

Verwijdering van Pyrazool in drinkwaterzuiveringsprocessen

Cheryl Bertelkamp, Wim Hijnen, Wolter Siegers, Roberta Hofman-Caris (KWR Watercycle Research Institute), Rob van der Leer (Evides)

De aanwezigheid van pyrazool in het Nederlandse oppervlaktewater leidde tot de vraag hoe en in welke mate deze stof kan worden verwijderd in de drinkwaterzuivering. Verschillende zuiveringsprocessen zijn experimenteel onderzocht. Adsorptie aan poederkool, chloring, flocculatie/sedimentatie en omgekeerde osmose bleken niet of weinig effectief, UV-fotolyse (eventueel in combinatie met H₂O₂) en biodegradatie wel. Bij biologische afbraak van pyrazool spelen het type bacteriën en de aanwezigheid van zuurstof een belangrijke rol. Meer kennis over biologische afbraak maakt het in de toekomst mogelijk biologische afbraakprocessen te sturen/optimaliseren voor de verwijdering van organische microverontreinigingen.

Op 9 juli 2015 werd Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) opgeschrikt door een zeer hoge concentratie van een onbekende verontreiniging, 'LCAqua-033', in de Maas ter hoogte van het innamepunt Roosteren. WML besloot de inname van maaswater te stoppen en tijdelijk water te onttrekken uit andere bronnen. Het watermonster werd naar KWR Watercycle Research Institute gestuurd met de vraag of men kon achterhalen om welke stof het ging. Na ongeveer twee weken werd duidelijk dat LCAqua-033 de stof pyrazool was. De gevonden concentraties in de Maas waren in de orde van grootte van 100 µg/L, een ruimschootse overtreding van de signaleringswaarde voor het ruwe water van 1 µg/L, zoals vastgelegd in de Drinkwaterregeling. Er zijn in Nederland nog twee drinkwaterbedrijven die Maaswater gebruiken voor drinkwaterproductie, Evides en Dunea. Omdat hun innamepunten verder weg liggen van de lozing in Limburg en de verontreiniging daar dus pas later terecht kwam, zijn zij respectievelijk eind juli en begin augustus gestopt met het innemen van maaswater. De aangetroffen concentraties vormden het begin van een grote zoektocht, waarin de volgende vragen centraal stonden:

1. hoe komt pyrazool in het oppervlaktewater terecht?
2. hoe wordt pyrazool verwijderd in de drinkwaterzuivering?,
3. is pyrazool mogelijk schadelijk voor de menselijke gezondheid?
4. wat zijn de richtlijnen/is het beleid voor deze stof?

De beantwoording van de eerste twee vragen is het onderwerp van dit artikel, de overige vragen worden beantwoord in het artikel 'Signalering van 'overige antropogene stoffen', en dan? De pyrazool-casus.' van Kirsten Baken et al. [1].

Pyrazool bleek geloosd te worden via een tijdelijk niet goed werkende afvalwaterzuiveringsinstallatie van Sitech op industrieterrein Chemelot in Geleen. Een van de fabrieken op dit terrein produceert de stof acrylonitril, waarbij pyrazool gevormd wordt. Normaal gesproken was de biologische zuivering van Sitech in staat om pyrazool te verwijderen tot een dusdanig niveau dat het niet werd opgepikt in de analyses van het oppervlaktewater [2]. De biologische zuivering werkte echter niet naar behoren, en dus werd pyrazool enkele maanden in hoge concentraties op de Maas geloosd.

Medio augustus werd pyrazool ook in de Rijn aangetoond. Zeer waarschijnlijk was het al jaren aanwezig als gevolg van lozingen in Duitsland door vergelijkbare fabrieken als in Geleen [3]. Drinkwaterbedrijven die de Rijn gebruiken als bron voor drinkwater, maken gebruik van een oeverfiltratiewinning of passen

directe winning van oppervlaktewater toe met coagulatie/sedimentatie en snelfiltratie. Pyrazool blijkt tijdens bodempassage tot onder de detectielimiet verwijderd te worden. Ook de Duitse oeverfiltratiewinningen (met in de regel kortere verblijftijden) ondervinden geen problemen van de aanwezigheid van pyrazool in het oppervlaktewater [4].

