

Het gedrag van chemicaliën in het aquatisch milieu

Opzet van het onderzoek in de Biesbosch-bekken naar de toepasbaarheid van het EXAMS-model van de EPA.

Inleiding

Een eeuw lang heeft de chemische research zich geconcentreerd op het toepassingsgericht ontwikkelen van chemicaliën. Het merendeel vervult functies die, binnen het kader van onze samenleving, als nodig of nuttig worden beschouwd, in die zin, dat zij welzijn, gerief of veiligheid bevorderen of de houdbaarheid en levensduur van onze gebruiksgoederen verhogen. Waar het de groepen stoffen met een toxische functie betrof, zoals de landbouwchemicaliën, heeft het residue-gedrag,



C. J. M. WOLFF
Koninklijke/Shell-
Laboratorium, Amsterdam
(Shell Research BV)



N. VAN DEN HOED
Koninklijke/Shell-
Laboratorium, Amsterdam
(Shell Research BV)



H. B. VAN DER HEIJDE
Koninklijke/Shell-
Laboratorium, Amsterdam
(Shell Research BV)



G. OSKAM
NV Waterwinningbedrijf
Brabantse Biesbosch



J. S. DITS
NV Waterwinningbedrijf
Brabantse Biesbosch



L. W. C. A. VAN BREEMEN
NV Waterwinningbedrijf
Brabantse Biesbosch

voorzover verbonden met de behandelde agrarische producten, in het algemeen voldoende aandacht gehad. Dat echter niet alleen deze gericht-toxische stoffen, maar ook vele met een geheel andere functie na verspreiding in het milieu op den duur een schadelijke werking zouden kunnen uitoefenen is pas laat in de aandacht gekomen. Het probleem is nu, dat

het in vele gevallen juist de ingebouwde functionele eigenschappen van deze stoffen zijn, die ze mogelijk problematisch maken voor het milieu in wijder verband, of meer specifiek voor de volksgezondheid.

Wanneer men functionele eigenschappen als vochtwerend, lichtbestendig, schimmelwerend, wasverzachtend, antiseptisch, onbrandbaar, kreukherstellend, enzovoort terugvertaalt in chemische eigenschappen, dan ziet men dat er in vele gevallen een duidelijke relatie is met één of meer milieugedragpatronen, die problematisch kunnen zijn. Het is duidelijk, dat men in de nabije toekomst bij de ontwikkeling en evaluatie van producten zowel met functionele als met milieu-specificaties rekening zal dienen te houden. Daarom moet onze kennis van het milieugedrag van chemicaliën in relatie tot hun structuur snel verder vergroot worden.

Waar dit moet geschieden in een periode van afnemende welvaart, is de uiterste economie bij het onderzoek op dit vrijwel onafzienbare terrein geboden. Het gebruik van modellen die, hoe schematisch ook, het gedrag van chemicaliën in het milieu zouden kunnen voorspellen is in dit licht gezien een absolute noodzaak. Om echter ook maar enige kans te hebben van tevoren iets over het effect van een stof op het milieu te kunnen zeggen, zullen wij het effect van het milieu op de stof beter moeten kennen. Dit laatste bepaalt namelijk het concentratiepatroon waaraan ecosystemen worden blootgesteld.

Dit te evalueren is het doel van het computermodel EXAMS (an Exposure Analysis Modelling System), dat in opdracht van de U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), door SRII (Stanford Research Institute International) is ontwikkeld. EXAMS is een deterministisch systeemmodel (afb. 1)

