



Jan Kroesbergen, Het Waterlaboratorium

Karin ten Brinck, Het Waterlaboratorium

Theo van der Kaaij, Het Waterlaboratorium

Karakterisering van natuurlijk organisch materiaal

De aanwezigheid van grote hoeveelheden natuurlijk organisch materiaal (NOM) heeft vaak een negatieve invloed op processen die toegepast worden bij de bereiding van drinkwater. Deze effecten worden in de regel veroorzaakt door een specifiek gedeelte van het NOM. De afgelopen 20 jaar is veel aandacht besteed aan technieken om NOM te fractioneren en deze fracties nader te karakteriseren. Een chromatografische scheiding op molecuulmassa met een online organisch koolstofmeting als detectie blijkt hiervoor een geschikte techniek te zijn. Het Waterlaboratorium heeft als eerste in Nederland deze analysetechniek in huis gehaald. De methode en apparatuur is betrokken van een bedrijf in Duitsland (DOC-Labor), dat deze techniek ontwikkelde en ook commercieel exploiteert. Dit bedrijf gebruikt de analyse vooral voor experimentele doeleinden. Het Waterlaboratorium heeft de methode uitgebreid gevalideerd en laten accrediten. Afgelopen twee jaar is de methode met succes toegepast in proefinstallatieonderzoek naar zuiverings-technieken. De analyse is ook gebruikt bij enkele waterleidingbedrijven om de drinkwaterproductie door te lichten van bron tot tap. Op deze manier is inzicht verkregen in het gedrag van NOM-fracties in de zuivering, waardoor eventuele verbeteringen in de bestaande zuivering of bedrijfsvoering kunnen worden aangebracht.

Natuurlijk organisch materiaal (NOM) komt over de gehele wereld voor in water en bestaat uit een heterogeen mengsel van organische stoffen variërend in kleur, structuur en reactiviteit¹⁾. Het grootste gedeelte bestaat uit humuszuren. NOM speelt een belangrijke rol bij de bereiding van drinkwater^{2),3)}. Vroeger was NOM vooral een probleem bij grondwater. Wanneer dat veel humus bevatte, kreeg het drinkwater een gelige kleur. Later heeft men ontdekt dat het ook grote invloed heeft op de effectiviteit van de waterzuivering. Hoge concentraties aan NOM hebben een negatief effect op de desinfectie met ozon en UV/peroxide en spelen een belangrijke rol bij de vervuiling van membranen. Tenslotte bleek dat NOM een negatieve invloed heeft op de biologische stabiliteit van het drinkwater tijdens distributie.

Het gehalte aan NOM wordt vastgesteld door het gehalte aan totaal organisch koolstof (TOC) of opgelost organisch koolstof (DOC) in water te meten. Hierbij wordt het materiaal omgezet in koolstofdioxide, dat met behulp van een infraroodmeting gedetecteerd wordt. Gebleken is echter dat in veel gevallen niet het totale gehalte aan

NOM van doorslaggevende betekenis is. De negatieve effecten worden vaak door slechts een fractie van het aanwezige NOM bepaald. Een nadere karakterisering van het NOM is daarom van essentieel belang.

De afgelopen 20 jaar is veel onderzoek verricht om NOM te scheiden in verschillende fracties en deze nader te karakteriseren. Gehanteerde technieken zijn onder meer membraanfiltratie, gelpermeatie, *field flow fractionation* en adsorptie aan XAD-hars bij verschillende pH's.

In 2005 is door Kiwa Water Research literatuuronderzoek uitgevoerd naar de meest geschikte methode voor een nadere karakterisering van NOM³⁾. Een chromatografische scheiding op molecuulmassa met een online DOC-bepaling als detectie bleek een heel geschikte techniek te zijn. In Nederland paste echter geen enkel laboratorium deze analysetechniek toe. De methode werd alleen op commerciële basis uitgevoerd in het buitenland (in Karlsruhe). Het Waterlaboratorium heeft daarom besloten om deze analysetechniek in Nederland te introduceren.