Overigens is, toen de pyrazoolconcentratie in de voedingsbronnen van de drinkwaterbedrijven vrij hoog bleek te zijn, voor de zekerheid de inname van het water gestopt om te waarborgen dat het geproduceerde drinkwater nooit een te hoge concentratie pyrazool zou kunnen bevatten. Voor het onderzoek naar afbraakmethoden is extra pyrazool toegevoegd aan het water dat voor de experimenten werd gebruikt.

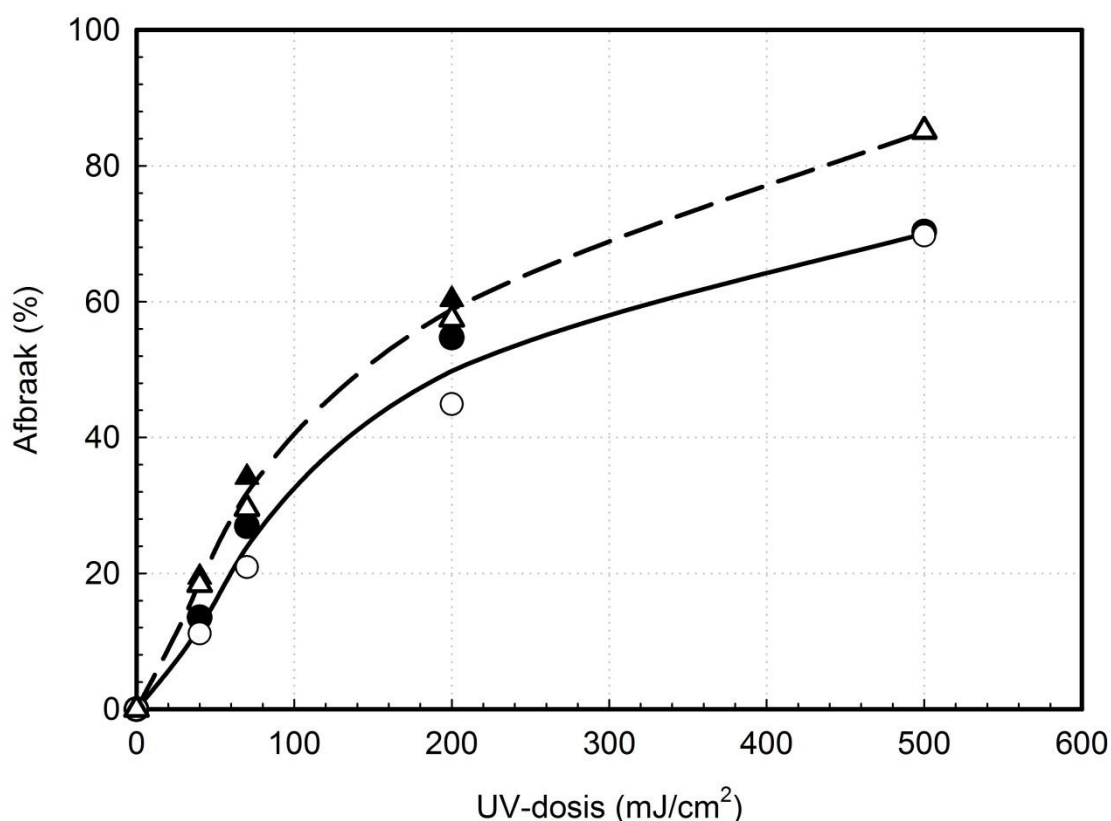
Hoe wordt pyrazool verwijderd?

In de wetenschappelijke literatuur is zeer weinig bekend over het gedrag van pyrazool in het milieu en in drinkwaterzuiveringsprocessen. Onzeker was of de stof – als deze in hoge concentraties aanwezig was – voldoende verwijderd zou kunnen worden. Dit was de reden voor de drinkwaterbedrijven om deze stof direct verder te onderzoeken op verwijderbaarheid.

In opdracht van de drinkwaterbedrijven is de verwijdering van pyrazool bij KWR oriënterend onderzocht op laboratoriumschaal met de volgende drinkwaterzuiveringstechnieken: UV-fotolyse, geavanceerde oxidatie (UV/H₂O₂), adsorptie op actiefkoolpoeder, omgekeerde osmose, chlorering, flocculatie/sedimentatie en biodegradatie in diverse filtermedia (snelfilterzand, granulair actiefkool, oeverzand) en gesuspendeerde biomassa (actief-slib).

