Aanwezigheid en verwijdering van bestrijdingsmiddelen

Samenvatting
In het Nederlandse grond-, oevergrond-en oppervlaktewater zijn de laatste jaren een aantal bestrijdingsmiddelen en tevens verontreinigingen en metabolieten hiervan aangetroffen. Tot op heden zijn onder andere de volgende verbindingen in concentraties hoger dan de voor drinkwater geldende normen aangetoond:
- dichloorpropaan en trichloorpropaan ten gevolge van grondontsmetting op aardappelteeltpercelen;
- bromacil en drichloorbenzamine veroorzaakt door onkruidbestrijding op spoorrailbedden;
- atrazin, simazin en bentazon ten gevolge van onkruidbestrijding bij de maïsteelt;
- bentazon veroorzaakt door een industriële lozing op het oppervlaktewater.

Deze verbindingen worden niet of slechts in beperkte mate verwijderd door beluchting, ontharding en zandfiltratie. Een significante concentratieverlaging kan worden geëffectueerd door de volgende processen:
- intensieve beluchting voor de verwijdering van dichloorpropaan;
- ozonisatie voor de omzetting van bentazon;
- actieve-koolfiltratie voor de adsorptie van dichloorpropaan, trichloorpropaan, bentazon, atrazin en simazin.

Op dit moment zijn sterker polaire bestrijdingsmiddelen nog niet analyseerbaar met een detectiegrens van 0,1 μg/l. Waarschijnlijk zullen ook een aantal van deze polaire verbindingen in concentraties hoger dan de drinkwaternorm in het water voorkomen. Naar verwachting zullen deze sterk polaire bestrijdingsmiddelen nauwelijks door operationele zuiveringstechnieken worden verwijderd. Voor de verwijdering van deze verbindingen zullen derhalve nieuwe technieken ontwikkeld dienen te worden.

Inleiding
Per 1 juli 1984 kent het Waterleidingbesluit een maximaal toelaatbare concentratie aan bestrijdingsmiddelen in drinkwater van 0,1 μg/l per component en van 0,5 μg/l voor de totale concentratie aan bestrijdingsmiddelen. Op dit moment wordt in Nederland jaarlijks ongeveer 50 miljoen kilogram van circa 400 verschillende bestrijdingsmiddelen gebruikt, gelijk verdeeld over landbouw- en overige toepassingen.

J. C. KRUITHOF
KIWA NV

L. M. PUIJKER
KIWA NV

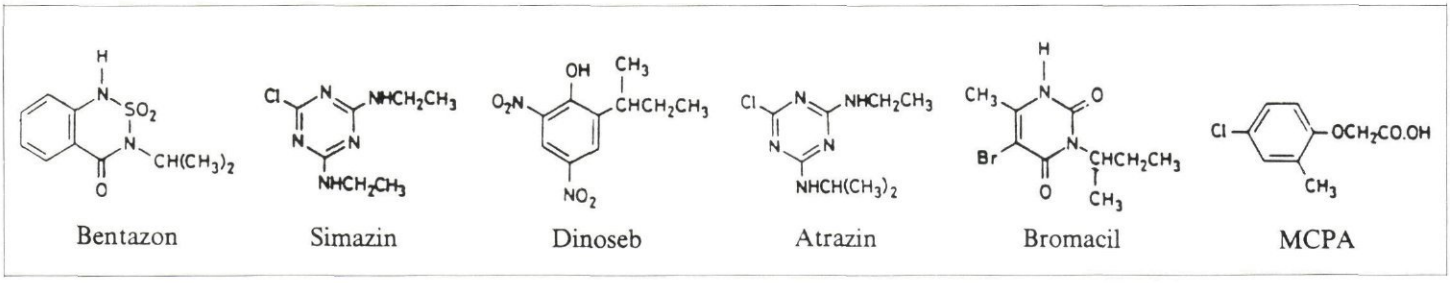
H. M. J. JANSSEN
KIWA NV

Van deze 400 middelen kunnen er momenteel slechts 85 worden bepaald met een analysegrens corresponderend met de voor drinkwater maximaal toelaatbare concentratie van 0,1 μg/l. Van deze 85 middelen is circa de helft routinematig analyseerbaar. In Nederland zijn 35 bestrijdingsmiddelen in gebruik die voorkomen op de zogenaamde zwarte lijst. Dit houdt in dat het desbetreffende middel niet in de beschermingszones rond waterwingebieden mag worden toegepast. Van deze middelen kan de helft worden bepaald met een analysegrens van 0,1 μg/l.
De eerste problemen met bestrijdingsmiddelen in grondwater deden zich in 1985 voor toen in het water van enkele pompstations van de NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe' 1,2-dichloorpropaan is aangetoond. Ook voor 1,2-dichloorpropaan, een verontreiniging van het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen, wordt door de rijksoverheid een norm van 0,1 μg/l gehanteerd.
Begin 1987 is op pompstation Bussum van het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland het onkruidbestrijdingsmiddel bromacil aangetoond in het onttrokken grondwater.

In 1987 breidde de bestrijdingsmiddelenproblematiek zich ook uit tot de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven.
In de Drentsche Aa, een van de drinkwaterbronnen van het Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen, zijn op het innamepunt atrazin, simazin, dinoseb en MCPP aangetroffen in concentraties hoger dan 0,1 μg/l.
De tot nu toe beschreven verontreinigingen met bestrijdingsmiddelen zijn veroorzaakt door het gebruik van grondontsmettingsmiddelen en onkruidverdelgers, voornamelijk bij gebruik in de landbouw.
Veel publiciteit kreeg de verontreiniging van de Rijn met bentazon, veroorzaakt door industriële lozing. Door deze lozing bevat de grondstof van alle drinkwaterleidingbedrijven, die direct of indirect Rijnwater als drinkwaterbron gebruiken, bentazon in concentraties hoger dan 0,1 μg/l.
Inmiddels zijn de meldingen over de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater aan de orde van de dag. Ter illustratie zij vermeld de aanwezigheid van thiometon en disulfoton in de Rijn (oktober 1987), atrazin in de Maas (augustus 1988), mecoprop en metolachloor in de Rijn (december 1988) en mecoprop in de Waal (april 1989).
De chemische formules van enige van de meest gebruikte bestrijdingsmiddelen zijn weergegeven in afb. 1.

De aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen vormt een concrete bedreiging

Afb. 1 - Structuurformules van veel gebruikte bestrijdingsmiddelen.



voor grond-, oevergrond- en oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater. In dit artikel zal het voorkomen van grondontsmettingsmiddelen, de daarin aanwezige verontreinigingen, onkruidbestrijdingsmiddelen en hun metabolieten in verschillende watertypen meer in detail worden gerapporteerd. De beschreven resultaten zijn verkregen in het kader van de VEWIN-speurwerkprojecten 'Bescherming waterwingebieden' en 'Waterkwaliteit met betrekking tot bestrijdingsmiddelen' en in onderzoek uitgevoerd in opdracht van de RIWA en het ministerie VROM.
In het tweede gedeelte van dit artikel zal de huidige kennis over het effect van de momenteel in gebruik zijnde drinkwaterbereidingsprocessen op de aangetoonde stoffen worden weergegeven.

Aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen

Grondontsmettingsmiddelen in grondwater in aardappelteeltgebieden

In het waterwingebied Noordbargeres van de NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe' wordt circa 50% van het grondoppervlak benut voor de aardappelteelt. Bij de grondontsmetting worden op grote schaal 1,3-dichloorpropeen en metamnatrium toegepast. De actieve stof 1,3-dichloorpropeen is als gevolg van de industriële bereiding verontreinigd met onder andere 1,2-dichloorpropaan en 1,2,3-trichloorpropaan. Metamnatrium ontleedt onder vorming van de actieve component methylisothiocyanaat. De in het grondwater aangetroffen middelen, metabolieten en verontreinigingen zijn weergegeven in tabel I.

TABEL I – *Verontreiniging van grondwater te Noordbargeres met actieve stoffen en verontreinigingen van grondontsmettingsmiddelen.*

Verbinding	Diepte (m-mv)	Positief *	Concentratie (μg/l
methylisothiocyanaat	> 10	2	0,1-0,6
1,3-dichloorpropeen	> 10	1	0,2-3
1,2-dichloorpropaan	5-25	10	0,1-160
1,3-dichloorpropaan	> 10	1	0,4
1,2,3-dichloorpropaan	5-25	5	0,1-28
1,2,2-trichloorpropaan	5-25	3	0,1-1

* Aantal onderzochte locaties: 33.

De actieve stoffen methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen zijn slechts incidenteel in het grondwater aangetroffen in concentraties van maximaal 3 μg/l. Door hun relatief grote afbraaksnelheid bereiken deze stoffen het diepere grondwater niet op grote schaal. In het diepere grondwater zijn wel regelmatig relatief hoge concentraties aan 1,2-dichloorpropaan (tot 160 μg/l) en 1,2,3-trichloorpropaan (tot 28 μg/l) gevonden. Deze gehalten duiden op een grote mobiliteit en slechte afbreekbaarheid van deze stoffen. *In het waterwingebied Noordbargeres, waar het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen is toegepast, is niet de actieve stof, maar zijn wel de industriële verontreinigingen dichloorpropaan en trichloorpropaan in het diepere grondwater aangetroffen in concentraties hoger dan de drinkwaternorm van 0,1 μg/l.*

Onkruidbestrijdingsmiddelen in grondwater in maïsteeltgebieden

In het waterwingebied Vierlingsbeek van de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant wordt circa 20% van het grondoppervlak benut voor de maïsteelt. Voor de onkruidbestrijding op maïspercelen worden in het algemeen de volgende actieve stoffen gebruikt:
- triazines, vooral atrazin;
- acetamides zoals alachloor en metolachloor;
- bentazon.

TABEL II – *Verontreiniging van ondiep grondwater (2 tot 5 m-mv) te Vierlingsbeek met onkruidverdelgers en metabolieten van deze stoffen.*

Verbinding	Postief *	Concentratie (μg/l)
Alachloor	1	0,3
Atrazin	6	0,05-0,8
desethylatrazin	5	0,1 -0,3
desisopropylatrazin	1	0,1
Simazin	2	0,15-0,5
Cyanazin	2	0,05-0,6
Bentazon	5	0,1 -1
anthranilzuur-isopropylamide	7	0,1 -0,2

* Aantal onderzochte locaties: 12.

In het diepere grondwater is geen van deze onkruidbestrijdingsmiddelen of een van hun metabolieten aangetroffen.
De in het ondiepe grondwater aangetoonde middelen en metabolieten zijn weergegeven in tabel II.

Uit de tabel blijkt dat in het ondiepe grondwater regelmatig triazines zijn aangetroffen. Dit is in het bijzonder het geval voor atrazin in concentraties oplopend tot 0,8 μg/l. Ook de metaboliet van atrazin, desethylatrazin is regelmatig aangetoond in concentraties tot 0,3 μg/l. Ook bentazon (tot 1,0 μg/l) en het ontledingsprodukt hiervan, anthranilzuurisopropylamide (tot 0,2 μg/l) zijn regelmatig aangetoond. *Het gebruik van onkruidbestrijdingsmiddelen heeft in het waterwingebied Vierlingsbeek nog niet geleid tot het voorkomen van de actieve stoffen of hun metabolieten in het diepere grondwater. In het ondiepe grondwater zijn triazines, bentazon en de metabolieten van deze stoffen aangetoond.*

Onkruidbestrijdingsmiddelen in grondwater bij spoorbanen

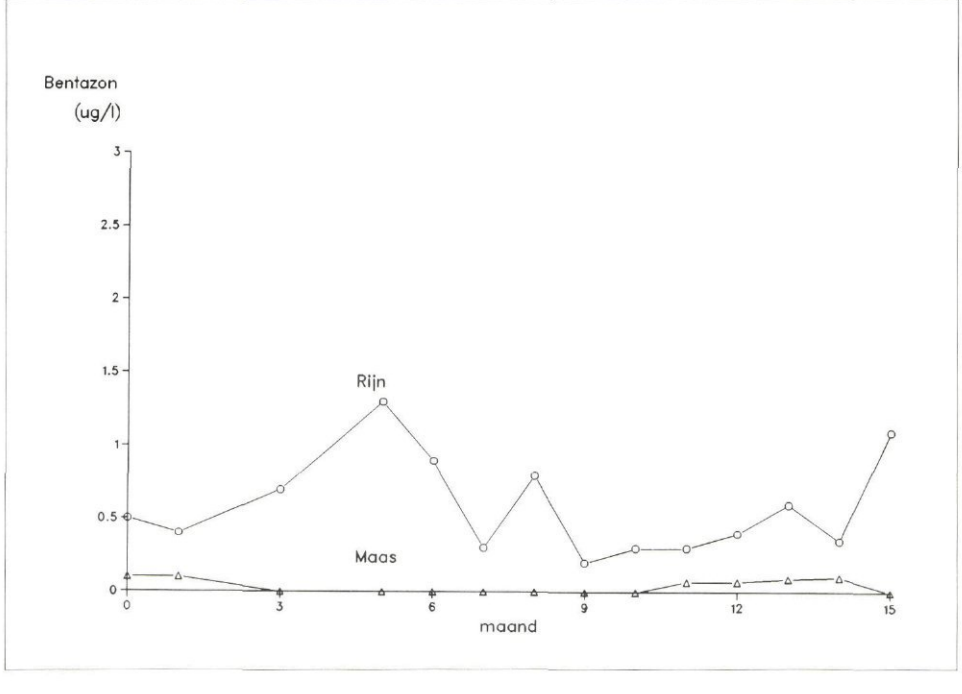
Bij het onkruidvrij houden van spoorrailbedden zijn de herbiciden bromacil,