Analysetechniek

De analyse van de NOM-fracties vindt plaats met behulp van gelpermeatiechromato-

grafie^{4),5)}. Scheiding wordt voornamelijk tot stand gebracht op basis van molecuulgrootte en vorm. Daarnaast spelen adsorptie (aromatische groepen) en repulsie (lading) ook een rol. Voor de detectie wordt een DOC-detector gebruikt. Na verwijdering van anorganisch koolstof (via aanzuren en uitdrijven van kooldioxide) wordt het eluens van de chromatograaf door een reactor geleid. Hierin wordt een heel dunne film gevormd, die bestraald wordt met UV-licht. Hierbij wordt het organisch materiaal omgezet in kooldioxide. Het gevormde kooldioxide wordt tenslotte geleid naar een infrarood-detector. De dunne film is nodig om het oxidatieproces zo snel te laten verlopen dat online detectie mogelijk is. Naast de DOC-detector worden nog twee UV-detectoren gebruikt. Een gedeelte van het eluens wordt voor het passeren van de reactor door een UV-detector (golflengte 254 nm) geleid om inzicht te krijgen in de aanwezigheid van aromatische verbindingen in de verschillende fracties. De tweede UV-detector bepaalt het gehalte aan organische stikstofverbindingen: in de reactor worden organische stikstofverbindingen omgezet in nitraat. Het ontstane nitraat wordt gemeten door de tweede UV-detector bij een golflengte van 220 nm.



Meetopstelling voor de NOM-analyse. Links bovenaanzicht, rechts binnenaanzicht met aan rechterkant de DOC-detector.

Een typisch chromatogram is te zien in afbeelding 1. Hierin is het signaal van de DOC-detector uitgezet als functie van de retentietijd. De volgende NOM-fracties, aangeduid met hun Engelse term, kunnen worden onderscheiden:

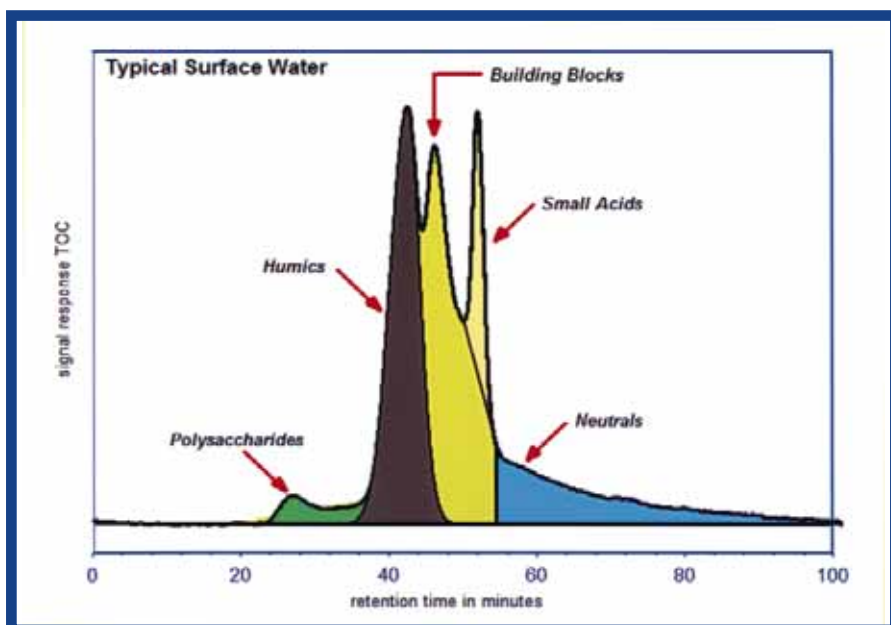
- Polysaccharides: deze fractie heeft een hoog moleculair gewicht en bestaat uit polysacchariden, eiwitten en polypeptiden;
- Humics: in deze fractie bevinden zich de humuszuren en fulvinezuren;
- Building Blocks: de hoeveelheid hiervan neemt toe bij het verouderen van humuszuren. Verondersteld wordt dat dit verouderings- en oxidatieproducten zijn van humuszuren en fulvinezuren;
- Low Molecular Weight Organic Acids: deze fractie omvat onder andere kleine alifatische carbonzuren;
- Low Molecular Weight Neutrals: in deze fractie elueren kleine neutrale stoffen, zoals alcoholen, aldehyden, ketonen en