Op het laboratorium is de verwijdering van pyrazool onderzocht voor verschillende UV-doses met en zonder dosering van 10 mg/L H₂O₂. Hiervoor werd water van Evides (Berenplaat) gebruikt, dat was voorbehandeld met microzeven, coagulatie/sedimentatie en dubbellaagsfiltratie. Aan het voorbehandelde water werd 50 µg/L pyrazool toegevoegd. Dit water is in alle hieronder beschreven experimenten gebruikt, behalve voor de biodegradatie-experimenten. De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 1. Hieruit is op te maken dat een hoge UV-dosis leidt tot een aanzienlijke afbraak van pyrazool (ongeveer 70%). Bij lagere UV-doses, zoals bij UV-desinfectie in de drinkwaterproductie worden toegepast (40-70 mJ/cm²) was de concentratieverlaging echter gering. De gebruikte hoge UV-doses worden toegepast in 'geavanceerde oxidatieprocessen' (AOPs), waarbij niet alleen UV maar ook H₂O₂ wordt gebruikt. Het peroxide wordt dan onder invloed van UV-straling gesplitst in twee, zeer reactieve, hydroxylradicalen. Het toevoegen van H₂O₂ resulteert in een maximaal 20% betere omzetting van het pyrazool. Het doseren van alleen H₂O₂ aan een oplossing met pyrazool geeft een omzetting van slechts 4%. Deze resultaten laten zien dat pyrazool gevoelig is voor UV-fotolyse en oxidatie door hydroxylradicalen, maar niet voor H₂O₂ alleen. Afhankelijk van de UV-dosis die wordt toegepast in de drinkwaterzuivering lijkt een aanzienlijke verwijdering van pyrazool mogelijk.

De adsorptie van pyrazool op actiefkoolpoeder (PAC, type Norit CA1) is onderzocht in een bekersglasproef waaraan 10 of 50 mg/L poederkool was gedoseerd met een contacttijd van 15 minuten. De pyrazoolverwijdering voor de twee verschillende PAC-concentraties is weergegeven in tabel 1. Hieruit blijkt dat de gebruikte PAC weinig effectief was voor de verwijdering van pyrazool.



Afbeelding 1. Pyrazoolverwijdering bij verschillende UV-doses. Met (Δ , \blacktriangle) en zonder (O , \bullet) H_2O_2 -dosering.

Tabel 1. Pyrazoolverwijdering voor 10 mg/L en 50 mg/L PAC

<u>PAC-concentratie</u> <u>(mg/L)</u>	<u>Verwijdering pyrazool</u> <u>(%)</u>
<u>10</u>	<u>4</u>
<u>10</u>	<u>3</u>
<u>50</u>	<u>12</u>
<u>50</u>	<u>8</u>

Tevens is pyrazoolverwijdering met behulp van omgekeerde osmose onderzocht in een membraantestbank (Hydranautics ESPA 2 LD-4040 membraan). De gemiddelde verwijdering van pyrazool met dit specifieke RO-membraan was $32,9 \pm 2,8\%$. Indien deze resultaten worden vertaald naar een praktijksituatie, waar de *recovery* vaak hoger ligt (75-85%, terwijl die hier slechts 10% bedroeg), zal de verwijdering van pyrazool teruglopen naar minder dan 30%. Dit houdt in dat het geteste omgekeerde-osmosemembraan in ieder geval geen adequate barrière is voor pyrazool. Mogelijk zijn nóg dichtere membranen beter in staat pyrazool te verwijderen, maar dat is in dit onderzoek niet verder bestudeerd.

Daarnaast is gekeken of pyrazool mogelijk verwijderd kan worden met behulp van de reactie met natriumhypochloriet (NaOCl). Voordat het ruwe water wordt behandeld tot drinkwater, vindt er bij Evides in de warme periode een transportchlorering plaats (0,5 mg/L), die mogelijk effect heeft op de afbraak van pyrazool. Hiervoor is NaOCl in verschillende concentraties toegevoegd aan bekeerglazen

gevuld met Evides-water, met daarin gedoseerd 50 µg/L pyrazool. De verwijdering van pyrazool in deze mengsels was verwaarloosbaar (0 – 6%).