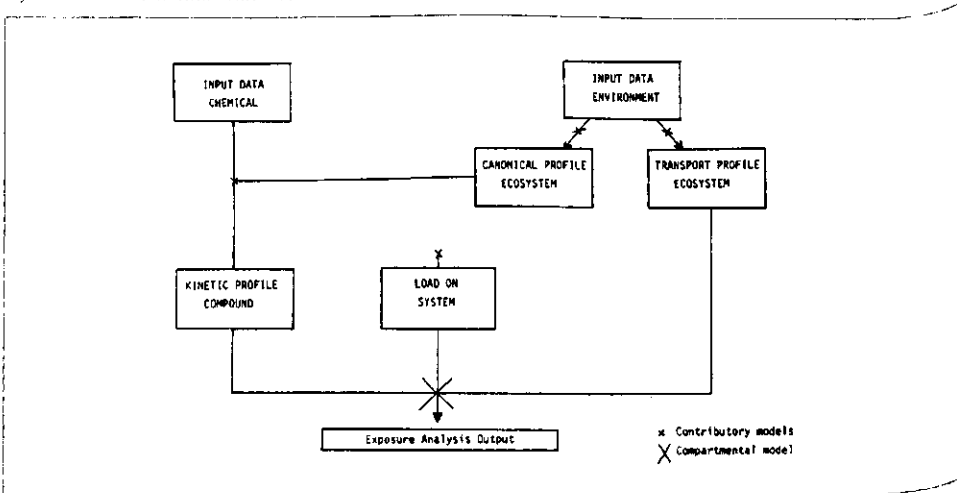
dat, uitgaande van in het laboratorium bepaalde fysische en chemische stofparameters, het lot (transport- en transformatieprocessen) van de stof in geschematiseerde aquatische systemen berekent. Dit resulteert in een evaluatie van het concentratiepatroon onder 'steady-state' condities (constante toevoer van de stof in het systeem) en van het afnamepatroon als de toevoer stopt. De voor de lotsprocessen relevante parameters van zes geschematiseerde aquatische systemen, variërend van een turbulente rivier tot een stilstaande vijver, zijn in het model opgenomen. Tevens is de mogelijkheid aanwezig om een ander aquatisch systeem te definiëren. De evaluatie komt tot stand door het oplossen van een stelsel onderling onafhankelijke differentiaalvergelijkingen die ieder voor zich één lotsproces beschrijven:

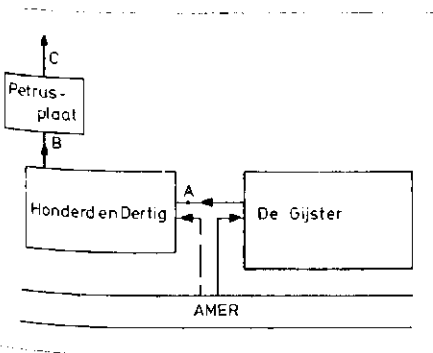
$$R = k[S][F]$$

In deze vergelijking is de snelheid R afhankelijk van de stofconcentratie S, de stofparameter k en de systeemp parameter F. Van enkele processen wordt aangenomen dat zij snel zijn ten opzichte van de bestudeerde concentratieveranderingen, zodat zij door verdelingscoëfficiënten kunnen worden gerepresenteerd (dissociatie en ad/desorptie).

Eenvoud is tegelijk de kracht en de zwakte van een dergelijk model; hoe bezwaarlijk de beperkingen ervan zijn hangt af van de mate waarin deze nader gedefinieerd kunnen worden. Zo is bijvoorbeeld de temporele en geografische schaal waarbinnen het model bruikbaar is niet gedefinieerd. Voor schattingen op een globale en overeenkomstig grote tijdschaal heeft men nauwelijks behoefte aan een kinetisch model. Op zeer kleine schaal in tijd en plaats kunnen stochastische effecten niet verwaarloosd worden. Waar de grenzen liggen is nog niet duidelijk. Om meer inzicht te krijgen in deze aspecten is een

Afb. 1 - Basisstructuur van het EXAMS-model van de EPA.





Afb. 2 - Stroomschema van de bekkens.

meetprogramma opgezet voor de spaar-bekken van de N.V. Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch, ter toetsing van EXAMS. Dit onderzoek is bovendien van belang voor het verkrijgen van meer inzicht in de processen die tot kwaliteitsverbetering van het water in de spaar-bekken leiden.