aminozuren. Bij deze stoffen wordt de retentietijd niet alleen bepaald door de massa, maar speelt ook adsorptie aan de kolom een belangrijke rol.

Prestatiekenmerken

In 2006 heeft Het Waterlaboratorium een NOM-analyse-apparaat in gebruik genomen. De maanden na de plaatsing is de methode uitgebreid gevalideerd. Vastgesteld is wat de prestatiekenmerken zijn, zoals nauwkeurigheid, bereik, onderste analysegrens en reproduceerbaarheid. Ook zijn controles opgezet om een optimale werking van de apparatuur en een betrouwbaar analyseresultaat te garanderen. De bedoeling hiervan is dat resultaten van monsters genomen over een langere periode goed met elkaar vergeleken kunnen worden. Bij DOC-Labor had namelijk slechts in beperkte mate een validatie plaatsgevonden, omdat daar de methode vooral gebruikt wordt voor experimentele doeleinden.

Afb. 1: Chromatogram NOM-analyse (OCD-signaal) (bron: DOC-Labor).



Een probleem bij de validatie was dat er gezien de complexiteit van natuurlijk organisch materiaal weinig stoffen zijn die als referentie kunnen dienen. Daarom is zo veel mogelijk gebruik gemaakt van referentiematerialen van de International Humic Substances Society (IHSS).

De methode kan componenten detecteren vanaf een gehalte van 0,2 mg koolstof/l. De resultaten zijn goed reproduceerbaar met een terugvinding van meer dan 80 procent. De monsters zijn, mits gekoeld opgeslagen, gedurende minimaal acht dagen houdbaar. Een samenvatting van de prestatiekenmerken wordt gegeven in de tabel. De methode wordt nu twee jaar toegepast en is heel robuust gebleken. Vorig jaar is de methode voorgedragen voor accreditatie door de Raad voor Accreditatie en goedgekeurd.

