dosering. Als maat wordt de acute LD₅₀ gehanteerd, de dosis waarbij 50 % der proefdieren sterft.
- Semi-chronisch en chronisch onderzoek, hetwelk ten doel heeft de toxiciteit bij herhaalde toediening (dagelijks gedurende respectievelijk 10 % en 90-100 % van de levensduur) te leren kennen, en een dosis te vinden waarbij geen schadelijke effecten meer worden waargenomen, de "no toxic effect level".
- Carcinogeniteitsonderzoek, wat gericht is op de detectie van kankerverwekkende eigenschappen (vorming van kwaadaardige gezwellen) en zich over de gehele levensduur van de gebruikte proefdieren uitstrekt.
- Reproductie-toxiciteitsonderzoek, hetwelk beoogt eventueel schadelijke effecten op de voortplanting en embryonale ontwikkeling van proefdieren te registreren.
- Mutageniteitsonderzoek, wat ten doel heeft mogelijke effecten op het erfelijk materiaal (DNA) op te sporen.

9.3

De voor de mens aanvaardbare opname

De in het toxiciteitsonderzoek gevonden "no toxic effect level" dient als uitgangspunt voor de afleiding van een voor de mens aanvaardbare opname, zoals bijvoorbeeld de Acceptable Daily Intake (ADI),

de hoeveelheid van een stof die levenslang zonder risico voor de gezondheid dagelijks kan worden opgenomen (toxicologische advieswaarde).

Bij de extrapolatie van de resultaten van het proefdieronderzoek naar de situatie bij de mens wordt rekening gehouden met:

- het verschil in lichaamsgrootte tussen proefdier en mens;
- de mogelijkheid dat de mens gevoeliger is voor de betreffende stof dan de gebruikte proefdieren;
- de grote onderlinge verschillen in gevoeligheid voor de stof binnen de menselijke populatie in vergelijking met die bij de homogene proefdiergroep;
- de mogelijke invloed van uitwendige omstandigheden (bijvoorbeeld invloed van klimaat en bepaalde leefgewoonten) op de gevoeligheid van de mens voor de stof;
- de mogelijkheid dat bij het onderzoek bepaalde effecten zijn gemist, waardoor een te hoge "no toxic effect level" is gevonden.

De invloed van genoemde factoren tracht men te compenseren door toepassing van een veiligheidsfactor welke in het algemeen 100 (of meer) bedraagt. Deling van de "no toxic effect level" door deze veiligheidsfactor levert dan de ADI op.

In geval van stoffen die van nature reeds in het leefmilieu aanwezig zijn (bijvoorbeeld zware metalen) is de marge tussen aanvaardbaar opnameniveau en het niveau waarbij schade aan de gezondheid zou kunnen optreden echter soms maar gering (in geval van cadmium slechts een factor twee à drie) [3].

In tabel 1 staan de ADI's of TWI's (Tolerable Weekly Intake) van een aantal additieven, pesticiden en zware metalen vermeld, zoals vastgesteld

door de Wereldgezondheidsorganisatie (WHO) en de Voedsel en Landbouw Organisatie van de Verenigde Naties (FAO).

Tabel 1 - ADI's/TWI's van een aantal stoffen

Stof		
benzoëzuur	5	mg/kg lichaamsgewicht/dag
BHT*	0.5	"
DDT	0.005	"
aldrin/eldrin (som)	0.0001	"
cadmium	0.4-0.5	mg/persoon/week
lood	3	"

* 3,5-ditert.butyl-4-hydroxytolueen (antioxydant)

9.4

De vaststelling van normen

De toxicologische advieswaarde (bijvoorbeeld de ADI) dient als basis voor de vaststelling van wettelijke normen (maximaal toegestane concentraties). Uitgangspunt bij de normstelling is het streven de belasting van de mens met stoffen zo laag mogelijk te houden. De toxicologische advieswaarde moet in dit verband dan ook als maximum worden gezien.

Bij de vaststelling van normen wordt voorts zoveel mogelijk rekening gehouden met het feit dat de opname van stoffen veelal niet via één route (mond, longen) of drager (voedingsmiddel, drinkwater, lucht) plaatsvindt maar via verschillende.

Een aspect dat tot nu toe betrekkelijk weinig aandacht heeft gekregen is combinatiewerking van stoffen, hetgeen kan leiden tot:

additie, waarbij de gecombineerde werking gelijk is

aan de som der werkingen die de stoffen afzonderlijk uitoefenen;

antagonisme, waarbij de gecombineerde werking geringer is dan de som van de werkingen der afzonderlijke stoffen;

potentiëring, waarbij de combinatiewerking groter is dan de som van de werkingen van de afzonderlijke stoffen.

Vanwege de (met uitzondering van een aantal geneesmiddelen) grote leemte in kennis met betrekking tot combinatiewerking is het moeilijk er bij de normstelling rekening mee te houden. De vraag kan gesteld worden of dit ook wel noodzakelijk is, aangezien toxicologische advieswaarden in veel gevallen toch gebaseerd zijn op extrapolaties met een grote veiligheidsfactor.

Vooralsnog wordt met combinatiewerking alleen rekening gehouden in concrete gevallen van stoffen met verwante structuur en vrijwel overeenkomstige werking, zoals bijvoorbeeld bij als insecticiden gebruikte organofosfaten met cholinesteraseremmende werking (additief effect).

Nader onderzoek met betrekking tot de combinatie problematiek wordt echter wel als gewenst beschouwd en vormt onderwerp van een advies dat de Gezondheidsraad in voorbereiding heeft.

9.5

Beoordelingscriteria aangetroffen verbindingen

De concentratie waarin de in hoofdst 5 van deze mededeling beschreven organische stoffen in oevergrondwater/ drinkwater zijn aangetroffen ligt in de meeste gevallen beneden de 1 µg/l.

Dergelijke gehalten zijn zo gering dat het, mogelijke combinatiewerkingen voorlopig buiten beschou-

wing latend, slechts zinvol is die typen toxiciteit in de beoordeling te betrekken waarvoor, naar men aanneemt, geen "no toxic effect level" bestaat, namelijk mutageniteit en carcinogeniteit.

Alvorens op de resultaten van het op genoemde typen toxiciteit gericht literatuuronderzoek in te gaan zal eerst iets worden verteld over:

- de mogelijke gevolgen van blootstelling aan mutagene en carcinogene stoffen;
- hun werkingsmechanisme;
- methoden ter vaststelling van mutagene en carcinogene eigenschappen;
- de wijze waarop de vaststelling van eventuele grenswaarden plaatsvindt.

9.6 Mutageniteit [4]

9.6.1 Erfelijke afwijkingen bij de mens

Mutagene stoffen zijn stoffen die onomkeerbare structuurveranderingen (mutaties) kunnen aanbrengen in het erfelijk materiaal (DNA) van levende organismen. In lichaamscellen aangebrachte veranderingen spelen mogelijk een rol bij het ontstaan van kanker. In geslachtscellen kunnen veranderingen in het erfelijk materiaal bij volgende generaties aanleiding geven tot, veelal nadelige, afwijkingen. Het in de afgelopen jaren op grote schaal uitgevoerde mutageniteitsonderzoek heeft uitgewezen dat veel chemische stoffen erfelijke veranderingen kunnen induceren bij een grote verscheidenheid aan organismen, die alle het bezit van DNA als drager van de erfelijke informatie met de mens gemeen hebben. Toch hebben pogingen om bij nakomelingen van aan een mutagene stof blootgestelde mensen een toename in de frequentie erfelijke ziekte of afwijkingen

vast te stellen tot nu toe geen duidelijke (positieve) resultaten opgeleverd. Vooralsnog is alleen voor het roken van sigaretten een verband aannemelijk gemaakt met een verhoogd voorkomen van genetische, overerfelijke schade.

Een en ander houdt zowel verband met de lage gevoeligheid van de beschikbare methoden als ook met het feit dat de frequentie waarmee ziekten of afwijkingen met een (mogelijk) erfelijke achtergrond "spontaan" voorkomen hoog is en moeilijk exact te bepalen. Dit betekent dat erfelijke aandoeningen dikwijls niet als zodanig herkenbaar zijn, en het vaststellen van een toegenomen frequentie neer zal komen op het bepalen van een moeilijk meetbare grootte op een hoog ruisniveau.

9.6.2 Standpunt Gezondheidsraad

Op grond van de onder 9.6.1 genoemde overwegingen en vanwege het feit dat met betrekking tot mutagene werking niet van een "no toxic effect level" kan worden uitgegaan heeft de Gezondheidsraad zich in een in 1981 uitgebracht advies inzake mutageniteit van chemische stoffen op het standpunt gesteld dat blootstelling aan mutagene stoffen zoveel mogelijk dient te worden vermeden en beveelt zij aan stoffen waaraan de mens wordt blootgesteld op mogelijke mutagene eigenschappen te onderzoeken met behulp van een minimumpakket van drie kortdurende testen, en wel één test bij bacteriën en twee testen bij hogere organismen (gist, bananevlieg, zoogdiersystemen) [4].

Bij de beoordeling van de onderzoeksresultaten hanteert de Gezondheidsraad de volgende criteria:

- stoffen die in alle testen negatief zijn kunnen als niet-mutageen worden geclassificeerd en be-

hoeven niet verder op mutageniteit te worden onderzocht;

- wanneer slechts één test een positief resultaat oplevert zullen aanvullende testen en/of nauwkeurigere analyse van de resultaten tot een conclusie moeten leiden;
- zijn ten minste twee van de testen positief, dan wordt de stof daarmee als mogelijk mutageen voor de mens beschouwd.

Overigens wordt het standpunt van de Gezondheidsraad dat er bij twee positieve testen sprake is van een mogelijk mutagene stof voor de mens (dus een genetisch risico voor het nageslacht) door zowel deskundigen als beleidsmedewerkers aangevochten. Nadere informatie met betrekking tot de bereikbaarheid (toegankelijkheid voor mutagene stoffen) van geslachtscellen in het lichaam is hiervoor vereist.

9.6.3 Grenswaarden voor mutagene stoffen

Wanneer het mutageniteitsonderzoek een positief resultaat oplevert moet de betreffende stof als mogelijk mutageen voor de mens worden beschouwd, hetgeen aanleiding kan zijn tot beperking of beëindiging van het gebruik.

Indien echter de voordelen van het gebruik zodanig zijn dat men bereid is bepaalde risico's te accepteren zal getracht moeten worden het genetische risico voor de mens te schatten. Met het oog op de beperkingen van de thans beschikbare extrapolatiemethoden is het maken van een dergelijke schatting, zo het al mogelijk is (zie ook 9.6.1), een omvangrijk karwei waarvoor, naast onderzoekresultaten bij zoogdieren, kennis van blootstellingsniveau's en gebruiksgebied van de betreffende stof nodig is.

9.7 Carcinogeniteit [5,6,7]

9.7.1 Chemische stoffen en kanker bij de mens

Met de term kanker worden alle vormen van kwaadaardige gezwelgroei samengevat. Van een kwaadaardig gezwel is sprake wanneer de groei:

- zich onttrekt aan regulerende invloeden;
- zich uitbreidt buiten het weefsel of orgaan waarin het gezwel is ontstaan;
- aanleiding geeft tot de groei van dochtergezwellen (metastasen).

Uit epidemiologisch onderzoek is gebleken dat in de westerse wereld ongeveer één op de drie mensen met kanker te maken krijgt, terwijl één op de vier er aan sterft. Voor volwassenen is kanker na hart- en vaatziekten de belangrijkste doodsoorzaak.

Ook hebben epidemiologische onderzoeken uitgewezen dat chemische stoffen in het leefmilieu van de mens voor een groot deel verantwoordelijk zijn voor het ontstaan van kanker. Hierbij moet niet alleen worden gedacht aan chemische verontreinigingen in het algemene milieu, maar ook aan het beroepsmilieu en het individuele milieu dat een ieder voor zich creëert daar zijn manier van leven ("life style"). Tot dit laatste horen met name voedingsgewoonten en het gebruik van tabaksprodukten. De betekenis van kankerverwekkende stoffen in water en lucht wordt, hoewel niet verwaarloosbaar, geringer geacht (tabel 2.).

Tabel 2 - Bijdragen van een aantal factoren aan de kankersterfte in de Verenigde Staten [8]

Factor	Geschatte bij- bijdrage aan de totale kankersterfte (%)	Minimum en maximum bijdrage (%)
Tabak	30	25-40
Alcohol	3	2-4
Voeding (inclusief water)	35	10-70
Voedseladditieven	1	-5 ¹ -2
Voortplanting en sexueel gedrag	7	1-13
Beroep	4	2-8
Verontreiniging	2	1-5
Industriële produkten	1	1-2
Medicijnen en medisch handelen	1	0.5-3
Geofysisch (ioniserende stralen + UV) ²	3	2-4
Infectie	10?	1-?
Onbekend	?	?

1. Met inbegrip van een mogelijk beschermend effect van antioxidantia en andere conserveringsmiddelen.
2. Slechts 1 % kan als "vermijdbaar" worden beschouwd. Bekend is dat UV verantwoordelijk is voor grote aantallen huidtumoren; deze zijn verhoudingsgewijs zelden fataal.

9.7.2 De werking van carcinogene stoffen

De chemische carcinogenese (het ontstaan van kanker onder invloed van chemische stoffen) kan worden beschreven aan de hand van een aantal stadia. Eerste stap is de aanbrenging van een structuurverandering (mutatie) in het erfelijk materiaal (DNA) van de cel, de initiatie, welke, wanneer er geen sprake is van herstelprocessen, een onomkeerbaar karakter draagt. Een en ander houdt in dat er voor initiërende stoffen, althans in theorie, geen drempelwaarde bestaat.