Een modelmatige beschrijving hiervan kan bijdragen tot de verdere integratie van de waterkwaliteitsbeheersing in de bedrijfsvoering van de bekkens.

De Biesbosch-bekken

In afb. 2 zijn de situering en het stroomschema van de drie Biesbosch-bekken weergegeven. De bekkens Honderd en Dertig en Petrusplaat zijn sinds april 1973 operationeel en worden aangeduid als procesbekken. Dit houdt in, dat zij slechts een beperkte voorraadfunctie hebben en in een eerste instantie dienen voor het garanderen van een minimumverblijftijd, zodat de kwaliteitsverbeterende processen een rol kunnen blijven spelen. Het bekken De Gijster is een voorraadbekken, waarvan vrijwel de gehele inhoud in geval van calamiteiten of droge perioden kan worden benut.

Daar deze overbruggingsfunctie van De Gijster een verhoudingsgewijs lage gebruiksfrequentie zal hebben, ligt het voor de hand de inhoud van De Gijster ook zoveel mogelijk te benutten voor kwaliteitsverbetering. Uit het stroomschema (afb. 2) blijkt, dat de inlaat en de uitlaat van De Gijster beide aan de westelijke zijde liggen. Bij de bedrijfsvoering wordt het rivierwater 'hoog' ingelaten, terwijl de onttrekking 'diep' plaatsvindt. Door de gewoonlijk hogere temperatuur van het rivierwater drijft de inlaatpluim op en wordt vervolgens door de overheersende westelijke winden over het hele bekken verspreid. De inlaat en de uitlaat van De Gijster zijn ruimtelijk slechts 8 meter van elkaar gescheiden, wat het risico van kortsluiting

TABEL I - Jaargemiddelden van enige kwaliteitsparameters van het inlaat-, uitlaat- en bekkenwater van De Gijster en het daaruit berekende kortsluitingspercentage.

Jaargemiddelden 1980		De Gijster			Kortsluiting, %
		Inlaat	Bekken	Uitlaat	
Faecale colibacteriën,	ml ⁻¹	5,1	0,38	0,67	6
Faecale streptococcen,	ml ⁻¹	1,3	0,18	0,28	9
Ammonium (als N),	mg . l ⁻¹	0,73	0,22	0,26	8
UV extinctie,	m ⁻¹	10,9	9,4	9,5	7

van de twee stromen in zich draagt. Uit de jaargemiddelden van enkele kwaliteitsparameters van het water van de inlaat, de uitlaat en het bekken blijkt het kortsluitingspercentage gemiddeld 5 tot 10% te bedragen (tabel I).

Hieruit kunnen we concluderen dat de additionele verblijftijd in De Gijster van ongeveer 3 maanden vrijwel volledig wordt benut voor de in de tabel geïllustreerde kwaliteitsverbetering.

De afmetingen van de Biesbosch-bekken zijn aangegeven in tabel II. Voor Nederlandse begrippen zijn de Biesbosch-bekken zeer diep, variërend van 15 meter tot plaatselijk 30 meter. Zonder maatregelen zou thermische stratificatie optreden, resulterend in anaërobie van de diepere waterlagen. Dit wordt in de Biesbosch-

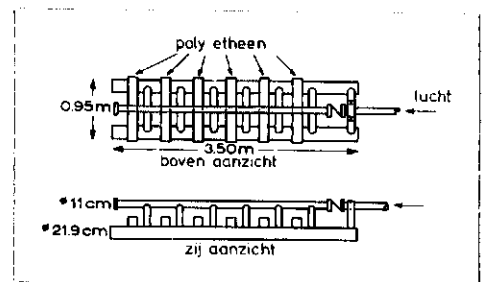
TABEL II - Afmetingen van de bekkens en verblijftijd.