Verwijdering van pyrazool via flocculatie/sedimentatie met behulp van FeCl₃ is ook getest in bekeerglazen. Verschillende concentraties (1 en 5,5 mg Fe/L) ijzer werden toegevoegd aan bekeerglazen gevuld met Evides-water en pyrazool. De gemiddelde pyrazoolverwijdering was verwaarloosbaar voor beide ijzerdoseringen.

Uit *full-scale* data van de drinkwaterbedrijven bleek dat ogenschijnlijk gelijke biologische zuiveringsprocessen (bijvoorbeeld snelfilters) grote verschillen lieten zien in de verwijdering van pyrazool. De verwachting was dat deze verschillen veroorzaakt werden door de variaties in sorptie/biodegradatie, en het wel of niet aanwezig zijn van zuurstof in de processen. Daarom is de rol van biodegradatie en het effect van de aanwezigheid van zuurstof op de verwijdering van pyrazool in verschillende biologische (filter)processen verder onderzocht in een flessenexperiment. De geselecteerde biologisch actieve media waren: granulair actiefkool, actief-slib van een RWZI, zand uit een snelfilter en zand van een oeverinfiltratielocatie. Daarbij zijn optimale condities gerealiseerd (intensief contact, hoge temperatuur, hoge concentratie pyrazool, substraat en biomassa en lange contacttijden) met het idee dat, als er geen pyrazoolverwijdering plaats zou vinden onder deze optimale condities, het zeker niet zou gebeuren in de drinkwaterzuivering. De flessen werden gevuld met drinkwater waaraan minerale zouten en acetaat waren toegevoegd en 25 µg/L pyrazool werd gedoseerd. Hieraan werden de verschillende biologisch actieve media toegevoegd. Om de invloed van de micro-organismen te kunnen vaststellen zijn de proeven met en zonder sterilisatie uitgevoerd. Een deel van de experimenten werd uitgevoerd in flessen die waren behandeld om de activiteit van de biomassa te onderdrukken. Door deze flessen en niet-steriele flessen te vergelijken kon de rol van biodegradatie worden onderzocht: als de activiteit van de biomassa wordt onderdrukt kan er in feite alleen adsorptie plaatsvinden. Daarnaast is voor twee biologisch actieve media (oeverzand en actief-slib) het effect van het wel of niet aanwezig zijn van zuurstof op de verwijdering van pyrazool onderzocht.

Tabel 2. Pyrazoolverwijdering in verschillende biologische media met actieve en onderdrukte biologie en in de aan- en afwezigheid van zuurstof na 28 dagen bij 25°C in het donker

Biologisch actief medium	Verwijdering pyrazool [%]		
	Actieve biomassa met O ₂	Onderdrukte biomassa	Actieve biomassa zonder O ₂
Oeverzand	46	19	17
GAC Locatie 1	75	46	n.b. ^a
Actief-slib	84	19	25
GAC Locatie 2	89	n.b.	n.b.
Snelfilterzand	>99%	n.b.	n.b.

^a n.b. = niet bepaald

Voor vrijwel alle biologische media was de pyrazoolomzetting in de flessen met een actieve biomassa hoog, namelijk 75 tot meer dan 99%, met als enige uitzondering oeverzand dat 46% van het pyrazool verwijderde. In de flessen met onderdrukte biomassa, waarin dus voornamelijk adsorptie kon

optreden, was de pyrazoolomzetting een stuk lager dan in de flessen met actieve biomassa. Dit laat zien dat biodegradatie een zeer belangrijk verwijderingsmechanisme is voor pyrazool.

Er dient opgemerkt te worden dat dit experiment is uitgevoerd onder optimale condities en dat de verwijdering van pyrazool in de filtratieprocessen onder praktijkcondities dus mogelijk lager is. Echter, voor diverse praktijkfilters is een pyrazoolverwijdering tot 90% waargenomen en voor oeverfiltratie was de pyrazoolverwijdering zelfs meer dan dat. Hoewel snelfiltratie niet één op één te vergelijken is met oeverfiltratie (vanwege grote verschillen in procesparameters zoals verblijftijd, ingaande waterkwaliteit, temperatuur etc.), laten deze praktijkresultaten zien dat pyrazoolverwijdering door middel van biodegradatie onder bepaalde condities in de drinkwaterzuivering zeer goed mogelijk is.