In de tweede fase, de promotie wordt het proces van kankervorming voortgezet met behulp van celgroeistimulerende stoffen, zogenaamde promotoren. Deze omkeerbare fase neemt, in tegenstelling tot de initiatie, een lange tijd in beslag (in het geval van de mens vaak tientallen jaren). Voor de werking van promotoren wordt, evenals voor andere stoffen die het proces van kankervorming positief of negatief kunnen beïnvloeden, wel van een drempelwaarde uitgegaan.

Meer en meer wint het inzicht terrein dat, met uitzondering van gevallen waarin sprake is van de overheersende invloed van één bepaalde stof, welke in betrekkelijk hoge concentraties aanwezig is (bijvoorbeeld arbeidssituaties), het ontstaan van kanker onder invloed van stoffen als een zogenaamd multifactorieel proces moet worden beschouwd waarin zowel kankerbevorderende als beschermende factoren een rol spelen. Daarbij gaat het in geval van bijvoorbeeld voeding, behalve om de aanwezigheid en modulerende invloed van zowel natuurlijke als kunstmatige voedingsbestanddelen (bijvoorbeeld additieven), om de onderlinge verhouding en activi-

teit van activerende en desactiverende omzettingssystemen in het lichaam welke van individu tot individu variëren, als functie van genetische eigenschappen, voedselkeuze en leefwijze [3].

9.7.3 Onderzoeksmethoden

Het resultaat van de chronische dierproef is bepalend voor beoordeling van de carcinogeniteit van stoffen. De laatste jaren is een groot aantal kortdurende toetsen ontwikkeld waarmee potentieel carcinogene stoffen snel kunnen worden opgespoord. Met behulp van deze toetsen kan wisselwerking van een stof met het DNA worden vastgesteld.

Aangezien de correlatie van de uitkomsten van kortdurende toetsen met die van de chronische dierproef voor een groot aantal stoffen hoog is, hebben de toetsresultaten, in samenhang met de uitkomsten van dierexperimenten, grote ondersteunende betekenis bij de beoordeling van het al dan niet carcinogeen zijn van een stof.

Wat betreft de keuze van kortdurende testen kan worden gesteld dat het bij 9.6.2 ten behoeve van het mutageniteitsonderzoek aanbevolen minimumpakket ook voor carcinogeniteitsonderzoek relevant blijkt te zijn.

9.7.4 Grenswaarden voor carcinogene stoffen

Voor carcinogene stoffen kan in principe geen "no toxic effect level", en dus ook geen ADI worden vastgesteld. In feite geldt dat een nul-risico alleen bestaat bij een nul-blootstelling. Daarom zal voor gebruik van dergelijke stoffen in voeding en milieu in het algemeen geen toelating worden gegeven.

Is aanwezigheid in het milieu onvermijdelijk (bijvoorbeeld nitrosamines in voeding, polycyclische aromaten in de lucht) dan kan het gewenst zijn "grenswaarden" vast te stellen; dergelijke grenswaarden zijn altijd geassocieerd met een bepaald, zij het zeer klein, risico.

Ten einde een schatting te maken van de risico's die de mens loopt bij blootstelling aan carcinogene stoffen zijn verschillende modellen ontwikkeld, welke vanuit de bij proefdieren vastgestelde dosis-effect relatie extrapoleren naar een blootstelling overeenkomend met een voor de mens acceptabel risico.

Ten einde onderschatting te voorkomen wordt bij voorkeur uitgegaan van een voorzichtige benadering, te meer omdat de mens in werkelijkheid niet aan één maar, zij het in kleine hoeveelheden, aan verschillende carcinogenen tegelijk wordt blootgesteld.

In Nederland wordt uitgegaan van een lineair verband tussen dosering en tumorincidentie (mate van kankervorming) en het ontbreken van een drempelwaarde. Vanuit de laagste dosering in het dierexperiment waarbij nog een verhoogde tumorincidentie werd waargenomen, wordt een rechte lijn getrokken door de oorsprong, een en ander zoals aangegeven in fig. 1.

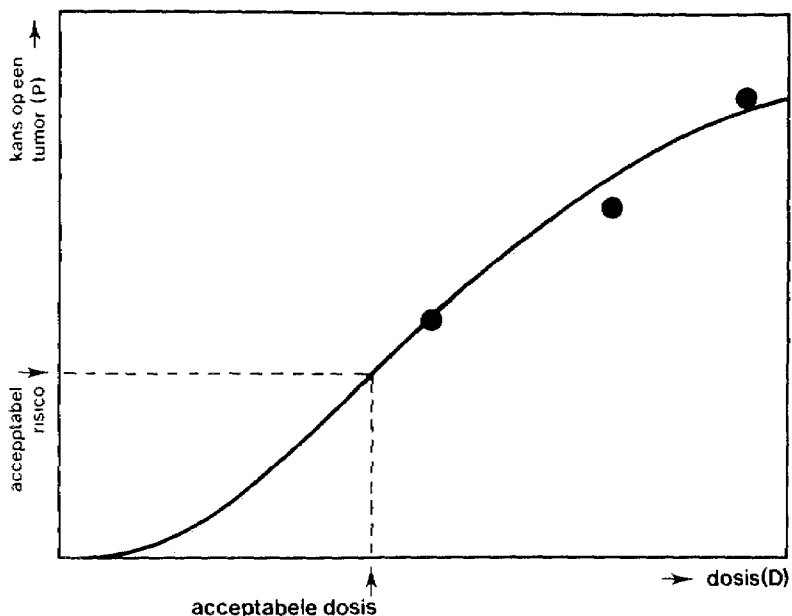


Fig. 1 - Denkbeeldige dosis-effect relatie, gebaseerd op waarnemingen bij drie blootstellingsniveau's. Uitgaande van een acceptabel geacht risico wordt een acceptabele dosis vastgesteld [5]

In Nederland wordt, in gevallen waarin blootstelling aan carcinogene stoffen niet of moeilijk totaal kan worden vermeden, een risico van 1 op 10^{-6} als acceptabel aanvaard. Dit betekent één extra kanker geval per miljoen mensen gedurende een geheel leven.

Op voornoemde wijze is bijvoorbeeld voor het, als restmonomeer in PVC-waterleidingmaterialen en voedselverpakkingen voorkomende, carcinogene vinylchloride een "aanvaardbare dagelijkse opname" van 0.2-0.5 μg vastgesteld [5].

9.7.5 Regelingen op drinkwatergebied

9.7.5.1 Algemeen

Het aantal organische stoffen waarvoor om gezondheidkundige redenen grenswaarden zijn vastgesteld in drinkwater is, zoals blijkt uit tabel 3, de

laatste jaren sterk toegenomen.

Tabel 3 - Grenswaarden voor "health related" organische stoffen in drinkwater

Organisatie	jaar	aantal grenswaarden
Wereldgezondheids-organisatie	1958 [9]	0
	1970 [10]	1
	1983 [11]	18
Environmental Protection Agency (VS)	1975 [12]	6
	1985 [13]	besluitvorming gaande
Europese Gemeenschap	1980 [14]	2

De EEG [14] geeft geen toelichting bij de door haar vastgestelde Maximaal Toelaatbare Concentraties (MTC's) van pesticiden en polycyclische aromaten welke zijn overgenomen in het onlangs gewijzigde Waterleidingbesluit [15].

Uit de uitvoerige toelichting van de Wereldgezondheidsorganisatie bij haar in 1983 verschenen "guidelines for drinking water quality" [11] blijkt onder andere dat voor evaluatie in aanmerking komende stoffen (aanwezig in grondstof, introductie tijdens behandeling en distributie) zijn geselecteerd op basis van de volgende criteria:

- duidelijke aanwijzingen voor mogelijke acute of chronische gezondheidsschade;
- tamelijk frequent in drinkwater aangetroffen in significante concentraties;
- beschikbaarheid van analytisch-chemische bepa-

lingsmethoden;

- aanwijzingen dat gehalten in water beheerbaar zijn.

9.7.5.2 Carcinogene stoffen

In geval van stoffen met carcinogene eigenschappen is door de Wereldgezondheidsorganisatie bij de vaststelling van grenswaarden een conservatieve (voorzichtige) extrapolatiewijze gehanteerd (zie 9.7.4) en arbitrair voor een "acceptabel" risico van 1 op 100.000 gekozen (één extra kankergeval per honderdduizend mensen gedurende een geheel leven). Aangezien de laagste doseringen in de (veelal in een ander kader uitgevoerde) dierproeven een factor 10^4 - 10^5 hoger liggen dan de maximaal in drinkwater voorkomende concentraties en het toegepaste extrapolatiemodel (evenals de overige) niet verifieerbaar is dragen de berekende grenswaarden een flinke mate van onzekerheid in zich. Al met al is, aldus de toelichting, een variatie van twee ordes van grootte (0.1-10x) in de uiteindelijke waarde mogelijk.

In tabel 4 zijn door de WHO voor een zevental carcinogene stoffen vastgestelde grenswaarden in drinkwater opgenomen. De door de Environmental Protection Agency recentelijk voor dezelfde verbindingen voorgestelde Recommended Maximum Contaminant Level (RMCL) bedraagt in alle gevallen nul [16]. Dergelijke, in het kader van de herziening van de Primary Drinking Water Regulations geformuleerde, RMCL's zijn als streefwaarden te beschouwen. De in de toekomst vast te stellen Maximum Contaminant Levels (MCL) dienen zo dicht mogelijk in de buurt van de RMCL's te liggen, en worden gebaseerd op gezondheidkundige overwegingen, behandelingstechnieken, behandelingskosten en andere factoren.

Tabel 4 - Grenswaarden voor een aantal carcinogene stoffen in drinkwater (met een "acceptabel" risico van 1 op 10^{-5})

Stof	WHO-guideline	EPA-RMCL
benzeen	10 µg/l	0
trichlooretheen	30 *	0
tetrachlooretheen	10 *	0
koolstof-tetrachloride	3 *	0
1,2-dichloorethaan	10	0
1,1-dichlooretheen	0.3	0
chloroform	30	
vinylchloride		0

* Vanwege onvolledige carcinogeniteitsgegevens betreft het hier zogenaamde "tentative guideline values".

9.8 Informatiebronnen

9.8.1 Mutageniteit

De mutageniteitsgegevens zijn afkomstig van literatuurreferenties uit het (on line toegankelijke) bibliografische gegevensbestand van het Environmental Mutagenic Information Centre (EMIC) in de VS, hetwelk momenteel circa 50.000 literatuurreferenties bevat.

Hoewel niet volledig geeft het EMIC-bestand toch een behoorlijk overzicht van de literatuur met betrekking tot het mutageniteitsonderzoek aan stoffen.

vens, stoffen die in goed uitgevoerde dierexperimenten tumoren (kwaadaardige gezwellen) veroorzaken, als mogelijk kankerverwekkend voor de mens dienen te worden beschouwd.

Enkele van de in 9.9.1 gepresenteerde onderzoeksresultaten zijn (nog) niet door de IARC geëvalueerd. Het betreft via RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances) verkregen resultaten van door het National Cancer Institute (NCI) in de VS, in het kader van het National Toxicology Program (NTP), uitgevoerde studies.

9.9 Resultaten van het literatuuronderzoek

9.9.1 Carcinogeniteit

Twintig van de 180 (circa 370 mogelijke isomeren) in oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen waarvan de molecuulstructuur kon worden vastgesteld zijn door de IARC met betrekking tot carcinogeniteit geëvalueerd. Tabel 5 bevat de namen van de betreffende stoffen en de resultaten van de uitgevoerde evaluaties.

In 11 gevallen (met ster gemerkt) zijn er volgens de IARC duidelijke (**) of beperkte (*) aanwijzingen voor carcinogene eigenschappen.

9.8.2 Carcinogeniteit

Informatie omtrent carcinogene eigenschappen van de aangetroffen verbindingen is in hoofdzaak verkregen via het International Agency for Research on Cancer (IARC), een gezaghebbend orgaan van de Wereldgezondheidsorganisatie. De IARC evalueert op kritische wijze de resultaten van carcinogeniteitsonderzoeken, met als doel het risico aan te geven dat de mens loopt bij blootstelling aan de betreffende stof. Selectie van stoffen vindt plaats op grond van:

- indicaties met betrekking tot humane blootstelling
- dierexperimentele aanwijzingen voor carcinogene eigenschappen en/of vermoedens omtrent gezondheidkundige risico's bij humane expositie.

De resultaten van de uitgevoerde evaluaties worden vastgelegd in de vorm van zogenaamde Monographs waarvan sinds 1972 34 delen zijn verschenen.

Tot nu toe zijn ruim 600 stoffen en industriële processen beoordeeld.

De IARC maakt gebruik van gegevens verkregen uit drie typen onderzoek:

- carcinogeniteitsstudies bij dieren
- "case-studies" en epidemiologische studies bij mensen
- mutageniteitstesten en andere kortdurende testen.

De resultaten van de uitgevoerde onderzoeken worden door de IARC onderscheiden in: sufficiënt, limited, inadequate of no evidence met betrekking tot het onderzochte effect.