Bekken	Oppervlak, m ²	Inhoud, m ³	Verblijftijd,* dagen
De Gijster	3,1 x 10 ⁶	3,6 x 10 ⁷	85
Honderd en Dertig	2,1 x 10 ⁶	3,4 x 10 ⁷	90
Petrusplaat	1,0 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁷	38

* Verblijftijden zijn mede afhankelijk van de negatieve kwel.

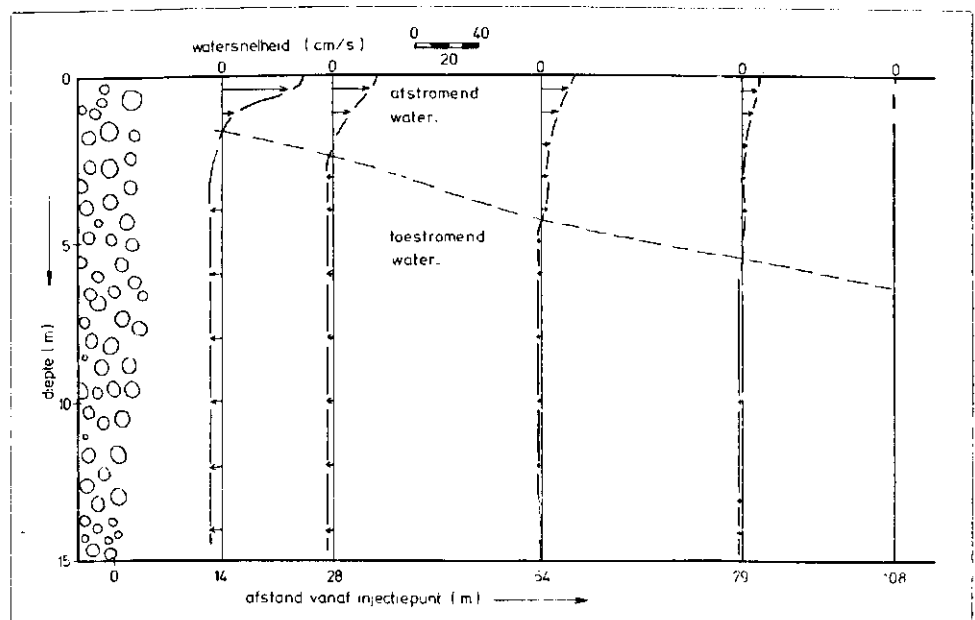
bekken voorkomen door luchtinjectie op de bodem van de bekkens gedurende de periode van mei tot september. De luchtinjectie-units zijn zeer compact en bestaan uit zes injectieblokken van polyetheen, gemonteerd op een buizenframe van 1 bij 3 meter (afb. 3). Het aantal injectie-units per bekken varieert van drie voor de Petrusplaat tot zes voor De Gijster.

Uit metingen van stromingsprofielen in de omgeving van een bellenzuil blijkt, dat zeer grote hoeveelheden water worden verplaatst. In afb. 4 wordt een voorbeeld gegeven van een meting onder isotherme omstandigheden. Duidelijk zijn de toe- en afstromende waterlagen te onderscheiden. Onder optimale condities wordt op deze manier per m³ geïnjecteerde lucht tot



Afb. 3 - Luchtinjectie-unit.

Afb. 4 - Stromingsprofielen veroorzaakt door een luchtinjectie van 8 m³/min.



250 m³ water getransporteerd. Voor de Petrusplaat, met een luchtdebiet van 12 m³/min, betekent dit, dat tot 100 m³/s water door de luchtinjectie wordt getransporteerd, hetgeen 25 maal meer is dan het gemiddelde inlaatdebiet. Op grond hiervan kan berekend worden, dat de inhoud van deze grote waterreservoirs (tabel II) met behulp van een relatief zeer geringe hoeveelheid op de bodem geïnjecteerde lucht — anders gezegd met een zeer geringe energie-inbreng — snel gemengd kan worden. De berekende mengtijd van de bekkens varieert van enkele dagen (Petrusplaat) tot hooguit een week (De Gijster). Dit is klein t.o.v. de gemiddelde verblijftijd (tabel II). Dat de bekkens zich inderdaad als ideale mixers gedragen is ook gebleken uit het onderzoek van Ir. Soczo [1].