Daarnaast was de omzetting van pyrazool in de flessen zonder zuurstof duidelijk lager dan in de flessen waarin wel zuurstof aanwezig was. Dit houdt in dat pyrazoolafbraak beter verloopt in de aanwezigheid van zuurstof dan onder condities waarin geen zuurstof aanwezig is.

De verschillen in pyrazoolverwijdering tussen de verschillende media kunnen dus deels verklaard worden door de verschillen in de bijdrage van adsorptie en biodegradatie. In aanwezigheid van zuurstof verloopt de omzetting beduidend beter. Echter, deze factoren kunnen niet verklaren waarom bij het ene snelfilter in de praktijk geen pyrazoolafbraak waargenomen kan worden en bij het andere wel. Dit verschil in pyrazoolafbraak is mogelijk te verklaren door een verschil in samenstelling van de bacteriepopulatie. De samenstelling van de bacteriepopulatie in een biologisch proces (bijvoorbeeld een filter) hangt af van meerdere factoren, zoals de waterkwaliteit van het influent (samenstelling en hoeveelheid substraat), redoxconditie, pH, temperatuur en de concentratie/blootstellingsduur van de organische microverontreiniging in het influent. De blootstellingsduur en concentratie van pyrazool waar de filters aan onderhevig zijn, zal wellicht de aanwezige bacteriepopulatie kunnen stimuleren specifieke enzymen te gaan produceren die in staat zijn pyrazool af te breken. Momenteel is het onbekend welke bacterie(en) en/of enzymen verantwoordelijk zijn voor de afbraak van pyrazool of organische microverontreinigingen in het algemeen. Daarom dient dit aspect verder onderzocht te worden.

Conclusies

Het onderzoek van KWR in samenwerking met de drinkwaterbedrijven heeft geleid tot meer inzicht in de verwijdering van pyrazool in de diverse drinkwaterzuiveringsprocessen. Geconcludeerd kan worden dat actiefpoederkool, chloor, flocculatie/sedimentatie en omgekeerde osmose niet of weinig effectief zijn in de verwijdering van pyrazool. UV-fotolyse alleen of in combinatie met H₂O₂ en biodegradatie werken wel. Het verwijderingsrendement voor pyrazool bij UV/H₂O₂ hangt voornamelijk af van de UV- en H₂O₂-dosis. Of biologische processen pyrazool kunnen verwijderen lijkt afhankelijk te zijn van de bacteriën die aanwezig zijn in het proces. In elk geval verloopt de afbraak beter in aanwezigheid van zuurstof.

Het is echter nog niet duidelijk welke bacteriën (en enzymen) precies verantwoordelijk zijn voor de afbraak van pyrazool en wat de invloed is van bepaalde milieucondities hierop. Dit vraagt nog aanvullend onderzoek.

Na beantwoording van bovengenoemde vragen wordt het in de toekomst mogelijk biologische processen te sturen/optimaliseren op de verwijdering van pyrazool (of andere organische microverontreinigingen). Tevens dient er onderzocht te worden of het in de praktijk mogelijk is een

filter, dat geen pyrazool kan afbreken, te enten met materiaal uit een filter dat wel pyrazool afbreekt. Op deze manier zouden drinkwaterbedrijven elkaar kunnen helpen als er in de toekomst opnieuw een stof als pyrazool opduikt in de drinkwaterbronnen.

Dankwoord

Dit onderzoek is gefinancierd in het kader van het bedrijfstakonderzoek van de drinkwaterbedrijven (BTO) en door Evides. De auteurs willen graag de drinkwaterbedrijven bedanken voor de beschikbaar gestelde data en input voor het artikel.

Referenties

1. Baken, K., Kolkman, A., Diepenbeek, P., Ketelaars, H., Wezel, A, van (2016) Signalering van 'overige antropogene stoffen', en dan? De pyrazool-casus, *H2O-Online*, september 2016.
2. Pyrazool in de Maas 'Neem geen risico met de volksgezondheid', *Waterspiegel*, December 2015.
3. Protocol voor 'opkomende' stoffen, VEWIN Journaal, Maart 2016.
4. Bertelkamp, C., Hijnen, W., Hofman-Caris, R. (2016) Pyrazool – inventarisatie full-scale data en verkennend experimenteel onderzoek; rapport BTO 2016.203(s), februari 2016.