De IARC gaat er voorzichtigheidshalve vanuit dat, bij afwezigheid van humane carcinogeniteitsgege-

Tabel 5 - Door de IARC geëvalueerde verbindingen

Naam	Evidence in humans	Evidence in animals	lit.
** benzeen	sufficiënt	limited	[17]
* styreen	inadequate	limited	[18]
antraceen	-	no	[19]
fenantreen	-	inadequate	[20]
fluoreen	-	inadequate	[21]
fluorantheen	-	no	[22]
pyreen	-	no	[23]
* 1,1-dichlooretheen	inadequate	limited	[24]
** tetrachloormethaan	inadequate	sufficiënt	[25]
** chloroform	inadequate	sufficiënt	[26]
* trichlooretheen	inadequate	limited	[27]
* tetrachlooretheen	inadequate	limited	[28]
** 1,2-dichloorethaan	inadequate	sufficiënt	[29]
o,p-dichloorbenzeen	inadequate	inadequate	[30]
** o-toluidine	inadequate	sufficiënt	[31]
** benzidine	sufficiënt	sufficiënt	[32]
p-chloor-o-toluidine	inadequate	inadequate	[33]
2,4-dichloorfenoxy- azijnzuur	inadequate	inadequate	[34]
2-methyl-4-chloorfenoxy- azijnzuur	inadequate	inadequate	[35]
* carbazol	-	limited	[36]

Zoals gezegd gaat de IARC er voorzichtigheidshalve vanuit dat stoffen die in goed uitgevoerde dierexperimenten tumoren (kwaadaardige gezwellen) veroorzaken als mogelijk kankerverwekkend voor de mens dienen te worden beschouwd.

De resultaten van een zestal door het NCI uitgevoerde, (nog) niet door de IARC geëvalueerde, carcinogeniteitsstudies staan vermeld in tabel 6.

Tabel 6 - Door het NCI op carcinogeniteit onderzochte verbindingen

naam	resultaat studie	lit.
bis(2-chloor-1-methylethyl)ether	negatief*	[37]
fenol	negatief	[38]
3,5-di-t-butyl-4-hydroxytolueen	negatief	[39]
ftaalzuuranhydride	negatief	[40]
4-chlooraniline	onduidelijk	[41]
p,p'-bis(dimethylamino)benzofenon	positief	[42]

* géén carcinogene eigenschappen

9.9.2 Mutageniteit

Voor 96 van de 180 geïdentificeerde verbindingen waren in het EMIC-bestand mutageniteitsgegevens voorhanden. De resultaten van de uitgevoerde onderzoeken, welke in vergelijking tot het door de Gezondheidsraad geadviseerde minimumpakket (9.6.2) over het algemeen nogal beperkt van aard waren, staan vermeld in tabel 7.

De gehanteerde verbindingssklassen zijn dezelfde als die in hoofdstuk 5. Per klasse zijn achtereenvolgens aangegevens:

- het aantal geïdentificeerde verbindingen
- het aantal op mutagene eigenschappen onderzochte verbindingen
- het overall resultaat van het uitgevoerde onder-

zoek, hetwelk de resultante is van de in de volgende vier testsysteemklassen waargenomen effecten:

- B : Bacteriën, voornamelijk *Salmonella Typhimurium* (Amestest)
- G/S: Gisten/Schimmels
- D : *Drosophila* (fruitvliegje)
- Z : Zoogdieren (het betreft een verscheidenheid aan testsystemen).

De rangschikking der organismen is van laag naar hoog. Gisten en schimmels (eukaryoten) zijn qua celopbouw en structuur meer vergelijkbaar met hogere organismen dan bacteriën (prokaryoten).

Drosophila bezit, evenals de zoogdierlever, enzym-systemen die indirect werkende mutagene stoffen kunnen activeren.

Bij zoogdiersystemen wordt onderscheid gemaakt tussen in vitro (geïsoleerde cellen, organen) en in vivo (intacte dieren) methoden en tussen testen met somatische (lichaamscellen) of met geslachtscellen. Met behulp van de diverse testsystemen kunnen verschillende typen genetische schade worden gedetecteerd.

Overigens is bijna de helft van de 96 onderzochte verbindingen slechts in een bacterieel systeem getest. Waar sprake is van een uitgebreider onderzoek (2-4 systemen) maakte in elk geval ook de Amestest deel uit van het pakket.

Tabel 7 - Resultaten van het uitgevoerde mutageniteitsonderzoek

(Groepen van) verbindingen	Aantal geïden- tif. verb.	Aantal op mutag. onderzoch- te verb.	Resultaten mut. onder- zoek		
			-	+/-	+
<u>Vluchtige stoffen</u>					
1. arom. en alif. koolwaterstoffen	10	10	8	-	2
2. zuurstofverbindingen	15	2	2	-	-
3. zwavelverbindingen	4	-	-	-	-
4. trihalomethanen	9	6	2	1	3
5. alifatische chloorverbindingen	5	5	2	1	2
<u>Matig en niet-vluchtige verbindingen</u>					
6. aromaten	19	14	12	1	1
7. anilines	19	10	8	-	2
8. nitro-aromaten	7	6	4	2	-
9. nitro-anilines	1	1	-	-	1
10. chloor-aromaten	8	7	6	1	-
11. chloor-anilines	5	4	3	-	1
12. alkyl acetyl-anilines	1	-	-	-	-
13. chloor(i)propyl-ethers	3	2	-	1	1
14. trialkylfosfaten	6	2	2	-	-
15. alkylfenolen	5	2	2	-	-
16. arom. aldehyden + furanen	14	7	6	1	-
17. fenoxxy alkoholen	-	-	-	-	-
18. N-butylbenzeensulfonamide	1	-	-	-	-
19. trimethyloxindool	1	-	-	-	-
20. p,p'bis(dim.amino)-benzofenon	1	1	-	1	-
21. alkoxyalkanen	-	-	-	-	-
22. diacetonglucose	1	1	-	-	-
23. alif. CHO-verbindingen	2	-	-	-	-
24. arom. zwavelverbindingen	3	-	-	-	-

Tabel 7 - Vervolg

(Groepen van) verbindingen	Aantal geïden- tif. verb.	Aantal op mutag. onderzoch- te verb.	Resultaten mut. onder- zoek		
			-	+/-	+
25. cresolen (tert. butyl)	2	-	-	-	-
26. terpenoïden	4	1	1	-	-
27. arom. carbonzuren	5	4	3	1	-
28. chloorbenzoëzuren	3	1	1	-	-
29. monochloorfenoxy-azijn- (propion)zuren	4	3	2	1	-
30. dichloorfenoxy-azijn- (propion)zuren	2	2	1	1	-
31. fenoxycarbonzuren	1	-	-	-	-
32. sulfonen	2	-	-	-	-
33. alkoxy-alkoholen	3	-	-	-	-
34. propoxy-ethers	1	1	1	-	-
35. cyclohexylbromide	1	-	-	-	-
36. cyclohexyljodide	1	-	-	-	-
37. alif. carbonzuren	10	5	5	-	-

Commentaar bij de tabel

- Ongeveer driekwart van de resultaten is negatief (géén mutagene werking).
- Het percentage onderzochte verbindingen in groep 2 (zuurstofverbindingen) is laag, hetgeen waarschijnlijk te verklaren is uit de weinig verdachte structuur van de meeste stoffen (alcoholen, esters, ketonen, in alle gevallen CHO-verbindingen).
- Geen van de 11 zwavelbevattende verbindingen is getest.
- Ruim driekwart van de in totaal 37 geïdentifi-

ceerde aromaten en chlooraromaten is onderzocht, met in 80 % van de gevallen een negatief resultaat.

- De stoffen met een toxicologisch gezien verdachte structuur bevinden zich vooral in de klassen 4/5 (gehalogeneerde alifaten) en 7/8/9/11 (al of niet gechlloreerde anilines en aromatische nitroverbindingen). Respectievelijk 60 % en 40 % van de uitgevoerde testen had een positief resultaat.
- In de klassen 27 t/m 37 (zwak polaire verbindingen) zijn geen eenduidig positieve effecten waargenomen.

De stoffen met een overall positief (mutageen) resultaat staan vermeld in tabel 8. Zeven ervan zijn door de IARC met betrekking tot carcinogeniteit geëvalueerd (zie ook tabel 5). In zes gevallen bestaan er naar de mening van deze organisatie duidelijke (**) of beperkte (*) aanwijzingen voor carcinogene eigenschappen.

9.9.3 Aanwezigheid in drinkwater

Hoofdstuk 5 verschaft informatie over het gedrag van de verschillende groepen van verbindingen bij bodempassage en de verschillende zuiveringen.

Voor wat betreft de in de tabellen 5 en 8 genoemde stoffen met carcinogene en/of mutagene eigenschappen zijn de volgende gegevens van belang:

- de tot de groepen 5, 11, 13, 20 en 29 behorende verbindingen kunnen bodem en zuivering geheel of gedeeltelijk passeren;
- de groepen 7 en 16 doen dit in mindere mate;
- niet of nauwelijks in drinkwater aangetroffen zijn de klassen 1, 6, 8, 9 en 10;
- tot klasse 4 (trihalomethanen) behorende verbin-

Tabel 8 - In oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen met een in het uitgevoerde mutageniteitsonderzoek, +/- en + resultaat

Stof	Klasse nr.	Testsysteem*			
		B	G/S	D	Z
** styreen	1	+	+	+	+
o,m,p-methylstyreen	1				+
broomdichloormethaan	4	+			
dibroomchloormethaan	4	+			
tribroommethaan	4	+/-			
dibroommethaan	4	+			
* 1,1-dichlooretheen	5	+/-			
* trichlooretheen	5	+/-	+	-	+
** 1,2-dichloorethaan	5	+		+	
isopropenylbenzeen	6				+/-
fluorantheen	6	+/-			+
2,3-dimethylaniline	7	+/-			
2,5/3,4-dimethylaniline	7	+			
** o-toluidine	7	+/-			+
** benzidine	7	+		+/-	+/-
1,4-dinitrobenzeen	8	+			
o-nitro-ethoxybenzeen	8	+/-			
o,p-chloornitrobenzeen	8	+/-			
4-nitrofenol	8	-			+
o,p-nitroaniline	9	+/-			
m-nitroaniline	9	+			
o,m-dichloorbenzeen	10	-			+
2-chloor-4-methylaniline	11	+			+
4-chloor-2-methylaniline	11	+			+/-
bis(2-chloorethyl)ether	13	+			-
bis(2-chloorisopropyl)ether	13	+	+		-
cinnamaldehyde	16	-			+
oo p,p'-bis(dim.amino)- benzofenon	20	+/-			
2-(4-chloor-2-methylphenoxy)- propionzuur	29	-	+		

* Zie toelichting op pag. 9.23

oo Carcinogeen volgens NCI-onderzoek (zie tabel 6.)

dingen worden bij chlorering van drinkwater gevormd.

Voor informatie (onder andere concentratie) wordt verwezen naar hoofdstuk 5 van deze mededeling.

9.10 Discussie

9.10.1 Individuele verbindingen

Uit de resultaten van het literatuuronderzoek blijkt dat drinkwater bereid uit oevergrondwater stoffen bevat met een toxische werking waarvoor in principe geen drempelwaarde bestaat. Deze conclusie sluit aan bij een door Kool et al., (43) uitgevoerde toxicologische evaluatie van ± 350 in verschillende landen in drinkwater aangetroffen organische verbindingen. Voor oppervlaktewater is een dergelijke evaluatie uitgevoerd door Van Kreijl en Dekker (± 650 Rijnwaterstoffen [44]). De aanwezigheid in drinkwater van stoffen met carcinogene en/of mutagene eigenschappen houdt niet automatisch een risico voor de gezondheid in.

9.10.1.1 Carcinogeniteit

Hoewel voor carcinogene stoffen geldt dat een nulrisico alleen bestaat bij een nul-blootstelling zijn de aangetroffen gehalten dermate laag dat, zo er al van een risico gesproken kan worden, dit, althans voor wat de individuele verbindingen betreft, in elk geval gering is.

Ten einde dit aannemelijk te maken zijn in tabel 9 voor zes van carcinogene eigenschappen verdachte alifatische chloorkoolwaterstoffen plus benzeen, de hoogst gemeten concentraties in rein water weergegeven samen met de door de Wereldgezondheidsorganisatie voor deze stoffen vastgestelde guidelines va-

lues. Zoals uiteengezet onder 9.7.5.2 is door de WHO bij de vaststelling van grenswaarden een voorzichtige extrapolatiewijze gehanteerd en arbitrair voor een "acceptabel" risico van 1 op 100.000 gekozen, hetgeen bij levenslange dagelijkse consumptie één extra kankergeval per honderdduizend mensen gedurende een geheel leven betekent. Dit theoretische, kleine risico zou, naar de mening van de WHO, zelfs nul kunnen zijn als de gehanteerde aanname met betrekking tot het ontbreken van een drempelwaarde onjuist is.

Tabel 9 - Maximale in reinwater gemeten gehalten van een aantal van carcinogene eigenschappen verdachte verbindingen in vergelijking tot de normen van de WHO

Stof	max. concentratie in rein water	guideline values van de WHO
1,1-dichlooretheen	2,9	0,3
1,2-dichloorethaan	7,6	10
trichlooretheen	0,5	30
tetrachlooretheen	0,1	10
trichloormethaan	1,6	30
tetrachloormethaan	2,4	3
benzeen	< 1	10

Alle concentraties zijn in µg/l

Uit de tabel blijkt dat (uitgaande van een acceptabel risico van 1 op 10^{-5}) in op één na alle gevallen aan de WHO-normen wordt voldaan.

De overige (niet in tabel 9 opgenomen) in oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen met, naar de mening van de IARC, duidelijke of beperkte aanwijzingen voor carcinogene eigenschappen (zie tabel 5) komen in de onderzochte reine wateren voor in concentraties kleiner dan $2 \mu\text{g/l}$. Ook hier kan van een klein risico worden gesproken.