TABEL III – *Verontreiniging van grondwater bij spoorbanen met herbiciden en metabolieten in elf kwetsbare waterwingebieden.*

Verbinding	Postief *	Concentratie (μg/l)
Bromacil	4	0,41,8
2,6-dichloorbenzamide (metaboliet Dichlobenil)	3	0,10,3

* Aantal onderzochte locaties: 11.

Afb. 2 - Bentazonconcentratie in Rijn en Maas in de periode 1987-1988.



amitrol en dichlobenil gebruikt. De in het diepere grondwater aangetoonde actieve stoffen en metabolieten zijn weergegeven in tabel III.

Op vier van de elf onderzochte, kwetsbare locaties is bromacil in het grondwater aangetroffen in concentraties oplopend tot 1,8 μg/l. Amitrol en dichlobenil zijn niet aangetoond. Op drie locaties is wel de metaboliet van dichlobenil, 2,6-dichloorbenzamide, gevonden in concentraties tot 0,3 μg/l.
Door het gebruik van onkruidbestrijdingsmiddelen komen in het diepere grondwater op een aantal kwetsbare locaties onder spoorrailcomplexen bromacil en de metaboliet van dichlobenil, 2,6-dichloorbenzamide, voor.

Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater
Vanaf 1987 is door het KIWA, mede in opdracht van de Nederlandse waterleidingbedrijven en de RIWA, veel aandacht besteed aan de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater. De bestrijdingsmiddelen, die zijn aangetroffen in concentraties hoger dan 0,1 μg/l, zijn weergegeven in tabel IV.

TABEL IV – *Verontreiniging van oppervlaktewater met bestrijdingsmiddelen en verontreinigingen hiervan.*

Verbinding	Concentratie (μg/l)
Atrazin	0,1-1,0
Simazin	0,1-1,25
Dinoseb	0,1-1,5
Dinoterb	0,1-0,25
MCPA	0,1-0,45
MCPP	0,1-1,5
1,2-dichloorpropaan	0,1-2,5

In het Nederlandse oppervlaktewater komen op diverse locaties in sterk wisselende, seizoensafhankelijke concentraties de volgende bestrijdingsmiddelen voor:
- triazines: atrazin en simazin;
- nitrofenolen: dinoseb en dinoterb;
- chloorfenoxycarbonzuren: MCPA en MCPP;
- bentazon.

Tevens is plaatselijk de verontreiniging dichloorpropaan aangetroffen. De concentraties variëren van 0,1-2,5 μg/l en zijn veroorzaakt door gebruik in de landbouw of door het schoonmaken van sproeiinstallaties (ziet tabel IV).
In tabel IV zijn geen concentraties voor het bestrijdingsmiddel bentazon opgenomen. Nadat Gemeentewaterleidingen Amsterdam bentazon in duininfiltraat en drinkwater heeft aangetoond, heeft het KIWA uitgebreid onderzoek verricht naar het voorkomen van dit middel in de Rijn en andere oppervlaktewaterbronnen (zie tabel V en afb. 2).

TABEL V – *Verontreiniging van Rijn en andere oppervlaktewateren met bentazon.*

Verbinding	Aantal onderzochte locaties	Positief	Concentratie (μg/l)
Rijn	3	3	0,4- 1,3
oevergrondwater Rijn	4	4	0,8- 1,8
Rijn na duinfiltratie	2	2	0,2- 0,4
andere rivieren	4	0	> 0,1

Ten tijde van de bemonstering bleek bentazon in andere rivieren dan de Rijn niet voor te komen. In Rijn, IJssel en IJsselmeer zijn concentraties aangetroffen tussen 0,4 en 1,3 μg/l. Ook in duininfiltraat en oevergrondwater van de Rijn is bentazon aangetoond in concentraties tussen 0,2 en 1,8 μg/l.
De verontreiniging van de Rijn en daarmee samenhangend het oevergrondwater en duininfiltraat van de Rijn wordt veroorzaakt door een industriële lozing van BASF te Ludwigshafen. Afhankelijk van de verblijftijd in de rivieroever of het duinpakket varieert het bentazongehalte tussen 0,2 en 1,8 μg/l.
Alle waterleidingbedrijven, die voor hun drinkwaterproduktie op de Rijn aangewezen zijn, zien zich geconfronteerd met een continue bentazonlozing. Recent hebben zich discontinue lozingen van onder andere mecoprop en metolachlor voorgedaan. Daarnaast komen door gebruik in de landbouw in alle oppervlaktewaterbronnen meerdere bestrijdingsmiddelen voor. Dit betreft van de onderzochte stoffen voornamelijk triazines, nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren. Voor bentazon zijn de concentraties continu hoger dan 0,1 μg/l. Alle andere middelen komen tijdelijk in concentraties hoger dan 0,1 μg/l voor.

Stand van zaken aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen
In het grond-, oevergrond- en oppervlaktewater in Nederland zijn de laatste jaren een aantal bestrijdingsmiddelen en tevens verontreinigingen en metabolieten hiervan aangetroffen. Tot op heden zijn de volgende verbindingen in concentraties hoger dan de drinkwaternorm aangetoond:
- dichloorpropaan en trichloorpropaan in grondwater ten gevolge van de grondontsmetting op aardappelteeltpercelen;
- bromacil en 2,6-dichloorbenzamide in het diepere grondwater veroorzaakt door onkruidbestrijding bij spoorbanen;
- triazines en bentazon in ondiep grondwater ten gevolge van de onkruidbestrijding bij maïsteelt;
- triazines, nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren in oppervlaktewater veroorzaakt door run off en het schoonmaken van sproeiinstallaties bij gebruik in de landbouw;
- bentazon in oppervlaktewater veroorzaakt door industriële lozing.