De in serie geschakelde Biesbosch-bekkens zijn bij uitstek geschikt om modellen te toetsen, die het gedrag van chemicaliën in het aquatisch milieu beschrijven. Het zijn door hun doorstroming en menging exact gedefinieerde hydrologische eenheden met een zeer grote buffercapaciteit, waarvan bovendien reeds lang periodiek veel additionele parameters gemeten worden. Dit schept de mogelijkheid om door analyse van tweewekelijks genomen steekmonsters (bemonsteringspunten A, B en C in afb. 2), een betrouwbaar beeld te verkrijgen van de concentratieveranderingen van chemicaliën in de bekkens.

Bewust is er vanaf gezien de Amer (een deel van de Maas) zelf bij het onderzoek te betrekken. Weliswaar zijn de concentraties daarin over het algemeen het hoogst (zie tabel I), maar de grote variaties, welke in de bekkens uitgedempt worden, zouden een veel frequentere analyse noodzakelijk maken om de toevoer in De Gijster te beschrijven.

De keuze van de chemicaliën

Het streven is, het lot te gaan vervolgen van drie chemicaliën of groepen van chemicaliën, die ieder voor zich via één van de drie belangrijkste mechanismen uit het aquatisch milieu verdwijnen, te weten:

- de biochemische afbraak, afbraak door bacteriën;
- de fotochemische afbraak, afbraak onder invloed van het zonlicht;
- de verdamping.

Het is duidelijk, gezien de functie van de Biesbosch-bekkens, dat er geen chemicaliën kunnen worden toegevoegd aan het water. Daarom moeten we een keuze maken uit de stoffen die reeds 'van nature' in het water aanwezig zijn. Dit water wordt

onttrokken aan de Amer. Dit is overwegend een regenrivier, waarvan het stroomgebied ligt in een matig geïndustrialiseerd gebied. Zoals blijkt uit de resultaten van het onderzoek door het KIWA/RIWA naar de organische microverontreinigingen in de Maas bij Keizersveer en in de bekkens, zijn de concentraties van de meeste organische stoffen zeer klein. Zoals te verwachten, zijn de concentraties het laagst in de Petrusplaat, waaraan het water na een totale verblijftijd van ongeveer 210 dagen in de bekkens weer onttrokken wordt.

De keuze van de chemicaliën wordt daarom in de eerste plaats bepaald door de mogelijkheid om deze zeer lage concentraties met een aanvaardbare nauwkeurigheid te bepalen. Een eerste selectie, waaruit de uiteindelijke keuze wordt gedaan, is gemaakt uit de KIWA/RIWA-lijst, te weten:

- polycyclische aromaten (fotochemische afbraak);
- ftalaten, fenol, nonylfenol, methylparathion (biochemische afbraak);
- linaan, 1,2- en 1,4-dichloorbenzeen (verdamping).

De analyse

Het kwantitatief meten van individuele organische microverontreinigingen in oppervlaktewater gebeurt meestal m.b.v. een of andere vorm van chromatografie, waarbij met name GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry)-technieken een belangrijke rol spelen. Het lage concentratieniveau verhindert echter meestal directe metingen aan de watermonsters, zodat tevens concentrerings- en isoleringstechnieken nodig zijn.

Veelal geschiedt dit door meervoudige extractie van grote watermonsters, gevolgd door indampen van de gezamenlijke extracten tot de gewenste concentreringsfactor is bereikt. Voor dit project heeft deze aanpak echter enige belangrijke bezwaren. In de eerste plaats is deze verrijgingsprocedure, met name waar het gaat om de zeer lage concentraties in het

laatste bekken, de Petrusplaat, te arbeidsintensief om de te verwachten monsterstroom voldoende snel te kunnen verwerken. Snelheid in het opwerken tot analyseerbare extracten is een primaire eis, gezien de beperkte stabiliteit van de watermonsters juist tengevolge van de diverse afnamemechanismen welke in dit project bestudeerd worden. Bovendien zou meten met gespecialiseerde GC/MS-technieken de kosten van dit project te hoog doen oplopen.