Overigens wordt de aanwezigheid in drinkwater van stoffen met carcinogene eigenschappen, ondanks het waarschijnlijk geringe risico per individuele verbinding, over het algemeen toch als een ongewenst verschijnsel beschouwd. Zo heeft de Environmental Protection Agency in de VS recentelijk voor zeven van kankerverwekkende eigenschappen verdachte stoffen (waaronder zes van de in tabel 9 genoemde) een streefwaarde in drinkwater van nul (afwezigheid) voorgesteld (zie 9.7.5.2).

9.10.1.2 Mutageniteit

Ook voor mutagene stoffen bestaat in principe geen drempelwaarde. De in oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen zijn, in termen van de Gezondheidsraad, echter nogal onvolledig en fragmentarisch onderzocht zodat het trekken van conclusies ten aanzien van mogelijk mutagene eigenschappen voor de mens praktisch niet mogelijk is.

Voorlopig kan slechts in hooguit drie gevallen (bis(2-chloorisopropyl)ether, styreen en 1,2-dichloorethaan) van mogelijk voor de mens mutagene verbindingen worden gesproken (zie ook 9.6.2). De verzamelde literatuurgegevens laten vooralsnog in overgrote meerderheid van de gevallen een negatief resultaat zien.

Vanwege de geringe concentraties in drinkwater mag ook met betrekking tot mutageniteit worden aangenomen dat, zo er al van een risico gesproken kan worden, dit, althans voor wat de individuele verbindingen betreft, klein is.

Een en ander neemt overigens niet weg dat ook de aanwezigheid van stoffen met mutagene eigenschappen in drinkwater als een ongewenst verschijnsel moet worden beschouwd (zie onder andere standpunt Gezondheidsraad, 9.6.2).

9.10.2 Combinatiewerking

9.10.2.1 Sommatie effecten individuele stoffen

Ten einde een indruk te krijgen omtrent de gecombineerde werking van in water aanwezige individuele stoffen met carcinogene en mutagene eigenschappen ligt het voor de hand de afzonderlijke risico's (voor zover vast te stellen) te sommeren. Een dergelijke aanpak zou echter zeker tot onderschatting van het totale risico leiden aangezien:

- de meeste van de geïdentificeerde verbindingen nog niet op carcinogene eigenschappen zijn onderzocht;
- de geïdentificeerde verbindingen slechts een gering deel (ongeveer 1 %) van de totale hoeveelheid in drinkwater aanwezige stoffen uitmaken (zie hoofdstuk 5);
- er geen inzicht bestaat in de aard van optredende combinatie-effecten (zie 9.4).

Een benadering die aan genoemde bezwaren gedeeltelijk tegemoet komt is die van het toxiciteitsonderzoek met concentraten van in drinkwater aanwezige stoffen.

9.10.2.2 Onderzoek met behulp van concentraten

9.10.2.2.1 Amestestresultaten

De met behulp van de Amestest in XAD-concentraten van in oevergrondwater/drinkwater aanwezige stoffen verkregen resultaten worden beschreven in hoofdstuk 8.

In alle oevergrondwatermonsters is een specifiek effect waargenomen dat met behulp van klassieke zuiveringstechnieken slechts ten dele te verwijderen is.

De in dit hoofdstuk toxicologisch beoordeelde individuele verbindingen maken slechts een klein deel van de in de Amestest onderzochte monsters uit. Het overgrote deel van het materiaal is hoogmoleculair en daarom met behulp van GC/MS niet analyseerbaar.

Het feit dat ook twee "onverdachte" grondwateren een zelfde specifiek effect in de Amestest vertoonden doet het vermoeden rijzen dat de in oevergrondwatermonsters waargenomen mutagene activiteit, althans voor het grootste deel, niet is toe te schrijven aan de met behulp van GC/MS geanalyseerde verbindingen maar wordt veroorzaakt door vooralsnog onbekende (hoogmoleculaire) stoffen. Een en ander sluit goed aan bij de resultaten van het uitgevoerde literatuuronderzoek welke, voor wat betreft de Amestest, zijn samengevat in tabel 10.

Tabel 10 - Amestestresultaten in oevergrondwater/
drinkwater aangetroffen individuele
stoffen

opgehelderde molecuul- structuren		189
in de Amestest onder- zochte verbindingen		98
resultaten Amestest	-	70
	+/-	19
	+	9

Uit de tabel blijkt dat slechts 5 % van de onder-
zochte verbindingen eenduidig positief is in de
Amestest.

Ten einde de gevonden Amestestresultaten te kunnen
interpreteren is aanvullend mutageniteitsonderzoek
(zoogdiersystemen) noodzakelijk, gevolgd door:

- fysisch-chemische karakterisering van de voor
mutagene werking verantwoordelijke groepen van
verbindingen;
- (indien mogelijk) identificatie mutagene stof-
fen;
- evaluatie mogelijke gezondheidsrisico's;
- (aanpassing zuiveringssystemen).

9.10.2.2.2 Carcinogeniteitsonderzoek

Recentelijk is door onderzoekers van het RIVM een
carcinogeniteitsstudie uitgevoerd met, door middel
van adsorptie aan XAD-hars verkregen, Amesmutagene
concentraten van in drinkwater bereid uit opper-

vlaktewater aanwezige stoffen [45]. De uitkomst van dit onderzoek was negatief, er werd geen verhoogde tumorincidentie (kwaadaardige gezwelgroei) waargenomen.

De resultaten van een aantal in de VS en Frankrijk uitgevoerde onderzoeken (voor een overzicht, zie ref. [43]) zijn weliswaar positief maar aan de gehanteerde proefopzet kleven bezwaren.

9.10.2.3 Epidemiologisch onderzoek

De resultaten van een aantal van de tot nu toe uitgevoerde studies laten zien dat in gebieden waar drinkwater wordt bereid uit oppervlaktewater een enigszins hogere sterfte aan bepaalde typen kanker optreedt dan in streken waar grondwater de grondstof is.

In de VS uitgevoerde onderzoeken geven aan dat hoge gehalten trihalomethanen (gevormd bij chlore-ring) mogelijkwijze aanleiding geven tot een verhoogd kankerrisico (blaas, darmen).

Vaststelling van causale relaties (welke stoffen zijn verantwoordelijk) en kwantificering van mogelijke gezondheidsrisico's is pas mogelijk na voortgezet onderzoek.

Voor een uitgebreider overzicht van de uitgevoerde studies wordt verwezen naar referentie [43].

9.10.3 Nog niet geïsoleerde verbindingen

De in het oevergrondwateronderzoek geïsoleerde en geanalyseerde stoffen vertegenwoordigen slechts een klein deel van de in het water aanwezige organische verbindingen. Met name hydrofiele stoffen, onttrekken zich nog grotendeels aan onze waarneming.

Ten einde een beter inzicht te krijgen in de toxicologische gesteldheid van diverse drinkwatertypen

dienen methoden te worden ontwikkeld om hoogmoleculaire en polaire verbindingen te kunnen analyseren.

9.10.4 Bijdragen andere milieucompartimenten

Een beoordeling van de gezondheidkundige betekenis van de aanwezigheid in drinkwater van organische verbindingen hangt nauw samen met de omvang van de bijdrage van drinkwater aan de totale (lucht + water + voeding) dagelijkse belasting van de mens met stoffen.

Over de omvang van de bijdrage van de verschillende routes aan de belasting van de individuele mens met de in dit hoofdstuk beoordeelde verbindingen is weinig bekend. Uitzondering hierop vormt de groep van vluchtige organische halogeenverbindingen. In Duitsland uitgevoerde onderzoeken [46] naar de aanwezigheid van een aantal van dergelijke stoffen in drinkwater, lucht en voeding hebben uitgewezen dat vooral de ingeademde lucht in belangrijke mate bijdraagt aan de dagelijkse belasting van de mens. De resultaten voor een viertal veel voorkomende verbindingen staan vermeld in tabel 11.

Tabel 11 - Gemiddelde dagelijkse belasting van de mens met vier organische halogeenverbindingen via lucht, voeding en drinkwater volgens een Duitse studie [46]

stof	totaal	lucht	voeding	drinkwater
chloroform	10 µg	53 %	21 %	26 %
tetrachloorkoolstof	15 µg	99 %	0,5 %	0,5 %
trichlooretheen	51 µg	95 %	3 %	2 %
tetrachlooretheen	113 µg	97 %	2 %	1 %

Dagelijks neemt de mens (aldus genoemd onderzoek) gemiddeld circa 200 µg van betreffende verbindingen in, waarvan 6 % via drinkwater en levensmiddelen en 94 % via de lucht. Overigens gaat het hier om theoretische opnameniveaus, gebaseerd op in genoemde dragers aanwezige gehalten. Wat de werkelijke opname uit de lucht betreft is gebleken dat tetrachlooretheen door de longen nauwelijks opgenomen wordt, en chloroform, trichlooretheen en tetrachloorkoolstof voor respectievelijk 31 %, 12 % en 18 %.

De resultaten van een soortgelijke Amerikaanse studie [47] staan vermeld in tabel 12.

Tabel 12 - Dagelijkse blootstelling van de mens aan een viertal organische halogeenvverbindingen via lucht, voeding en drinkwater volgens een Amerikaanse studie [47]

stof	range*	gemiddeld	lucht	voeding + drinkwater
1,1,1-trichloorethaan	50-100 µg	370 µg	99 %	1 %
chloroform	140-370 µg	194 µg	32 %	68 %
trichlooretheen	10-300 µg	84 µg	98 %	2 %
tetrachlooretheen	25-600 µg	179 µg	99 %	1 %

* waarden variëren onder andere per dag (werkdag-weekend), seizoen en beroep.

De resultaten van het Amerikaanse onderzoek komen in grote lijnen overeen met die van de Duitse studie. De aanzienlijk hogere chloroformexpositie in laatstbesproken onderzoek is praktisch volledig

toe te schrijven aan de nogal hoge gehalten van deze verbinding in het Amerikaanse drinkwater.

9.10.5 Internationaal overleg over zwarte lijst stoffen

In internationaal verband wordt sinds het midden van de zeventiger jaren in verscheidende ambtelijke kaders overleg gepleegd om tot kwaliteitsverbetering van oppervlaktewater te komen. Voor Nederland zijn de belangrijkste overlegkaders in dit verband de Europese gemeenschappen en de Internationale Rijncommissie. De EEG-richtlijn van 4 mei 1976 [48] en het Rijnchemieverdrag (1976) schrijven voor dat maatregelen genomen dienen te worden ter

- a) beëindiging van de waterverontreiniging door lijst I-stoffen (zwarte lijststoffen) en,
- b) vermindering van de waterverontreiniging door lijst-II-stoffen (grijze stoffen).

Volgens de EEG-kaderrichtlijn is een zwarte-lijst-stof [49]

- een bepaalde afzonderlijke stof,
- die deel uitmaakt van een der families en groepen van stoffen genoemd in Lijst I van de Bijlage bij de kaderrichtlijn,
- die is gekozen in hoofdzaak op basis van zijn toxiciteit, persistentie en bio-accumulatie,
- die niet biologisch onschadelijk is of snel wordt omgezet in biologisch onschadelijke stoffen,
- waarvoor de grenswaarden bedoeld in artikel 6 van de kaderrichtlijn zijn vastgesteld.

Door de EEG-commissie zijn voorlopig 129 stoffen geselecteerd die in aanmerking komen voor de zwarte lijst [50]. Selectie heeft plaatsgevonden op basis van produktie, gebruik en toxiciteit (voor zowel waterorganismen als zoogdieren). Deze 129 stoffen

zullen de komende jaren in studie worden genomen door de Commissie. Momenteel is alleen voor kwik- en cadmiumverbindingen een uitvoeringsrichtlijn vastgesteld waarin grenswaarden voor lozingen.

Van de in oevergrondwater/drinkwater aangetroffen verbindingen komen er 30 voor op de lijst van 129. Mogelijke isomeren meegerekend zijn dit er 40.

9.11 Conclusies en aanbevelingen

- Gezien de lage concentratie in oevergrondwater/-drinkwater zijn de geïdentificeerde organische verbindingen slechts beoordeeld op carcinogene en mutagene eigenschappen (geen drempelwaarde voor effect).
- Minstens (de beschikbare literatuurgegevens zijn tamelijk beperkt) 31 van de 180 aangetroffen verbindingen bezitten carcinogene en/of mutagene eigenschappen.
- Het gezondheidsrisico per individuele carcinogene/mutagene verbinding is, voor zover aan te geven, klein.
- Over het risico als gevolg van combinatiewerking bestaat onduidelijkheid; aanbevolen wordt aanvullend mutageniteitsonderzoek met concentraten te verrichten gevolgd door:
 - karakterisering van de voor (eventuele) mutagene werking verantwoordelijke (groepen van) verbindingen,
 - evaluatie mogelijke gezondheidsrisico's.
- Met het oog op eventuele nadelige effecten op de gezondheid verdient het aanbeveling carcinogene en mutagene stoffen zoveel mogelijk uit drinkwater te weren.

9.12 Dankwoord

De auteur is dank verschuldigd aan de heren drs. C.A. van der Heijden, drs. E.I. Krajnc en dr. C.F. van Kreijl van het RIVM voor hun bereidheid het concept-hoofdstuk kritisch door te lezen en hun waardevolle commentaar.