Gezien de omvang van de tot op heden uitgevoerde studies is nader onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen dringend noodzakelijk. Hierbij dient benadrukt te worden dat van de 400 gebruikte middelen er momenteel slechts 85 in concentraties corresponderend met de wettelijke norm voor drinkwater van 0,1 μg/l analyseerbaar zijn. Dit maakt een snelle ontwikkeling van additionele analysetechnieken in het kader van het VEWIN-speurwerkproject 'Waterkwaliteit met betrekking tot bestrijdingsmiddelen' dringend noodzakelijk. In het kader van dit project en in opdracht van de RIWA en het ministerie VROM zullen ook de inventariserende studies naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in grond-en oppervlaktewater worden voortgezet.

Verwijdering van bestrijdingsmiddelen
De gevonden concentraties aan dichloorpropaan, bromacil, triazines, bentazon, nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren in het diepere (oever)grond- en oppervlaktewater dat direct voor de drinkwaterbereiding wordt gebruikt, houden een overschrijding in van de in het Waterleidingbesluit voor drinkwater vastgelegde grenswaarde. Derhalve is het noodzakelijk op korte termijn vast te stellen in hoeverre deze stoffen door de bestaande zuivering worden verwijderd. Afhankelijk van de af te leggen weg, de verblijftijd in de bodem en de tijdens bodempassage optredende fysische en biologische processen kunnen op lange termijn ook de in het ondiepe grondwater aanwezige bestrijdingsmiddelen een bedreiging voor de drinkwaterbereiding inhouden. Hierop zal in het kader van dit artikel niet worden ingegaan.
Voor de drinkwaterbereiding in Nederland worden afhankelijk van de drinkwaterbron verschillende zuiveringsprocessen toegepast. De grondwaterzuivering is gericht op de verwijdering van ammonium, ijzer en mangaan. Hiertoe worden beluchting en zandfiltratie (droog- en/of snelfiltratie) toegepast. Voor de verwijdering van gehalogeneerde koolwaterstoffen is in sommige gevallen de zuivering uitgebreid met intensieve beluchting en/of actieve koolfiltratie.
De oevergrondwaterverwerkende bedrijven hebben dezelfde zuivering als de grondwaterverwerkende bedrijven.
Voor de verwijdering van reuk en smaak is in een aantal gevallen de zuivering aan-

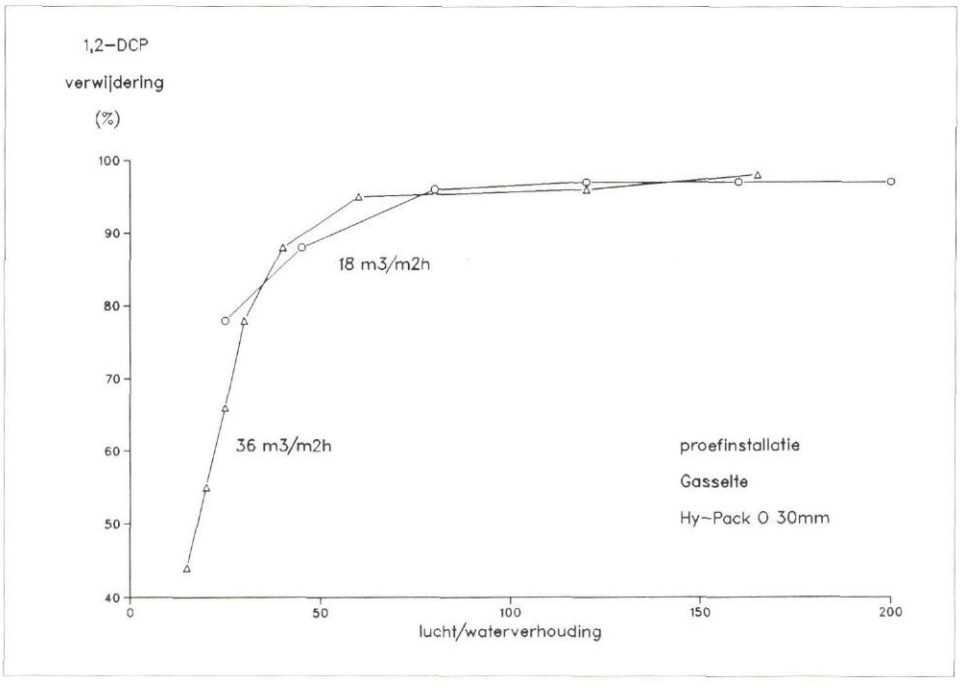
gevuld met een ozonisatie- of een actieve-koolfiltratiestap, het laatste proces in combinatie met een nadesinfectie met uv-straling.
De oppervlaktewaterverwerkende bedrijven kennen de meest uitgebreide zuivering. Na een opslag in open bekkens of een duininfiltratie worden onder andere vlokvorming, snelfiltratie, langzame zandfiltratie, pelletontharding, ozonisatie, poederkooldosering of actieve-koolfiltratie en een desinfectie met chloor of chloordioxyde toegepast.
Voor de verwijdering van bestrijdingsmiddelen kunnen de hierboven genoemde processen in drie groepen worden ingedeeld:
- Zandfiltratie, ontharding, vlokvorming en desinfectie met uv-straling en chloordioxyde. Deze processen zullen naar verwachting onder voor de drinkwaterbereiding normale condities geen significante concentratieverlaging effectueren.
- Conventionele beluchting, vlokvorming/vlokverwijdering en wellicht chloring. Deze processen kunnen voor een tijdelijke of een beperkte verwijdering van bestrijdingsmiddelen zorg dragen. Dit is het geval voor de verwijdering van dichloorpropaan door beluchting, de verwijdering van chloorfenoxycarbonzuren door vlokvorming/vlokverwijdering en wellicht de omzetting van triazines door chloring.
- Intensieve beluchting, ozonisatie en gebruik van poeder- en korrelkool. Intensieve beluchting is bruikbaar voor de verwijdering van dichloorpropaan.

Afb. 4 - Intensieve beluchtingsinstallatie te Valtherbosch.

Oxydatieve behandeling met ozon en adsorptieve behandeling met actieve kool is in principe toepasbaar voor alle stoffen, waarbij het omzettings- c.q. verwijderingsrendement afhankelijk is van de aard van de stoffen.