Voorbeelden

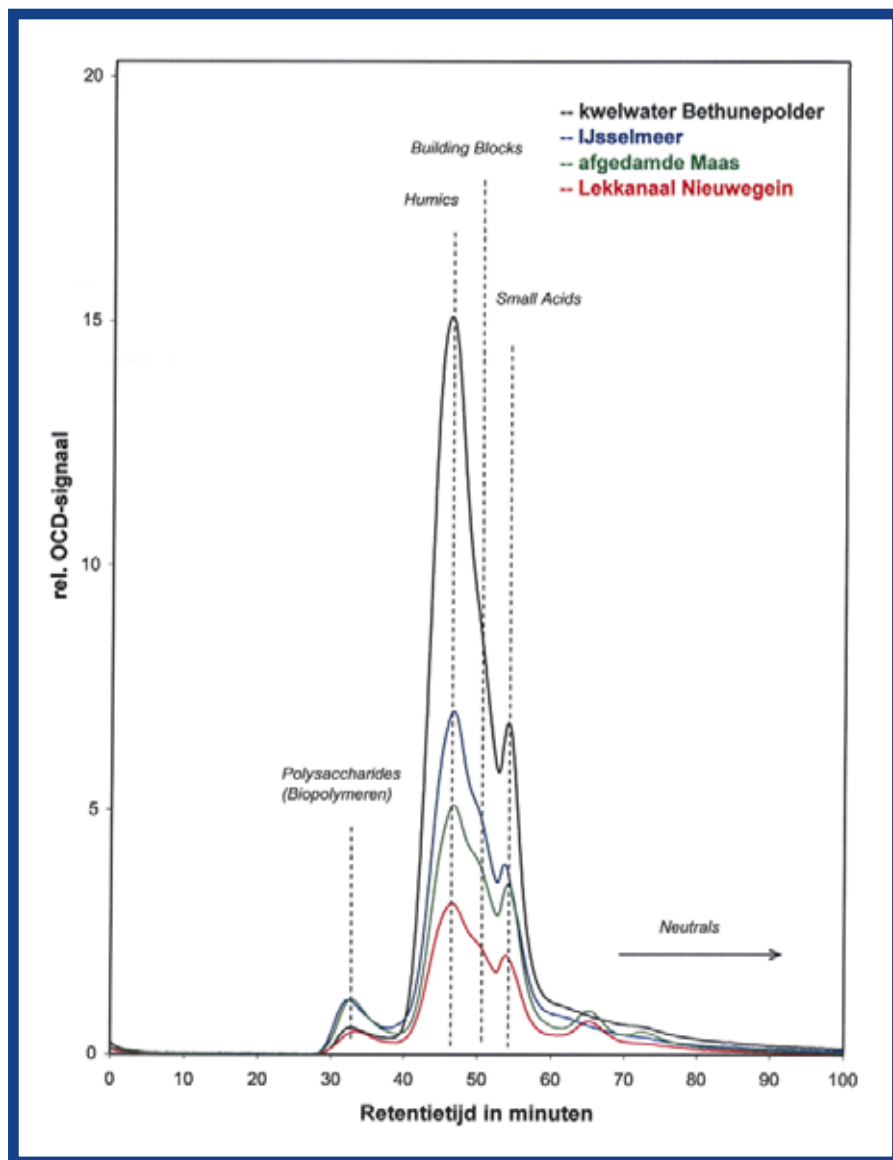
Afbeelding 2 laat een NOM-analyse zien van vier oppervlaktewateren. Het water in het IJsselmeer en de Afdgedamde Maas heeft ten opzichte van het water in het Lekkanaal een relatief lage doorstroming. Hierdoor kan op die locaties relatief veel groei van algen en dergelijke plaatsvinden. Dit resulteert in een relatief hoog gehalte aan biopolymeren. Deze fractie blijkt een belangrijke rol te spelen bij de *fouling* van lagedruk membraansystemen⁶⁾. Het water in de Bethunepolder is kwelwater vanuit een sterk veenhoudende bodem. In het chromatogram is daarom een hoge humuspiek zichtbaar. Deze humuszuren zorgen ervoor dat het water een zo duidelijk waarneembare kleur heeft, dat tijdens de zuivering het gehalte verlaagd moet worden door middel van coagulatie. Bovendien zijn er aanwijzingen dat een positieve correlatie bestaat tussen het gehalte aan humuszuren en de biologische nagroei gemeten als AOC⁷⁾.

Daarnaast zijn bij enkele waterleiding-bedrijven de zuiveringen doorgelicht van bron tot tap⁸⁾. Mede met behulp van NOM-analyses kon een drinkwaterzuivering in België geoptimaliseerd worden⁹⁾. Bij Waternet is met behulp van NOM-karakterisering gekeken naar een relatie tussen de NOM-samenstelling en het voorkomen van *Aeromonas* in het voorzieningsgebied¹⁰⁾.

De meeste monsters die afgelopen twee jaar geanalyseerd zijn, zijn afkomstig uit proefinstallaties. Hierbij wordt onder meer de verwijdering van (delen van) NOM door membraanfiltratie, ionenwisseling en actieve kool onderzocht. Het betreft vaak langlopende onderzoeken.