9.13 Literatuur

1. OECD, 1981. Guidelines for testing of chemicals.
2. Voedingsraad, 1984. Advies voedseladditieven en -verontreinigingen; technologische en toxicologische richtlijnen. Ministerie WVC, Verslagen, Adviezen, Rapporten: nr. 28.
3. Koeman, J.H., 1984. Chemische gevaren in de voeding. Chemisch Magazine: 135-141.
4. Gezondheidsraad, 1981. Advies inzake mutageniteit van chemische stoffen. Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Verslagen, Adviezen, Rapporten: nr. 47.
5. Engelse, L. den, Ferron, V.J. en Heijden, C.A. van der, 1983. Chemische carcinogenese. Pudoc, Wageningen.
6. Heijden, C.A. van der, 1984. "Grenswaarden" voor kankerverwekkende stoffen in lucht. Lucht en omgeving, 89-92.
7. Gezondheidsraad, 1979. Carcinogeniteit van chemische stoffen. Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Verslagen, Adviezen, Rapporten: nr. 4.
8. Doll, R. & R. Peto, 1981. The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. Journal of the National Cancer Institute 66: 1191-1308.
9. World Health Organization, 1958. International Standards for drinking water. WHO, Geneve.

10. World Health Organization, 1970. European Standards for drinking water. WHO, Geneve.
11. World Health Organization, 1984. Guidelines for drinking water quality. WHO, Geneve.
12. US Environmental Protection Agency, 1976. National Interim Primary Drinking Water Regulation, EDA-570/9-76-003. US Gov. Printing Office, Washington DC.
13. Cotruvo, J.A. and Vogt, C., 1984. Development of Revised Primary Drinking Water Regulations. Journal AWWA 76: 34-38.
14. De Raad van de Europese Gemeenschappen, 1980. Richtlijn van de Raad betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen: nr. L 229/11-29.
15. Wijziging van het Waterleidingbesluit, 1984. Staatsblad 220: 1-36.
16. Federal Register, June 1984.
17. IARC Monographs 29: 93 - 148 (1982)
18. " " 19: 231 - 274 (1979)
19. " " 32: 105 - 121 (1983)
20. " " 32: 419 - 430 (1983)
21. " " 32: 365 - 371 (1983)
22. " " 32: 355 - 364 (1983)
23. " " 32: 431 - 445 (1983)
24. " " 19: 439 - 459 (1979)
25. " " 20: 371 - 401 (1979)
26. " " 20: 401 - 427 (1979)
27. " " 20: 545 - 572 (1979)
28. " " 20: 491 - 514 (1979)
29. " " 20: 429 - 449 (1979)
30. " " 29: 213 - 238 (1982)
31. " " 27: 155 - 175 (1982)
32. " " 29: 149 - 183 (1982)
33. " " 16: 277 - 285 (1978)

34. IARC Monographs 15: 111 - 138 (1977)
35. " " 30: 255 - 269 (1983)
36. " " 32: 239 - 245 (1983)
37. NCI, Technical Report series NCI-CG-TR-191,79
38. " " " NCI-CG-TR-203,80
39. " " " NCI-CG-TR-150,79
40. " " " NCI-CG-TR-159,79
41. " " " NCI-CG-TR-189,79
42. " " " NCI-CG-TR-181,79
43. Kool, H.J., Kreijl, C.F. van and Zoeteman, B.C.J., 1982. Toxicology assessment of organic compounds in drinking water, CRC Critical Reviews in Environmental Control 12: 307-357.
44. Kreijl, C.F. van en Dekker, R.H., 1984. Voorstel voor nieuwe door de subgroep carcinogene stoffen van de IRC in studie te nemen stoffen.
45. Kool, H.J., Kuper, H., Haringen, H. van and Koeman, J.H., 1985. A carcinogenicity study with mutagenic organic concentrates of drinking water in the Netherlands. Food Chem. Toxicology 23: 79-85.
46. Bauer, U., 1981. Belastung des Menschen durch Schadstoffe in der Umwelt-Untersuchungen über leicht flüchtige organische Halogen-verbindungen in Wasser, Luft, Lebensmitteln und im menschlichen gewebe. IV. Mitteilung: Bilanzierung der Belastung des Menschen durch Organohalogenverbindungen aus der Umwelt.
Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B. 174: 556-583.
47. Wallace, L.A. et al., 1984. Personal Exposure to Volatile Organic compounds. I. Direct measurements in Breathing-Zone Air, Drinking Water, Food, and Exhaled Breath. Env. Research 35: 293-319.
48. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. L 129/23, 18 mei 1976.

49. Dekker, R.H., 1983. Zwarte-lijststoffen; stand van zaken in de Europese Gemeenschappen. H₂O 12: 274-279.
50. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. C 176/9, 14 juli 1982.

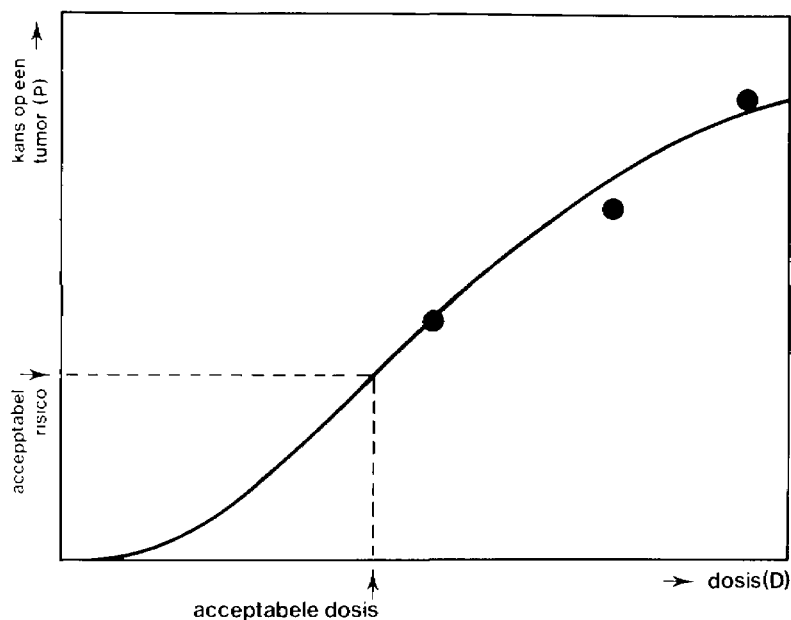


Fig. 1 - Denkbeeldige dosis-effect relatie, gebaseerd op waarnemingen bij drie blootstellingsniveau's. Uitgaande van een acceptabel geacht risico wordt een acceptabele dosis vastgesteld [5]

In Nederland wordt, in gevallen waarin blootstelling aan carcinogene stoffen niet of moeilijk totaal kan worden vermeden, een risico van 1 op 10^{-6} als acceptabel aanvaard. Dit betekent één extra kanker geval per miljoen mensen gedurende een geheel leven.

Op voornoemde wijze is bijvoorbeeld voor het, als restmonomeer in PVC-waterleidingmaterialen en voedselverpakkingen voorkomende, carcinogene vinylchloride een "aanvaardbare dagelijkse opname" van 0.2-0.5 μg vastgesteld [5].

9.7.5 Regelingen op drinkwatergebied

9.7.5.1 Algemeen

Het aantal organische stoffen waarvoor om gezondheidkundige redenen grenswaarden zijn vastgesteld in drinkwater is, zoals blijkt uit tabel 3, de

10 ZUIVERINGSPROCESSEN VOOR DE BEREIDING VAN DRINKWATER
UIT OEVERGRONDWATER

dr. J.C. Kruithof

10.1 Inleiding

In de hoofdstukken 3 tot en met 9 van deze mededeling is uitgebreid ingegaan op de kwaliteitsaspecten van oevergrondwater en het daaruit bereide drinkwater. In dit hoofdstuk zal aandacht worden besteed aan de processen die voor de drinkwaterbereiding uit oevergrondwater worden toegepast. Allereerst is een inventarisatie verricht voor de zuiveringssystemen van alle bedrijven die aan het chemische, biologische en organoleptische onderzoek, dat in deze mededeling is beschreven, hebben deelgenomen. Achtereenvolgens zijn de processen weergegeven voor de bereiding van drinkwater uit Rijnsoevergrondwater, grondwater van een diepe winning in het riviereengebied en Oude Rijn-oevergrondwater. Hierbij zal aandacht worden besteed aan de totale procesgang, de uitvoering van de klassieke zuivering en recent geïntroduceerde uitbreidingen van de zuivering.

Na de inventarisatie zal kort worden ingegaan op het effect van de klassieke zuivering op chemische, biologische, toxicologische en organoleptische parameters.

Het hoofdstuk zal worden besloten met een beschrijving van de processen gericht op de verwijdering van smaakveroorzakende en potentieel schadelijke stoffen, die op drie locaties worden toegepast.

Kort zal worden ingegaan op de verkregen resultaten en de (eventueel) optredende neveneffecten.

10.2 Inventarisatie van zuiveringsprocessen voor de bereiding van drinkwater uit oevergrondwater

Bij het onderzoek naar de kwaliteitsaspecten van drinkwater bereid uit oevergrondwater zijn 18 produktielocaties betrokken.

De betrokken locaties te zamen met hun zuiveringsproces zijn weergegeven in tabel 10.1.

Tabel 10.1 - Oevergrondwaterbedrijven en hun zuiveringsprocessen

Produktielocatie	Klassieke zuivering en ontharding	Additionele zuivering
1. Remmerden	B-DF	AK-B-SF-Inf
2. Zwijndrecht	B-DF-B-DF	O ₃ -NCl
3. H.I. Ambacht	B-SF-B-SF	
4. Schoonhoven	(B)-DF	
5. H'veld-Giessendam	B-DF-B-SF	B-AK-UV
6. Bergambacht (Dijklaan)	B-SF	
7. Lekkerkerk	B-DF-B-DF	
8. Bergambacht (Rodenhuis)	B-DF-B-SF	
9. Zwolle	B-DF-B-SF	AK-B (als pi)
10. Nieuw Lekkerland	B-DF-B-SF	
11. Lent	B-SF	
12. Tiel	B-SF	
13. Lexmond	B-SF	
14. Dordrecht	B-VV-B-DF-B-SF	
15. 's Gravendeel	B-B-DF-B-DF-IW-B	
16. Alphen aan de Rijn	B-DF-PO-B-DF	
17. Hazerswoude	B-SF-B-PO-B-SF	
18. Woerden	B-DF-B-PO-B-SF	

In de tabel worden de volgende afkortingen gehanteerd:

B = beluchting
DF = droogfiltratie
SF = snelfiltratie
VV = vlokvorming en vlokverwijdering
IW = ionenwisseling
PO = pelletontharding
AK = actieve koolfiltratie
Inf = infiltratie
O₃ = ozonisatie
NCl = nachloring
UV = uv-desinfectie
(pi = op proefinstallatieschaal).

Locatie 1 tot en met 13 zuiveren oevergrondwater in het stroomgebied van de Rijn. Locatie 14 en 15 zuiveren diep grondwater zonder een duidelijke invloed van de rivier. Locatie 16 tot en met 18 zuiveren oevergrondwater in het stroomgebied van de Oude Rijn.

Uit deze tabel komt naar voren dat doorgaans de zuivering van oevergrondwater plaatsvindt middels een conventionele grondwaterzuivering, die erop gericht is ijzer, mangaan, ammonium en methaan uit het water te verwijderen. Alle bedrijven zijn dan ook uitgerust met minimaal één beluchting en minimaal één filtratiestap. Deze filtratiestap kan bestaan uit een droogfiltratie of een snelfiltratie. Afhankelijk van het ijzer-, mangaan- en ammoniumgehalte van het te zuiveren water bestaat de zuivering uit een enkelvoudige of dubbele beluchting en filtratie. Bij de geïnventariseerde processen komen de volgende combinaties voor:

een enkelvoudige droogfiltratie	1x
een enkelvoudige snelfiltratie	4x
een dubbele droogfiltratie	4x
een dubbele snelfiltratie	2x
een droogfiltratie gevolgd door een snelfiltratie	7x

Bij de bedrijven worden zeer verschillende beluchtingssystemen toegepast. Enige voorbeelden zijn:

- een niet geforceerde beluchting
- beluchting via een overstort of een cascade
- een compressie- of venturibeluchting
- beluchting via draai-, paraplu- of Limburgse sproeiers.

Ook de filtratiecondities zijn zeer verschillend. De filtratiesnelheden variëren van 1,6-18 m/h. De looptijd van de voorfilters varieert van 24-168 h, voor de nafilts ligt de looptijd tussen 120 en 336 h.

Op de ontzijdering, ontmanganing en nitrificatie door in afhankelijkheid van deze zuivering de procescondities zal in het kader van deze mededeling niet worden ingegaan.

Vijf locaties, die diep grondwater en oevergrondwater uit het stroomgebied van de Oude Rijn zuiveren, passen een deelontharding toe.

De grondwaterverwerkende bedrijven (Dordrecht en 's-Gravendeel) passen een vlokformingsproces met een kalkdosering en een ionenwisseling toe. Te 's-Gravendeel zal in de naaste toekomst de ionenwisseling worden vervangen door een pelletontharding. Alle drie bedrijven in het Oude Rijn-gebied passen een pelletontharding toe.

In de loop der jaren is de kwaliteit van het oever-

grondwater ongunstig beïnvloed door stoffen die reuk- en smaakproblemen opleveren en door stoffen die schadelijk kunnen zijn voor de volksgezondheid (zie de hoofdstukken 1, 5, 7, 8 en 9). Ten einde deze problemen het hoofd te bieden heeft een aantal bedrijven de zuivering uitgebreid met processen die erop gericht zijn organische stoffen te verwijderen of om te zetten.

Te Remmerden wordt na de klassieke zuivering een actieve koolfiltratie toegepast in het kader van een infiltratieproject van de WMN en het RIVM.

Hierbij wordt het water na de koolfiltratie belucht en na snelfiltratie geïnfiltreerd in de bodem.