Het effect van deze processen op de concentratie aan dichloorpropaan, bromacil, triazines, bentazon, nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren wordt in de volgende paragrafen van dit artikel beschreven.

Afb. 3 - Verwijdering 1,2-dichloorpropaan door intensieve beluchting.

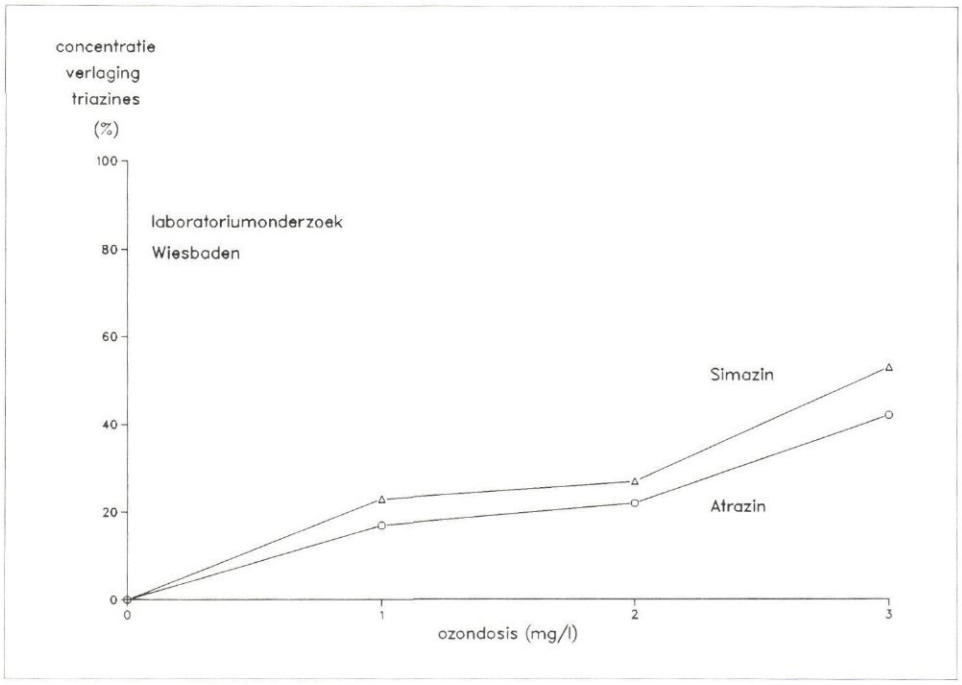


Intensieve beluchting
Van de genoemde stoffen is door intensieve beluchting alleen voor het vluchtige dichloorpropaan een significante verwijdering te verwachten.
In een onderzoek van de NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe' en het KIWA is te Gasselte de dichloorpropaanverwijdering door intensieve beluchting in een gepakte kolom onderzocht (zie afb. 3).

Voor een lucht/water verhouding van 50 kan een verwijdering van circa 90% worden bereikt. Dit houdt in dat concentraties tot maximaal 1 μg/l dichloorpropaan tot onder de wettelijk voorgeschreven grenswaarde van 0,1 μg/l verlaagd kunnen worden.
Gebaseerd op de resultaten van het proefinstallatie-onderzoek zijn in de produktiebedrijven te Gasselte en Valtherbosch praktijkinstallaties gebouwd (zie afb. 4). Hierin wordt de 1,2-dichloorpropaanconcentratie tot onder de grenswaarde van 0,1 μg/l verlaagd.

Intensieve beluchting veroorzaakt dus een concentratieverlaging van het vluchtige 1,2-dichloorpropaan. Ook voor methylisothiocyanaat is een aanzienlijke concentratieverlaging te verwachten.
Gezien het karakter van de meeste andere bestrijdingsmiddelen zal intensieve beluchting voor deze stoffen geen (significante) concentratieverlaging effectueren.

Ozonisatie
Door ozonisatie worden bestrijdingsmiddelen in eerste instantie omgezet in



Afb. 5 - Verwijdering triazines door ozonisatie.

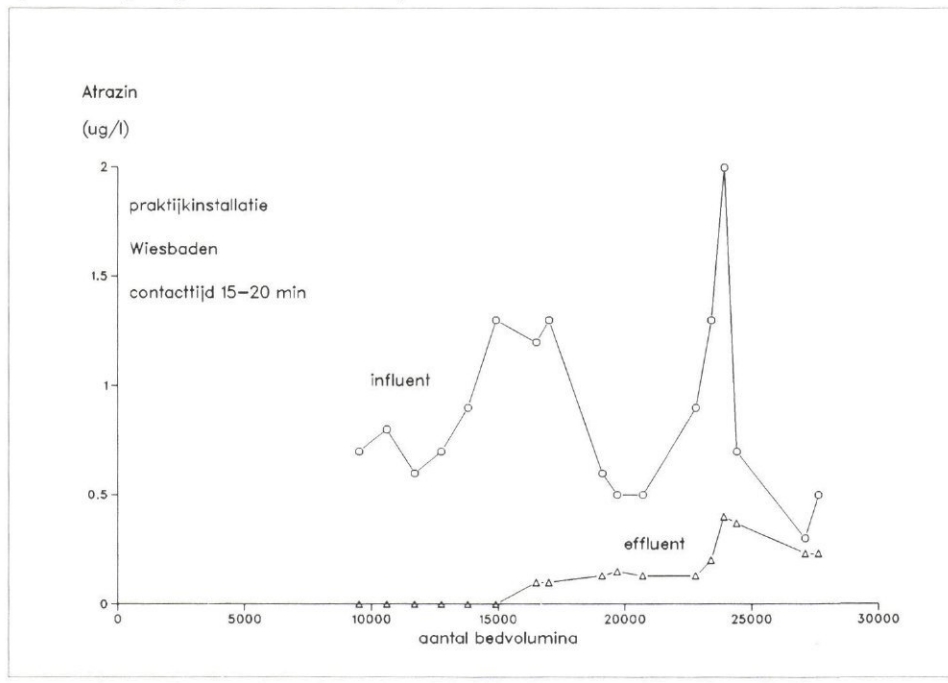
andere organische verbindingen. Een volledige mineralisatie tot CO_2 treedt nagenoeg niet op. Het omzettingsrendement is in sterke mate afhankelijk van de aard van de chemische stoffen. Ozon reageert preferent met onverzadigde en aromatische organische stoffen.
De reactiesnelheid met aromatische verbindingen neemt toe bij substitutie met hydroxyl- en alkylgroepen en neemt af bij substitutie met nitro- en halogeengroepen. Met verzadigde alifatische verbindingen en in het bijzonder sterk gehalogeneerde koolwaterstoffen is onder praktijkomstandigheden geen significante omzetting te verwachten.
Derhalve is te verwachten dat de mate van omzetting door ozonisatie afneemt in de volgorde:
bentazon > atrazin/simazin/bromacil > chloorfenoxycarbonzuren > dichloorpropaan.
Inderdaad blijkt voor 1,2-dichloorpropaan onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke ozonisatiecondities geen enkele omzetting op te treden. Voor de ozonisatie van nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren zijn nog geen praktijkgegevens voorhanden. Naar verwachting zal het omzettingsrendement echter beperkt zijn.
Voor bromacil en triazines zijn iets hogere omzettingsrendementen te verwachten. In modelonderzoek bleken enige tienden μg/l atrazin en simazin door 2 en 3 mg/l O_3 voor 25 respectievelijk 50% te worden omgezet (zie afb. 5). Deze omzettingsgraad is ook gevonden in praktijkonderzoek met oeverfiltraat van de Rijn.