Conclusie

Deze analysemethode kan een bijdrage leveren bij het verkrijgen van inzicht in de processen die spelen bij de drinkwaterbereiding. Hiermee zijn echter nog lang niet alle vragen over de NOM-karakterisering opgelost. Met de huidige techniek kan een soort vingerafdruk van het aanwezige natuurlijk organische materiaal verkregen worden en kan het worden opgedeeld in een aantal fracties. Het is echter niet bekend



Afb. 2: Karakterisering van een viertal oppervlaktewaters (OCD-sigitaal).

welke stoffen in deze groepen zitten. Een nadere analyse en karakterisering hiervan is dan ook gewenst. Hiervoor moeten wel de verschillende fracties in dusdanige hoeveelheden verkregen worden dat een verdere analyse (bijvoorbeeld scheiding met een andere techniek, elementenanalyse) van dit materiaal mogelijk is. Op dit moment wordt dan ook door Het Waterlaboratorium gewerkt aan een preparatieve scheiding van NOM.

LITERATUUR

- 1) Kordel W., M. Dassenakis, J. Lintelmann en S. Padberg (1997). The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils. Pure & Applied. Chem. jaargang 69, pag. 1571-1600.
- 2) Lee N., G. Amy en J-P. Croue (2006). Low-pressure membrane fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. Water Research jaargang 40, pag. 2357-2368.
- 3) Siegers W., M. Paon en A. Bourigh (2005). NOM characterisation methods for water treatment. Kiwa Water Research. BTO 2004.077.

- 4) Huber S. en F. Frimmel (1992). A new method for the characterization of organic carbon in aquatic systems. Int. J. Environ. Anal. Chem. jaargang 49, pag. 49-57.
- 5) Huber S. en F. Frimmel (1996). Gelchromatographie mit kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges verfahren zur charakterisierung hydrophiler organischer wasserinhaltsstoffe (Gel chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): A quick and expressive procedure for characterisation of hydrophilic organic substances in water). Vom Wasser jaargang 86, pag. 277-290.
- 6) Lozier J., L. Capucci, G. Amy, N. Lee, J. Jacangelo, H. Huang, T. Young, C. Mysore, C. Emeraux, J. Clouet en J-P. Croué (2008). Natural organic matter fouling of low-pressure membrane systems. Awwa research Foundation.
- 7) Siegers W., D. van der Kooij en J. Oger (2008). NOM karakterisering en waterkwaliteit. Kiwa Water Research. BTO 2008.024.
- 8) Baghoth S., M. Dignum, A. Grefte, J. Kroesbergen en G. Amy (2008). Characterization of NOM in a drinking water treatment process train with no disinfectant residual. IWA conference 'Natural Organic Matter: from source to tap', 2-4 september 2008, Bath.
- 9) Cromphout J. (2008). Onderzoek naar NOM verwijdering in het WPC Kluisen. Kiwa Water Research. BTO 2008.024.
- 10) Dignum M., S. Baghoth, A. Grefte, J. Kroesbergen, G. Amy en D. van der Kooij (2008). Characterisation of NOM and biological stability in a distribution network with two water types and no disinfectant residual. IWA conference 'Natural Organic Matter: from source to tap', 2-4 september 2008, Bath.

Prestatiekenmerken NOM-analyse, bepaald volgens NEN-EN ISO 17025.

prestatiekenmerk

meetbereik	0,2 tot 11,0 mg/l C (DOC-gehalte)
lineariteit	alle componenten lineair over meetbereik
robustheid	alle componenten robuust
houdbaarheid	8 dagen (bewaard bij 2 - 5 °C)
aantoonbaarheidsgrens	tussen 0,01 en 0,06 mg/l C
herhaalbaarheid	2 (humics) - 17 (neutrals) %
reproduceerbaarheid	< 10%
juistheid	> 80% voor IHSS-standaard van Nordic Lake
rapportagegrens	0,1 (Biopolymers) en 0,2 mg/l C (rest)