In Zwijndrecht wordt na de dubbele filtratie het water aan een ozonisatie onderworpen, waarbij organische stoffen die smaak veroorzaken, worden omgezet. Naast dit positieve effect veroorzaakt de ozonisatie echter nagroei van bacteriën, die tot op heden bestreden wordt door de toepassing van een nachloring.

Te Hardinxveld-Giessendam wordt na de dubbele filtratie het water nogmaals versproeid en dan onderworpen aan een actieve koolfiltratie. Hierdoor worden reuk en smaak gedurende lange tijd uit het water verwijderd. Actieve koolfiltratie leidt echter bij korte filterlooptijden tot verhoogde koloniegetallen. Om deze koloniegetallen te verlagen wordt een nadesinfectie met uv-straling toegepast.

Ook in Zwolle en Tiel zal in de naaste toekomst koolfiltratie worden geïntroduceerd. In Zwolle zijn op proefinstallatieschaal reeds vele jaren koolfiltratieproeven uitgevoerd voor 40 m³/h water. Als nazuivering wordt in Zwolle alleen beluchting toegepast, in Tiel wordt overwogen korte tijd te chloren.

10.3 Invloed van de klassieke zuivering op chemische, biologische, organoleptische en toxicologische parameters

Uit de verrichte inventarisatie is slechts in beperkte mate de invloed van de klassieke zuivering op de gemeten kwaliteitsparameters af te leiden. Alleen voor Hardinxveld-Giessendam, Bergambacht (Rodenhuis), Tiel, 's Gravendeel en Alphen a/d Rijn zijn voor het ruwe water en het snelfiltraat gegevens voorhanden. De invloed van de klassieke zuivering op uv-extinctie, KMnO_4 -getal, AOC1, $\text{X}_{2,7}\text{OCl}$ en EOCl-gehalte is weergegeven in tabel 10.2 (zie tevens hoofdstuk 4).

Tabel 10.2 - Invloed van de klassieke zuivering op enige groepparameters

Bedrijf	Parameters											
	uv-extinctie		KMnO_4 -getal		DOC		AOC1		$\text{X}_{2,7}\text{OCl}$		EOCl	
	m^{-1}		mg/l		mg/l		$\mu\text{g/l}$		$\mu\text{g/l}$		$\mu\text{g/l}$	
	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na
Hardinxveld-G.	6,9	5,1	-	-	3	2,6	15	14	5,9	5,7	1,9	0,5
	-	6,0	-	-	2,9	2,2	10	11	-	-	4,9	1,5
Bergambacht	5,9	5,1	4,9	4,1	1,6	1,7	5	9	3,1	3,5	0,8	1,1
(Rodenhuis)												
Tiel	5,8	4,5	6,9	4,9	1,6	1,3	5	5	2,6	3,8	0,3	0,1
	5,2	4,4	-	-	2,0	1,9	-	5	-	1,1	0,2	0,2
's-Gravendeel	16,6	16,2	-	-	6,3	5,7	6	20	4,5	2,4	0,7	0,9
Alphen	46	26	30	26	11,5	14	5	5	4,5	2,5	1,2	0,4

Uit de tabel blijkt dat de uv-extinctie en het KMnO_4 -getal licht afnemen, het DOC-gehalte blijft

min of meer constant of vertoont ook enige daling. De organochloorparameters geven nergens een significante reductie van het gehalte te zien, al vertoont het COCl-gehalte meestal een daling. Ook de organostikstof- en zwavelgehalten volgen deze trend.

In grote lijnen sluit het concentratieverloop van de organische microverontreinigingen zich hierbij aan. Zie hiervoor hoofdstuk 5 en in het bijzonder de tabellen 5.5a en b, 5.7 en 5.8. Hierin is duidelijk gemaakt dat sterk lipofiele verbindingen adsorberen aan het bodemmateriaal en derhalve niet in het oevergrondwater worden aangetroffen. Alleen meer polaire stoffen (trichloormethaan, fenoxiazijnzuur, aniline, diacetonglucose, oxaalzuur) bereiken de waterwinning. Voor de klassieke zuivering gelden in grote lijnen dezelfde regels als voor de bodempassage. Wanneer niet-afbreekbare organische stoffen het bodempakket passeren zullen ze ook niet door adsorptie bij de filtratie worden tegengehouden.

Wel zullen vluchtige aromaten en halogeenkoolwaterstoffen ten dele verwijderd kunnen worden bij de aan de filtratie voorafgaande beluchting. Dit is het geval voor stoffen zoals methaan, dichlooretheen en dichloorethaan.

Naast adsorptie aan het bodemmateriaal treden ook chemische en biologische processen in het bodempakket op. Dit kan leiden tot de vorming van bijvoorbeeld chloorbenzoezuur, carbonzuren en anilines, die in de volgende zuivering maar zeer ten dele verwijderd worden.

De meer polaire (hydrofiele) organische stoffen passeren dus de bodem en tevens de klassieke zuivering. Deze klasse van verbindingen verdient dus de

aandacht bij nader zuiveringsonderzoek. Dit is vooral het geval voor smaakstoffen en toxicologisch verdachte verbindingen.

Een belangrijke groep van organische stoffen zijn de verbindingen die de reuk en smaak van het water negatief beïnvloeden. Deze smaak kan veroorzaakt worden door terpenoïde stoffen en chlooraromaten uit het oppervlaktewater, die de bodem passeren of tijdens de bodempassage worden gevormd. De terpenoïde verbindingen passeren de klassieke zuivering. Wanneer deze verbindingen in het ruwe water aanwezig zijn wordt dus ook de reuk en smaak van het drinkwater negatief beïnvloed.

Op de smaak van het water is uitgebreid ingegaan in hoofdstuk 7. Hierbij is echter alleen aandacht geschonken aan de smaak van het reine water, zodat zuiveringseffecten niet beoordeeld kunnen worden. Ondanks dit feit geven de hoogte van de smaakgetallen van het reine water aan dat smaakproblemen bij oevergrondwaterverwerkende bedrijven sterk de aandacht verdienen.

Een laatste belangrijke parameter voor de beoordeling van de zuivering is het mutagene effect in de Amestest. Alle uit ruw oevergrondwater geïsoleerde monsters vertonen een mutagene activiteit in stam TA 98 in aanwezigheid van leverhomogenaat. De klassieke zuivering geeft in alle gevallen een verlaging van dit effect.

Samenvattend kan worden gesteld dat de klassieke zuivering slechts een zeer beperkte invloed heeft op de gemeten kwaliteitsparameters. Het gehalte aan groeuparameters en individuele stoffen wordt nauwelijks of zelfs in het geheel niet verlaagd. Ook de

smaak wordt naar verwachting nauwelijks verbeterd. De klassieke zuivering geeft wel een reductie van het gehalte aan vluchtige stoffen en van het mutagene effect in de Amestest.

Het zij echter benadrukt dat de klassieke zuivering wordt toegepast voor de verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium en niet voor reductie van het gehalte aan organische stoffen. Indien de waterkwaliteit dit noodzakelijk maakt dienen andere zuiveringsprocessen toegepast te worden.

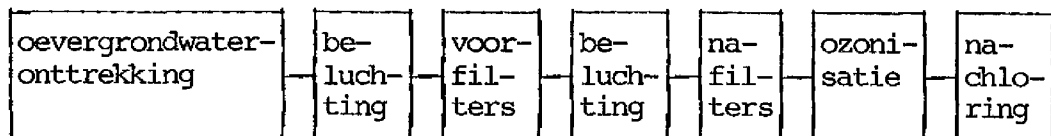
10.4 Invloed van ozonisatie en actieve koolfiltratie op chemische, biologische, organoleptische en toxicologische parameters

Op enkele locaties is, primair ter bestrijding van reuk- en smaakproblemen, een additionele zuiveringsstap geïntroduceerd. Vanaf 1973 past Zwijndrecht ozonisatie toe, vanaf 1983 past Hardinxveld-Giessendam een actieve koolfiltratie toe. Ook in Zwolle wordt op proefinstallatieschaal reeds enige jaren koolfiltratie toegepast. In deze paragraaf zal op deze processen worden ingegaan.

10.4.1 Ervaringen in Zwijndrecht

Proces:

Het zuiveringsproces te Zwijndrecht ziet er als volgt uit:



Na de beide droogfiltraties wordt een ozonisatie toegepast. Hierbij stroomt het snelfiltraat onder eigen verhang naar een ozoncontactkamer welke verdeeld is in vier compartimenten. De compartimenten worden beurtelings opwaarts en neerwaarts doorstroomd. Op de bodem van de laatste twee compartimenten zijn keramische buizen aangebracht, waardoor een ozondosering plaatsvindt. Tenslotte wordt aan het te distribueren water chloor gedoseerd.

Resultaten:

Het effect van de ozondosis is nagegaan op de smaakdrempel, de kleur en het restozongehalte. De resultaten zijn weergegeven in figuur 10.1.

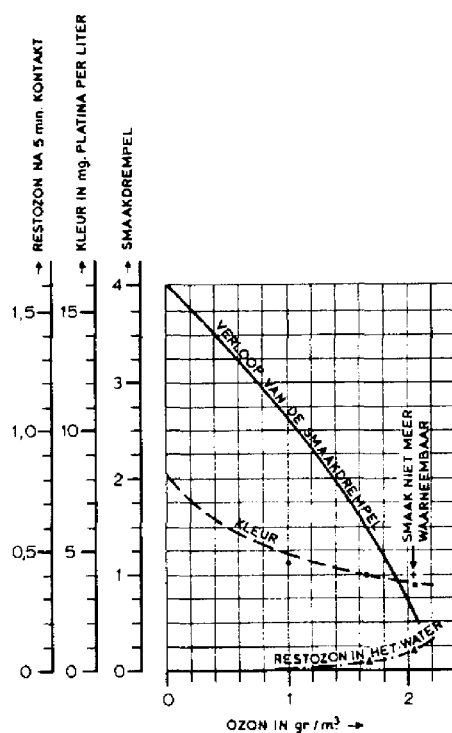


Fig. 10.1 - Effect van ozon op het drinkwater in
Zwijndrecht

Ozonisatie verbetert de smaak en vermindert de kleur van het water. Een dosis van 2 mg/l ozon

geeft een optimaal effect en deze dosis is in eerste instantie dan ook toegepast.

Deze dosis leidt echter tot sterke nagroeiproblemen. Om deze reden is in de loop der tijd de ozon-dosis teruggebracht tot 0,78 mg/l bij een waterproductie van 150 m³/h en 1,44 mg/l bij een productie van 300 m³/h.

Ook onder deze omstandigheden heeft ozon een positief effect (zie de betreffende hoofdstukken en tabel 10.3).

Tabel 10.3 - Invloed van ozonisatie op enige groepparameters

Parameter	ruw water	ozonaat
TOC-gehalte (mg/l)	5,0	3,8
AOX (µg/l)	13	9
X _{2,7} ^{OX} (µg/l)	4	2
EOX (µg/l)	1,1	0,8
X _{2,7} ^{OS} (µg/l)	41	10

Ook het gehalte aan sommige individuele verontreinigingen (zie tabel 5.7) en de mutageniteit in de Amestest voor stam TA 98 + S9-mix worden verlaagd. Ook de smaak voldoet nog steeds aan de gestelde eisen.

Ozonisatie heeft dus een positief effect op kwaliteitsparameters, waaronder smaak. Daarnaast treden echter ook neveneffecten op.

Neveneffecten

Door ozonisatie treedt een stijging van de mutageniteit in de Amestest voor stam TA 98-S9-mix op. Van groot belang is de stijging van het AOC-gehalte van 10 µg acC/l in ruw water tot 40 µg acC/l in geozoniseerd water (zie hoofdstuk 6). Dit AOC-gehalte geeft aanleiding tot een versterkte nagroei in het distributiesysteem. Om deze nagroei te bestrijden moet een nachloring (met cc 0,2 mg/l) worden toegepast. Deze nachloring vermindert de nagroei maar leidt tot de vorming van nevenproducten (zie tabel 10.4). Ondanks de nachloring dient regelmatig gespuid te worden.

Tabel 10.4 - Neveneffecten van een op de ozonisatie volgende nachloring

Parameter	ozonaat	gechloord ozonaat
THM (µg/l)	0	44 - 108
AOX (µg/l)	9	48
X _{2,7} OX (µg/l)	2	37
EOX (µg/l)	0,8	7,9

Daarnaast worden verbindingen zoals cyclohexylbromide en jodide gevormd. De exacte oorzaak van deze vorming is nog enigszins speculatief.

Chloring leidt tevens tot een sterke stijging van de mutageniteit in de Amestest voor stam TA 100-S9-mix.

Eindresultaat

Ozonisatie heeft een positief effect op kwaliteitsparameters. Vooral de smaak wordt sterk verbeterd. Als negatieve factor dient de vorming van afbreekbare stoffen te worden vermeld. Deze leidt tot een

sterke nagroei.

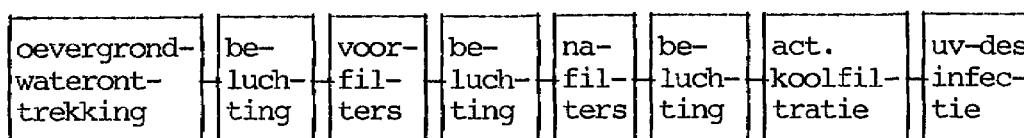
Momenteel wordt deze nagroei met een chloring bestreden. Dit leidt tot de vorming van gehalogeneerde produkten en een verhoogde mutageniteit in de Amestest.

Onderzoek naar andere methoden om de nagroei te voorkomen zijn derhalve gewenst.