Zeer hoge omzettingsrendementen kunnen gerealiseerd worden voor bentazon. Deze verbinding blijkt onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke ozonisatiecondities tot onder de detectiegrens te worden afgebroken. Dit is onder meer aangetoond op het zuiveringsbedrijf te Zwijndrecht van het Waterleidingbedrijf Oost IJsselmonde, waar voorgezuiverd oevergrondwater wordt behandeld met een ozondosis van circa 1,2 mg/l. Deze ozondosis blijkt in staat te zijn 0,8 μg/l bentazon tot onder de detectiegrens om te zetten. Over de aard van de omzettingsprodukten is momenteel nog geen informatie voorhanden.

Het effect van ozonisatie is afhankelijk van de chemische structuur van de bestrijdingsmiddelen. Van de tot op heden onderzochte stoffen wordt, onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke ozonisatiecondities, alleen bentazon volledig omgezet. Voor triazines en bromacil is een tot 50% oplopende omzetting mogelijk. Nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren worden naar verwachting slechts zeer gedeeltelijk omgezet, terwijl de conversie voor dichloorpropaan te verwaarlozen is.

Actieve-koolfiltratie
Ook de toepassingsmogelijkheden van actieve kool zijn in sterke mate afhankelijk van de eigenschappen van de bestrijdingsmiddelen. De stoffen worden slechter geadsorbeerd naarmate ze sterker polair zijn. Derhalve is te verwachten dat de adsorptiecapaciteit van de actieve kool voor de verschillende bestrijdingsmiddelen afneemt in de volgorde:
atrazin/simazin/bromacil > dichloorpropaan > bentazon > nitrofenolen > chloorfenoxycarbonzuren.
Voor zover er momenteel gegevens voorhanden zijn blijkt deze volgorde in adsorptiecapaciteit inderdaad aanwezig te zijn. De verwijdering van atrazin is onderzocht in het zuiveringsbedrijf te Wiesbaden (zie afb. 6). Actieve-koolfiltratie met een schijnbare contacttijd van 15 à 20 minuten verwijdert atrazin tot onder de wettelijke norm gedurende een

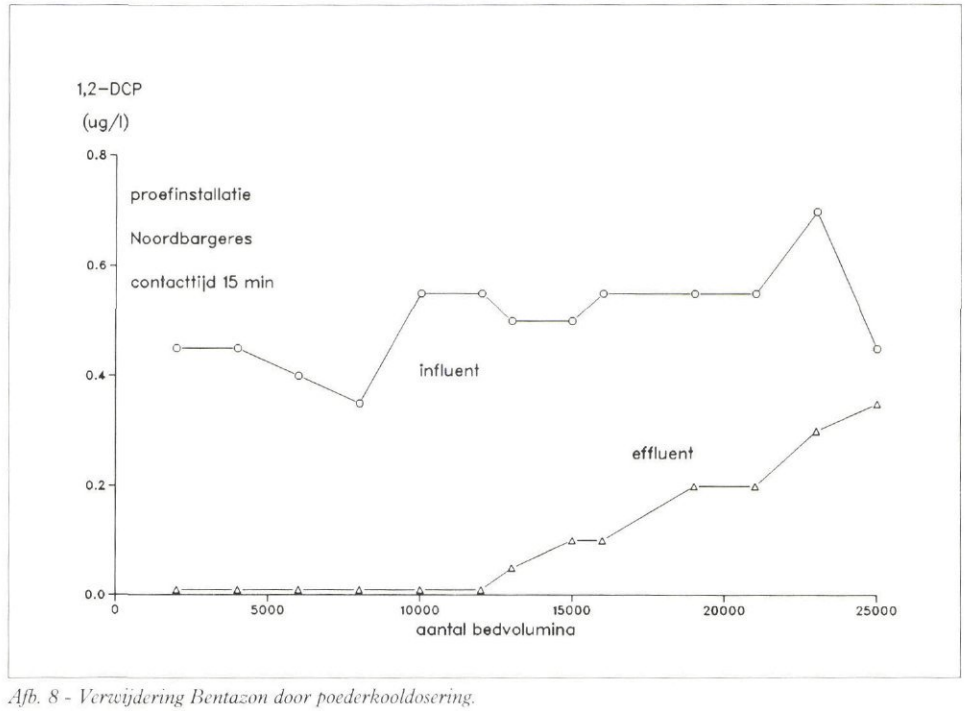
Afb. 6 - Verwijdering Atrazin door actieve-koolfiltratie.



filterlooptijd van circa acht maanden. Overigens houdt dit ten opzichte van de oorspronkelijke looptijd van de koolfilters een verkorting van ongeveer 25% in. Bromacil wordt verwijderd door de Waterleiding Maatschappij 'Overijssel' NV in het produktiebedrijf te Holten. Bij een schijnbare contacttijd van 12 minuten kan 0,4 μg/l bromacil gedurende 8 à 9 maanden tot onder de wettelijke norm worden verwijderd.

Zoals verwacht zijn de filterlooptijden voor dichloorpropaan iets korter. Dit blijkt onder andere uit de eerste resultaten van een door de NV Waterleidingmaatschappij 'Drenthe' en het KIWA te Noordbargeres uitgevoerd proefinstallatie-onderzoek (zie afb. 7).