10.4.2 Ervaringen te Hardinxveld-Giessendam

Proces

Het zuiveringsproces te Hardinxveld-Giessendam ziet er als volgt uit:



Na de droog- en snelfiltratie wordt een actieve koolfiltratie toegepast. Hierbij stroomt het snel filtraat over de actieve kool met een filtratiesnelheid van 3-6 m/h (een contacttijd van 15-30 minuten). Door de koolfiltratie treedt bij korte filterlooptijden een verhoging van het koloniegetal op. Deze verhoging wordt bestreden met een eindstandige uv-desinfectie met een uv-dosis van 20 mW/s.cm².

Resultaten

De werking van de actieve koolfilters is intensief begeleid. Naast de metingen in het kader van de inventarisatie zijn regelmatig de volgende bepalingen uitgevoerd:

- uv-extinctie, kleur en TOC-gehalte;
- EOC1- en AOC1-gehalte;
- koloniegetallen op een rijk en een arm medium (zie hoofdstuk 6);
- AOC-gehalte;

- Amestest.

Deze bepalingen zijn uitgevoerd voor het snelfiltraat, het effluent van het oudste koolfilter en het met uv-straling behandelde koolfiltraat.

Ter illustratie is de reductie van de uv-extinctie weergegeven in fig. 10.2.

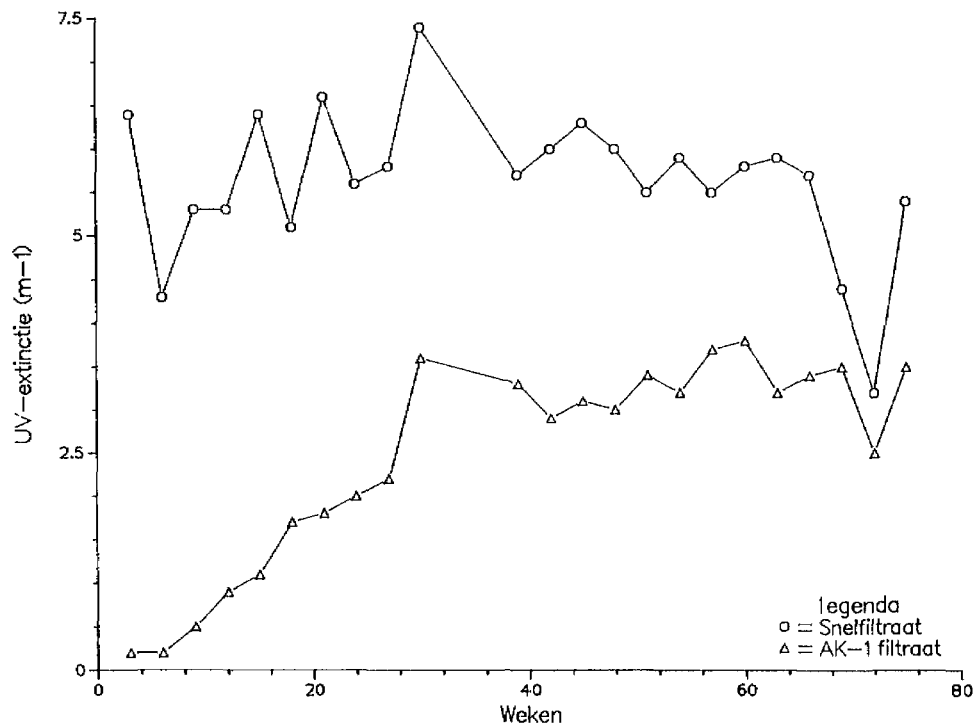


Fig. 10.2 - Effect van actieve koolfiltratie op uv-absorberende verbindingen

Er treedt een geleidelijke toename van de uv-extinctie op. Na een looptijd van een jaar is de verwijdering nog circa 40 %. Kleur en TOC-gehalte vertonen een soortgelijk beeld, zij het dat de verwijdering na 1 jaar iets minder is (25 % voor TOC). Ook het EOC₁- en AOC₁-gehalte worden gedurende lange looptijden sterk gereduceerd. Van de vluchtige organische stoffen komen alleen 1,2-dichloorethaan en bishloorisopropylether in concen-

traties van circa 1 µg/l voor.

Bischloorisopropylether wordt gedurende meer dan 18 maanden volledig verwijderd. Dichloorethaan begint na circa 12 maanden doorslag te vertonen.

Ook niet-vluchtige stoffen worden door koolfiltratie goed verwijderd (zie tabel 5.7). Na langere tijd beginnen diacetonglucose, alifatische CHO-verbindingen en propoxyethers door te slaan. Terpenoide-verbindingen worden gedurende lange filterlooptijden goed verwijderd. Hieruit is af te leiden dat reuk-en smaakveroorzakende stoffen door actieve koolfiltratie zeer goed verwijderd worden. Dit is ook af te leiden uit door het betreffende bedrijf uitgevoerde smaakbepalingen. Na een looptijd van het koolfilter van bijna 2 jaar scoort het koolfilter nog steeds de hoogst mogelijke score.

Tenslotte wordt ook mutageniteit uitstekend door koolfiltratie verwijderd. Na een looptijd van bijna 2 jaar kan in het koolfiltereffluent totaal geen mutageniteit worden aangetoond.

Als enige probleem van koolfiltratie is de verhoging van koloniegetallen na korte filterlooptijden te vermelden. Om deze reden is te Hardinxveld-Giessendam een uv-desinfectie geïnstalleerd.

Neveneffecten

Door koolfiltratie treedt bij korte filterlooptijden een verhoging van het koloniegetal op. Na enige dagen is koloniegetal bepaald op PCA bij 22 °C na 3 dagen incubatie hoger dan 1000 kiemen per milliliter. Dit daalt geleidelijk via circa 700 per ml (na 3 weken) tot lager dan 100 (na circa 3 maanden). De rest van de filterlooptijd blijkt dit koloniegetal lager dan 100 per ml.

Voor de bestrijding van de verhoogde koloniegetal-

len wordt een desinfectie met behulp van uv-straling toegepast met een dosis van 20 mW/s.cm^2 . Deze dosis bracht het koloniegetal tot zeer lage waarden terug. Gedurende het grootste deel van de looptijd van het koolfilter was het koloniegetal echter zo laag, dat een nadesinfectie achterwege had kunnen blijven.

De werking van de uv-desinfectie wordt geïllustreerd in figuur 10.3 waarin de reductie van het koloniegetal bepaald op een arm medium als functie van de filterlooptijd is weergegeven.

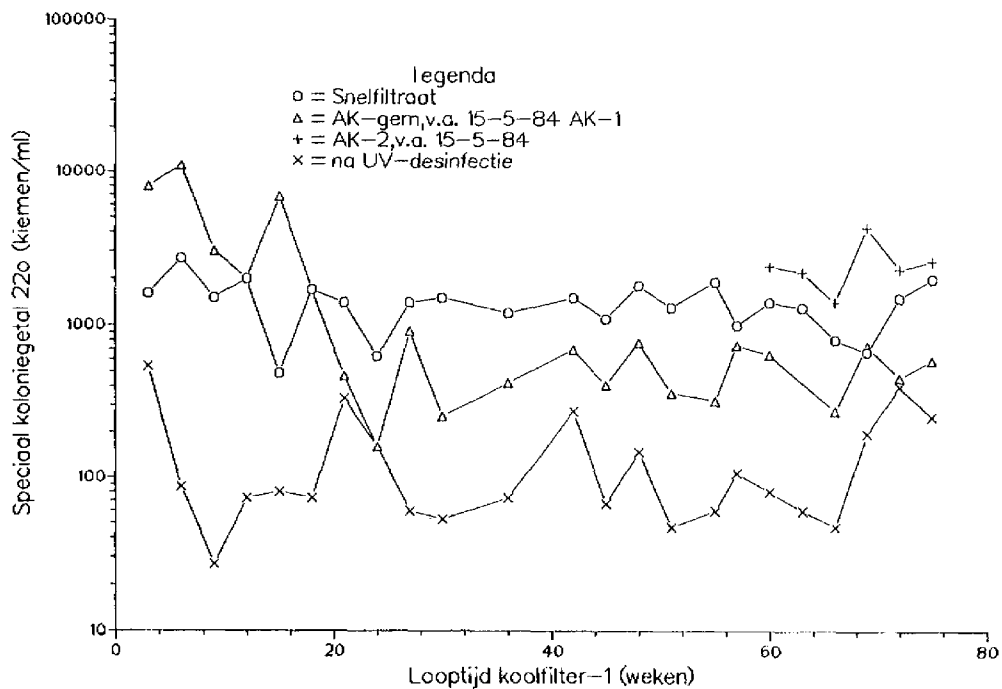


Fig. 10.3 - Effect van uv-desinfectie op het koloniegetal bepaald op een arm medium (LLA 1,0, 10d)

Uv-desinfectie blijkt het speciale koloniegetal dus een factor 10 à 15 te reduceren bij een vaste uv-dosis van 20 mW/s.cm^2 .

Bij de ingebruikname van de koelfilterinstallatie was slechts zeer weinig bekend over de vorming van nagroeiveroorzakende stoffen door uv-desinfectie. Dit verschijnsel is uitgebreid bestudeerd aan de hand van de bepaling van het AOC-gehalte. Het AOC-gehalte van het actieve koelfiltraat stijgt langzaam als functie van de looptijd van circa 2 naar circa 4 $\mu\text{g acC/l}$. Het AOC-gehalte van het met uv-straling behandelde water ligt in dezelfde grootte orde (misschien enige tienden $\mu\text{g/l}$ hoger). De gevonden gehalten zijn dusdanig laag dat nagroei van enige betekenis uitgesloten lijkt.

Eindresultaat

Actieve koelfiltratie heeft een zeer positief effect op vele kwaliteitsparameters. Smaak wordt gedurende een looptijd van minstens twee jaar zeer sterk verbeterd. Ook individuele componenten, groeiparameters en macroparameters voor organische stoffen worden langere tijd voor een groot deel verwijderd.

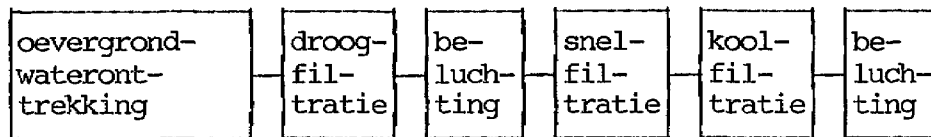
Gedurende enige maanden treedt door de koelfiltratie een verhoging van het koloniegetal op. Deze koloniegetallen worden door een uv-desinfectie onder de wettelijke norm gebracht. Vorming van nagroeiveroorzakende stoffen door uv-desinfectie is niet waargenomen.

Een combinatie van actieve koelfiltratie en uv-desinfectie heeft dus een zeer positief effect op de waterkwaliteit. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de uv-desinfectie voor een groot deel van de looptijd van het filter alleen uit veiligheidsoverwegingen wordt toegepast.

10.4.3 Ervaringen te Zwolle (Engelse Werk)

Proces

Het zuiveringsproces te Zwolle ziet er als volgt uit:



Na de snelfiltratie wordt op proefinstallatieschaal (40 m³/h) actieve koolfiltratie toegepast met een filtratiesnelheid van 11 m/h (een contacttijd van 12 minuten). In 1985 zal een koolfilterinstallatie in gebruik worden genomen bestaande uit 12 filters met een totale ontwerp-capaciteit van 2600 m³/h.

Resultaten

Te Zwolle zal koolfiltratie worden toegepast met de volgende doelstellingen:

- verwijdering van organische microverontreinigingen;
- verbetering van reuk en smaak.

Voor het proefinstallatie-onderzoek zijn 6 van de 24 ondiepe putten gebruikt met als selectie criterium het relatief hoge gehalte aan organische microverontreinigingen. Als looptijd is 2 jaar (50000 bedvolumina) aangehouden.

Enige van de meest belangrijke resultaten zijn weergegeven in tabel 10.5.

Tabel 10.5 - Resultaten van koolfiltratie in Zwolle

Component/parameter	Voor kool			Na kool		
	min.	max.	gem.	min.	max.	gem.
Bischloorisopropylether ($\mu\text{g/l}$)	1,70	2,50	2,20	0,05	0,80	0,44
o-chlooraniline "	0,20	0,45	0,29	0,05	0,05	0,05
Triethylfosfaat "	0,30	0,90	0,68	0,10	0,80	0,45
2,6-chloortoluidine "	0,15	0,20	0,17	0,05	0,05	0,05
2,4 en 2,5- " "	0,30	0,90	0,53	0,10	0,10	0,10
2,5-dichlooraniline "	0,30	0,60	0,44	0,10	0,20	0,10
Difenylsulfon "	0,20	0,50	0,36	0,1	0,30	0,10
Koloniegetal 20 °C, 3d (ml^{-1})	6	1020	125	1	800	67
Koloniegetal 37 °C, 2d (ml^{-1})	0	760	31	0	100	6
O ₂	5,0	12,5	9,0	4,0	9,2	6,9
Smaak (systeem RUJ)*	2,26	2,87	2,79	0,74	2,07	1,29
Kleur (mg Pt/l)	1	9	4,1	1	4	2
UV (m^{-1})	6,3	8,0	7,1	0,3	7,0	4,4
DOC (mg C/l)	1,6	2,8	2,2	0,1	2,5	1,6
EOCl ($\mu\text{g/l}$)	0,2	3,6	2,2	0,1	1,6	0,3
Fenolindex ($\mu\text{g/l}$)	0,4	6	1,8	0,1	4,5	0,9

* Bepaald volgens de door de Rijksuniversiteit Utrecht ontwikkelde methode

Koolfiltratie heeft dus een positieve invloed op alle gemeten kwaliteitsparameters. Chloorisopropylether wordt na een looptijd van twee jaar nog voor circa 67 % verwijderd. Ook treedt een duidelijke reductie van de smaak op. Gemiddeld neemt het smaakgetal met circa 50 % af.