Met een schijnbare contacttijd van 15 minuten wordt dichloorpropaan gedurende een looptijd van 6 maanden volledig verwijderd. Daarna treedt een geleidelijke doorslag op die na circa een jaar 70% bedraagt.
Geleidelijk komen ook resultaten voor de verwijdering van bentazon beschikbaar. Een poederkooldosering effectueert slechts een gedeeltelijke verwijdering, zoals blijkt uit door het KIWA in opdracht van de NV Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland uitgevoerd onderzoek (zie afb. 8). Een poederkooldosis van 25 mg/l blijkt een bentazonconcentratie van 2,6 μg/l met ongeveer 50% te verlagen.
Vooral de toepassingsmogelijkheden van actieve-koolfiltratie worden momenteel uitgebreid onderzocht in proef- en praktijkinstallaties. De eerste resultaten duiden erop dat koolfiltratie met een schijnbare contacttijd van ongeveer 20 minuten gedurende een filterlooptijd van circa zes maanden in een volledige verwijdering van een beginconcentratie van 0,8-1,8 mg/l bentazon resulteert.
Voor de verwijdering van nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren zijn momenteel enige resultaten van het Gemeentelijke Waterbedrijf Groningen voorhanden. Deze resultaten duiden erop dat ten opzichte van bentazon de adsorptiecapaciteit nog lager is.

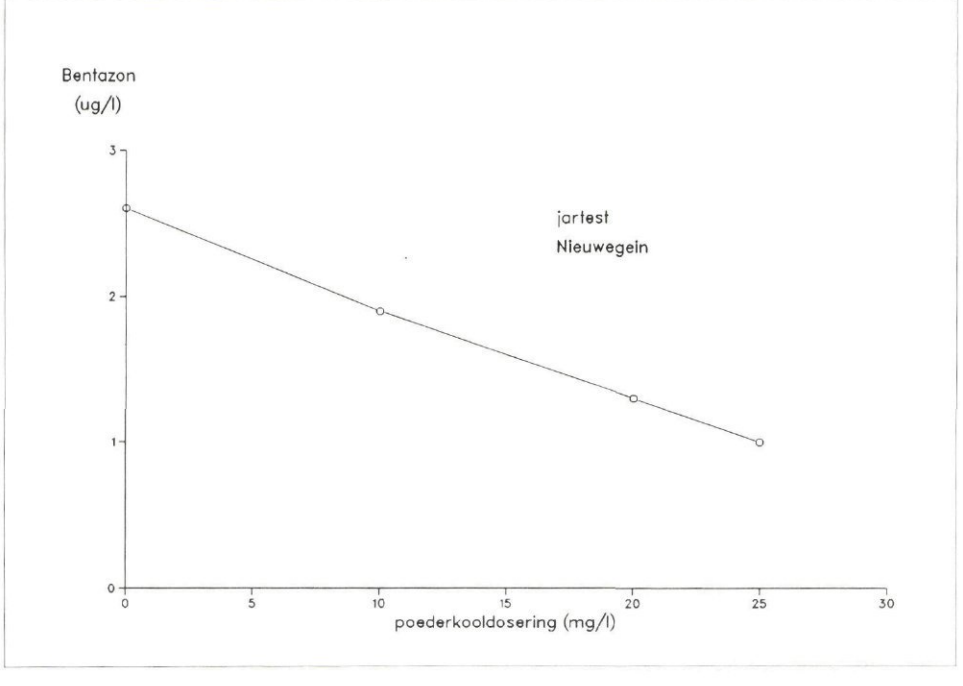


Afb. 8 - Verwijdering Bentazon door poederkooldosering.

Het effect van adsorptie aan actieve kool is afhankelijk van de polariteit van bestrijdingsmiddelen. Van de tot op heden onderzochte stoffen effectueert actieve-koolfiltratie met een schijnbare contacttijd van 12 à 20 minuten voor triazines en bromacil gedurende een looptijd van 8 à 9 maanden een verwijdering tot onder de wettelijke norm. Voor dichloorpropaan is de looptijd circa 6 maanden; voor bentazon lijkt deze looptijd slechts met moeite realiseerbaar. Voor nitrofenolen en chloorfenoxycarbonzuren zal de looptijd van het koolfilter naar verwachting nog korter zijn.

Stand van zaken verwijdering van bestrijdingsmiddelen
Voor de bereiding van drinkwater worden een groot aantal zuiveringsprocessen toegepast. Hierbij zullen naar verwachting de meeste processen geen of slechts een beperkte of tijdelijk concentratieverlaging tot gevolg te hebben. Dit geldt met name voor conventionele beluchting, zandfiltratie, vlokvorming/vlokverwijdering, ontharding en desinfectie met uv-straling, chloordioxyde en chloor.
Een significante verlaging van de concentratie aan bestrijdingsmiddelen kan worden geëffectueerd door de processen intensieve beluchting, ozonisatie en adsorptie aan actieve kool. Hierbij is het verwijderingsrendement sterk afhankelijk van het karakter van de bestrijdingsmiddelen:
- Intensieve beluchting effectueert een significante verwijdering van vluchtige

Afb. 7 - Verwijdering 1,2-dichloorpropaan door actieve-koolfiltratie.



TABEL VI – *Verwijdering van bestrijdingsmiddelen door intensieve beluchting, ozonisatie en actieve-koolfiltratie.*

Verbinding	Intensieve beluchting	Ozonisatie	Actieve kool-filtratie
1,2-dichloorpropaan	++	–	–
bromacil	–	+	++
triazines	–	+	++
bentazon	–	++	++/+
nitrofenolen	–	+/–	+
chloorfenoxycarbonzuren	–	–	+/–
sterk polaire bestrijdingsmiddelen	–	–	–

stoffen. Derhalve vindt van de tot op heden onderzochte bestrijdingsmiddelen slechts een aanzienlijke concentratie-verlaging van 1,2-dichloorpropaan plaats.
– De mate van omzetting van de bestrijdingsmiddelen door ozonisatie is afhankelijk van de aard van de stoffen. Van de tot op heden onderzochte bestrijdingsmiddelen neemt het ozonisatierendement in de volgende volgorde af:
bentazon > atrazin/simazin/bromacil > nitrofenolen > chloorfenoxycarbonzuren > dichloorpropaan.
– De adsorptiecapaciteit van de actieve kool is afhankelijk van de polariteit van de bestrijdingsmiddelen. Van de tot op heden onderzochte bestrijdingsmiddelen neemt de adsorptiecapaciteit van de kool en daarmee de looptijd van het actieve-koolfilter af in de volgorde:
atrazin/simazin/bromacil > dichloorpropaan > bentazon > nitrofenolen > chloorfenoxycarbonzuren.
De verwijdering van de tot op heden onderzochte bestrijdingsmiddelen door intensieve beluchting, ozonisatie en actieve-koolfiltratie is samengevat in tabel VI.

Follow up
Gezien het fragmentarische karakter van het tot op heden uitgevoerde onderzoek is nader onderzoek naar de verwijdering van bestrijdingsmiddelen dringend noodzakelijk. Dit geldt in eerste instantie voor de tot op heden analyseerbare tamelijk apolaire bestrijdingsmiddelen teneinde de in dit artikel geschetste tendenzen voor de verwijdering door operationele zuiveringstechnieken nader te onderbouwen. Dit geldt eens te meer voor de sterker polaire bestrijdingsmiddelen waarvoor de analysetechnieken vooralsnog ontbreken, maar waarvoor te verwachten is dat operationele zuiveringstechnieken zoals ozonisatie en actieve-koolfiltratie in steeds sterkere mate tekort zullen schieten. Voor deze verbindingen zullen additionele zuiveringstechnieken ontwikkeld dienen te worden. Hierbij wordt gedacht aan de volgende technieken:
– membraanfiltratie
– toepassing van combinaties van oxydatiemiddelen zoals O_3/UV en O_3/ H_2O_2;
– dosering van, of filtratie over alternatieve adsorbentia.
Het onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van operationele en nieuw te ontwikkelen zuiveringstechnieken zal plaatsvinden in het kader van het VEWIN-speurwerkproject 'Verwijdering van bestrijdingsmiddelen'.

Geraadpleegde literatuur

Beek, C. G. E. M. van, Janssen, H. M. J. en Puijker, L. M. (1988). *Bestrijdingsmiddelen in grondwater.* H_2O 21, 1988, 80-85.
Bisschop, R. K. (1988). *Atrazine removal with granular activated carbon.* Chemviron report.
DVGW (1987). *Verhalten von Stickstoffherbiziden bei der Wasseraufbereitung.* Mitteilung Fachausschusses Flockung und Filtration.
Gemeentewaterleidingen Amsterdam. (1988). *Notitie in verband met bestrijdingsmiddelen in drinkwater.*
Hoogsteen, K. J. (1986). *Micro-verontreinigingen in drie waterwingebieden.* H_2O 19, 1986, 48-52.
Janssen, H. M. J. en anderen (1987). *Bestrijdingsmiddelen in grondwater, landbouw en drinkwatervoorziening.* KIWA mededeling nr. 99.
Kruithof, J. C., Donker, F. L. M. en Spruit, M. E. (1988). *Verwijdering van bentazon uit Lekkanaalwater door vlokvorming, bezinking en poederkooldosering.* KIWA-SWE rapport nr. 88.216.
Norman, S., Haberer, K. en Oehmichen, W. (1987). *Verhalten von Stickstoffhaltigen Pfanzenschutzmitteln bei der Trinkwasseraufbereitung.* Vom Wasser 69, 233-249.
Puijker, L. M., Janssen, H. M. J. en Vogelaar, A. J. (1988). *Onderzoek naar het bestrijdingsmiddel bentazon in grond- en oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater.* KIWA-SWE nr. 88.232.
Smeenk, J. G. M. M., Lindhout, R. C. en Snoek, O. J. (1988). *Bentazon in de Rijn, in drinkwater en in regen.* H_2O 21, 1988, 183-185.
Soppe, A. J. A. (1988). *Vóórkomen en voorkómen van bestrijdingsmiddelen in de Drentsche Aa.* Voordracht in het kader van de VWN-dag 'Bestrijdingsmiddelen'.
Tweede Kamer der Staten Generaal (1986-1987). *Bestrijdingsmiddelen.* Kamerstukken 19707 nr. 1-2, 90-93.
Waterleidingbesluit (1984).

● ● ●

CUWVO Rapport afvalwaterproblematiek champignonteeltbedrijven verschenen

In verband met recente ontwikkelingen bij champignonteeltbedrijven (onder andere inzicht in werking van de bezinkinrichting, wijziging in de toepassing van ontsmettings- en bestrijdingsmiddelen) heeft de CUWVO besloten nader onderzoek te doen naar de afvalwaterproblematiek van deze bedrijfstak.
Uit het rapport blijkt dat:
– het gebruik van een aantal zwarte-lijststoffen in de champignonteelt als ontsmettings- en bestrijdingsmiddel inmiddels niet meer is toegestaan (endosulfan)danwel op korte termijn (1 januari 1990) niet meer is toegestaan (natrium-pentachloorfenolaat); de bekende alternatieve middelen zijn geen zwarte lijststoffen; hiermee wordt de verontreiniging voor een deel bij de bron aangepakt;
– alle bedrijfsafvalwaterstromen via een bezinkput moeten worden afgevoerd;
– in principe alle champignonteeltbedrijven op de riolering moeten worden aangesloten; bij uitbreiding van kleine bedrijven en bij bestaande bedrijven kan zonodig een fasering in de WVO-vergunningen worden voorgeschreven; in dat geval dienen in de tussentijd emissiebeperkende maatregelen te worden genomen;
– het in de bezinkput achterblijvende slib veelal ernstig verontreinigd is met zwarte lijststoffen; het slib dient derhalve te worden afgevoerd naar een stortplaats voor chemische afvalstoffen.
De CUWVO adviseert de desbetreffende waterkwaliteitsbeheerders bij de WVO-vergunningverlening voor de lozing van afvalwater dat vrijkomt bij de champignonteeltbedrijven het onderhavige rapport en de daarop gebaseerde aanbevelingen als leidraad te hanteren.
Exemplaren van dit rapport kunnen worden verkregen bij de Hoofddirectie van de Waterstaat, Postbus 20906, 2500 EX 's-Gravenhage ter attentie van mevrouw T. van der Zwan (tel.: 070-744369).

Rapportage bioreactoren grondwaterreiniging verschenen

Bij DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV te Amersfoort is een tweedelige rapportage verschenen over de ontwikkeling van reactoren voor de micro-biologische reiniging van grondwater. De rapportage werd opgesteld door de Landbouwuniversiteit Wageningen en DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV. De rapportage is telefonisch of schriftelijk te bestellen bij DHV/MSC (Postbus 817, 3800 AV Amersfoort, 033-682329). De kosten voor toezending bedragen f 60,–. Bij toezending zal een rekening worden bijgevoegd.