Ook in Zwolle komen na koolfiltratie tijdelijk hoge koloniegetallen voor. Het bedrijf acht het echter niet nodig hiervoor een nadesinfectie toe te passen. Als enige nazuivering wordt een beluchting toegepast, enerzijds om CO_2 te verwijderen, anderzijds om het zuurstofgehalte te verhogen.

Eindresultaat

Ook in Zwolle wordt de waterkwaliteit, gemeten als smaak, organisch stofgehalte en gehalte individuele organische stoffen dus sterk verbeterd. Verhoogde koloniegetallen bij korte filterlooptijden worden niet als een probleem ervaren.

10.5 Samenvatting en conclusies

In dit hoofdstuk zijn de zuiveringsprocessen voor de bereiding van drinkwater uit oevergrondwater beschreven. Hierbij zijn de zuiveringsprocessen van 18 produktielocaties geïnventariseerd.

Op 14 van deze locaties wordt een klassieke zuivering toegepast bestaande uit een of meerdere beluchtingen en filtraties al of niet in combinatie met een onthardingsproces.

De klassieke zuivering blijkt weinig invloed op organische stofparameters te hebben. Alleen vluchtige stoffen worden in beperkte mate verwijderd. Ook treedt een reductie van de mutageniteit (stam TA 98 + S9-mix) in de Amestest op.

Wanneer het organisch stofgehalte en/of smaak gereduceerd moeten worden, dienen additionele zuiveringstechnieken te worden toegepast. Hiervoor komen ozonisatie en actieve koolfiltratie in aanmerking. Ozonisatie wordt op één produktielocatie toegepast. Er treedt een sterke reductie van smaak en organisch stofgehalte op door de oxydatieve werking van

ozon. Bij deze oxydatie worden echter afbreekbare stoffen gevormd, die nagroei veroorzaken. De ter bestrijding hiervan toegepaste nachloring leidt tot de vorming van gehalogeneerde nevenprodukten.

Actieve koolfiltratie wordt op drie locaties toegepast (een proef-infiltratieproject, een proefinstallatie en een produktiebedrijf). Door koolfiltratie worden smaak en organisch stofgehalte sterk gereduceerd. Bij korte looptijden treden verhoogde koloniegetallen op, die op een locatie met uv-desinfectie bestreden worden. Deze uv-desinfectie versterkt de nagroei hoogstwaarschijnlijk niet.

Er zijn dus in alle omstandigheden goede mogelijkheden om uit oevergrondwater drinkwater te bereiden.

BEMONSTERING

Ten behoeve van het onderzoek naar de kwaliteitsaspecten van drinkwater, bereid uit oevergrondwater, dat in samenwerking met een aantal bedrijven wordt uitgevoerd, zijn van pompstations, rivieren en in Oppervlaktewater monsters genomen voor chemisch, bacteriologisch en toxicologisch onderzoek.

De monstername is, afhankelijk van de te onderzoeken parameter, op verschillende manieren uitgevoerd. Voor een groot aantal chemische en bacteriologische parameters zijn de watermonsters in speciaal vóórbehandeld glaswerk genomen. Deze monsters zijn vervolgens in de betreffende laboratoria geanalyseerd. Voor enkele specifieke analysetechnieken zijn door het KIWA-laboratorium andere laboratoria ingeschakeld, waar meer specialistische kennis en ervaring aanwezig is. Het oliegehalte, het KMnO_4 -getal en cholinesteraseremmers zijn gemeten door GEB-Dordrecht en de bepalingen van O^{18} en H^3 zijn uitgevoerd door RU-Groningen. Zogenaamde XAD-isolaties zijn ter plaatse uitgevoerd. Daartoe is bij de monsterpunten een automatisch werkende isolatie-opstelling geïnstalleerd, waardoor gedurende 16 uur een hoeveelheid van 300 liter water wordt gevoerd bij verschillende pH's.

Het water is daarbij op een temperatuur van 20 à 22 °C gebracht. Tijdens de XAD-isolaties zijn de geleidbaarheid en het chloridegehalte gemeten. Deze parameters vertoonden slechts geringe veranderingen tijdens de bemonstering.

Monsters voor het overige onderzoek zijn steeds direct na beëindiging van de XAD-isolatieprocedure genomen. Bij de interpretatie van de diverse meet-

resultaten geldt dan ook, dat de XAD-isolaties een gemiddelde zijn van een 16-uur-periode, terwijl de overige monsters moment-opnamen zijn aan het einde van de 16-uur-periode. Bij het ruwe water van pompstation Hoorn (Alphen aan de Rijn) moest de XAD-isolatie worden herhaald.

In de tabel is vermeld waar en wanneer de XAD-isolatie-apparatuur was geplaatst en welke putten ten tijde van de bemonstering in bedrijf waren.

Bijlage 1 - Programma van bemonstering

Locatie (Pompstations)	Water- type	Monsternamen XAD				overige monsternamen	ruwwaterputten
		Datum	Tijd	Hoeveelheid (l)	Temp.		
Nieuw Lekkerland (Middelweg)	rein	19-20/10 (1982)	16.00/ 9.50	312	21 °C	20/10/1982	Brongroep I: 17.00-4.45/7.45-10.00 II: 17.00-22.05/22.30-4.40 7.45-10.00 III: 17.00-18.30/18.50-20.30 21.00-22.00/23.00-23.15 2.00-2.15/7.45-10.00 IV: 17.00-4.50/7.40-10.00
Hardinxveld- Giessendam (t Kromme Gat)	ruw	21-22/10 (1982)	16.30/10.00	297	21 °C	22/10/1982	put A: put C= 3:1
	rein	21-22/10 (1982)	16.40/10.00	305	21 °C	22/10/1982	
Lekkerkerk (Schuwacht/Tiendweg)	rein	25-26/10 (1982)	16.20/10.20	294	21 °C	26/10/1982	Schuwacht:Tiendweg 35:65 Schuwacht:16.20-22.30 7.30-10.20
Bergambacht (Rodenhuis)	ruw	28-29/10 (1982)	16.50/ 9.50	302	22 °C	29/10/1982	alle 23 putten, behalve 1,6,14,15,21,23 1.15-5.00 h geen pompen in bedrijf
	rein	1-2 /11 (1982)	16.15/ 8.55	307	22 °C	2/11/1982	
Lent (Fikkersdries)	rein	1-2 /11 (1982)	16.30/10.00	324	24 °C	2/11/1982	put 8+9, filter 1 (196 m³/h)
Tiel	ruw	11-12/11 (1982)	16.30/10.00	302	21 °C	12/11/1982	put 5(143 m) continu put 6(140 m) tot 19.00 h
	rein	11-12/11 (1982)	16.30/ 9.45	301	20 °C	12/11/1982	
Zwijndrecht (Ringdijk)	ruw	4-5 /11 (1982)	16.25/ 9.45	299	21 °C	5/11/1982	H,S? diep (120): ondiep (20) = 50:50
	rein	4-5 /11 (1982)	16.20/ 9.40	305	22 °C	5/11/1982	
Zwolle(Engelse Werk)	rein	8-9 /11 (1982)	16.00/ 8.50	294	21 °C	9/11/1982	
Alphen a/d Rijn (Hoorn)	ruw	24-25/11 (1982)	16.25/10.25	273	21 °C	23/11/1982	pH XAD-isol. = 2,5 put 1,3,8,7 constant 11,13,15: 16.25-4.00 7.00-10.30 4,9,12:16.25-24.00
	rein	15-16/11 (1982)	18.00/10.45	300	21 °C	16/11/1982	
Tiel	ruw	25-26/4 (1983)	16.00/ 9.00	301	22 °C	26/4/1983	put 5 142 m diep
	rein	25-26/4 (1983)	16.00/ 9.00	301	22 °C	26/4/1983	
Hazerswoude-dijk (Hazerswoude)	ruw					2/5/1983	nw. wingeb.:3,5,6,7,8,9,10 oud " :1,4,11,14,15,16 putten 25-40 m onder klei- laag voor menging met Gouda- water
	rein					2/5 24/5 R+S	
Kamerik (Hooge Boom)	ruw					2/5/1983	8.00-12.00 h KE,KH,KI,KJ, KK,KL,KM 9.10-10.20 h +KC,+KF putten 20-40 onder veenlaag na ontharding voor menging met WMN-water
	rein					2/5 13/7 R+S	
Lexmond (De Laak)	ruw	10-11/5 (1983)	16.00/ 9.20	302	22 °C	11/5/1983	1. A04,A06,B04,C01,D03,D07 C05 2. A05,B01,C03,D04,B05,C07 3. A03,A01,B03,C04,D02,D06 D09 3. incidenteel
Hendrik-Ido-Ambacht (Veerweg)	ruw					19/5/1983	putten 3,5,6 ± 25 m diep en put 8 ± 100 m diep
	rein					19/5 11/7 R+S	

Bijlage 1 - Programma van bemonstering, vervolg

Locatie (Pompstations)	Water- type	Monsternamen XAD				overige monsternamen		ruwwaterputten
		Datum	Tijd	Hoeveelheid (l)	Temp.	datum		
Dordrecht (Oranjelaan)	ruw rein					19/5/1983 19/5	26/5 R+S	put 102,104,105,106,107,9, 10,16,17,18,21,23 (60-80 m) 14,15 (30 m) 2,3 (105-130 m)
Blanco (lage DOC)	ruw	30-31/5 (1983)	16.00/ 9.00	300	20 °C			7,8,9,10 overdag 3 's nachts diepte ± 100 m onder maai- veld (42 m)
Hardinxveld- Giessendam (t Kromme Gat)	ruw SF AK	6- 7/6 6- 7/6 6- 7/6	17.00/10.00 17.00/11.00 17.00/10.00	303 302 304	24 °C 23 °C 23 °C	7/6 7/6 1983 7/6	13,15 } en 29/6 R+s	Putgroep: A 75 % + C 25 % (= onder- grondse ontijzering)
Bergambacht (Dijklaan)	ruw rein					22/6/1983 22/6/1983		Putten: 4,6,8,9 resp. - 50,45,48,47 diep (onder kleipakket)
Schoonhoven	ruw rein					22/6/1983 22/6	6/7 R+s	putten: 1,2,3 allen - 40 m diep (onder kleipakket)
Blanco (hoge DOC)	ruw	27-28/6	16.00/ 9.00	304	22 °C	27/6/1983		P36,P37,P39,P41,P43,P45 (110 - 200 m) P47,P51 (100-160 m)
Lek	WRK					30/6		
Waal	Vuren					30/6		
Remmerden	ruw	4- 5/7	16.00/ 9.00	308	24 °C	4/7		1 put 4-18 m diep 30 m uit de oever
Oude Rijn	Alphen	6- 7/7		50		6/7		
Hardinxveld- Giessendam (t Kromme Gat)	ruw SF AK	20-21/10 20-21/10 20-21/10	16.00/ 9.00 16.00/ 9.00 16.00/ 9.00	299 301 301	24 °C 20 °C 22 °C	21/10/1983		Putgroep: A 75 % + C 25 % (= onder- grondse ontijzering)
Oppeinduit	285-1 286-1 290-2 292-2 294-2	27-28/10 27-28/10 27-28/10 1- 2/11 2- 3/11	16.30/10.00 17.30/10.30 16.30/10.00 16.00/ 9.00 16.00/ 9.30	318 308 311 302 301	25 °C 25 °C 25 °C 25 °C 21 °C	28/10/1983 28/10 28/10 } 1983 2/11 3/11		Afstand / diepte maaiveld 6 m 7 m 15 m 16 m } in 45 m 19 m rivier 150 m 19 m 650 m 30 m
Zwijndrecht	ruw O ₂ rein (Cl ₂)	7- 8/11 7- 8/11 7- 8/11	16.30/10.00 16.00/ 9.30 16.30/10.00	303 308 302	22 °C 22 °C 22 °C	8/11 8/11 } 1983 8/11		* diep (120): ondiep (20) = = circa 50:50)
Hardinxveld- Giessendam	ruw SF AK	20-21/ 2 20-21/ 2 20-21/ 2	17.00 17.00 17.00	301 283 295	25 °C 24 °C 22 °C	10/1 10/1 } 1984 10/1		
Oude Rijn	Alphen	24-25/ 1		50		24/1 / 1984		
Lek	WRK	31- 1/ 2		50		31/1 / 1984		
Waal	Gorkum	7- 8/ 2		50		7/2 / 1984		
's-Gravendeel	ruw rein	1- 2/ 5 1- 2/ 5	17.30/11.30 17.30/11.00	303 302	22 °C 24 °C	2/5 } 1984 2/5		28 % ondiep (8- 16 m) 72 % diep (40-115 m)

* Bijlage 1 putten Zwijndrecht 7/8-11-1983

7-11-1983 08-09 h (1 h) 1-2a-4a-6-6a-7-8-9a-12a-13a-14a-15-16-17-18-21-23-11a-22
8-11-1983 09-05 h (20h) 2a-4a-6-6a-7-8-9a-15a-29a-20a-21a-24-12a-13a-14a-15-16-17-18-21-23-11a-22-26-19-22a
8-11-1983 05-07 h (2 h) 2a-4a-6-6a-7-8-9a-12a-13a-14a-17-15-16-18-21-23-11a-22-19-22
8-11-1983 07-08 h (1 h) 2a-3-4a-6-6a-7-8-9-9a-10-11a-12a-13a-14a-15-16-17-18-21-23-11a-22

a diep 11-127 m
ondiep 17- 25 m