Dit laatste wordt ondervangen door het toepassen van zowel GC (gas chromatography)- als LC (liquid chromatography)-technieken met selectieve detectoren, hetgeen mogelijk wordt door bij de keuze van de chemicaliën hiermee rekening te houden. Wat de verrijgingsprocedure betreft kan een verregaande vereenvoudiging verkregen worden door het toepassen van 'Seppak reversed phase' adsorptiepatronen (Waters Ass.). Experimenteel onderzoek naar de mogelijkheden van deze Seppak-patronen heeft ons geleerd, dat voor niet-polaire verbindingen concentreringsfactoren van ruim 1000 op uiterst eenvoudige wijze te realiseren zijn, waarbij concentraten van ca. 1 ml worden gevormd. Door indampen kan deze concentreringsfactor vrij simpel tot 10.000 worden opgevoerd. De opbrengst, die we op deze manier bereiken varieert van 60 tot 90% zonder indampstap, en van 50 tot 80% met indampstap. Voor een sterk polaire verbinding zoals fenol is deze techniek niet geschikt. De bruikbaarheid voor zwak- tot matig-polaire verbindingen wordt nog onderzocht.

Met de geschetste aanpak kan de verrijgingsprocedure van een tweewekelijkse serie watermonsters binnen 48 uur worden afgerond. Enige praktijkervaring is reeds opgedaan door de Biesbosch-bekkens te onderzoeken op de aanwezigheid van een aantal polycyclische aromaten (als vertegenwoordigers van de stoffen met vnl. fotochemische afbraak), die frequent in oppervlaktewater worden aangetroffen (2). De verkregen concentraten werden hiertoe met 'reversed phase HPLC' (high pressure liquid chromatography) met

TABEL III - Concentraties (nanogram/l) van enige polycyclische aromaten in het uitsluitwater van de bekkens.

Polycyclische aromaat	Datum en plaats monsternamen					
	1-12-1980			15-12-1980		
	De Gijster	Honderd en Dertig	Petrusplaat	De Gijster	Honderd en Dertig	Petrusplaat
Benzo(b)fluorantheen	1,7	0,8	0,2	1,8	0,8	0,5
Benzo(k)fluorantheen	1,6	0,8	0,1	1,6	1,1	0,4
Benzo(a)pyreen	1,3	0,8	0,2	1,5	0,9	0,4
Benzo(ghi)perileen	2,1	2,0	1,2	2,7	1,3	0,4
Indeno(1, 2, 3-c, d)pyreen	1,2	0,8	0,4	1,4	0,6	0,3

fluorescentiedetectie geanalyseerd. De gevonden concentraties zijn weergegeven in tabel III.

De detectiegrens wordt voornamelijk bepaald door de blancowaarden van de procedure. De vermelde concentraties zijn hiervoor gecorrigeerd. Gedurende het gehele project zullen controlemonsters (blanco's en monsters met standaard-addities) mede worden geanalyseerd. Serieschakeling van twee adsorptiepatronen ter controle op doorslag zal in de procedure altijd worden toegepast.

Discussie

De lange verblijftijd en de goede menging rechtvaardigen de verwachting dat de concentraties van de organische microverontreinigingen in de Biesbosch-bekken op korte termijn constant zijn. Op langere termijn echter zullen de concentraties variëren onder invloed van de seizoensvariëaties. Zo is de biochemische afbraak afhankelijk van het aantal bacteriën en van de temperatuur, en de fotochemische afbraak van het spectrum en de intensiteit van het zonlicht ter plaatse. Deze reacties zullen dan ook in de winter langzamer verlopen dan in de zomer en de concentraties van de betrokken stoffen zullen navenant variëren. Aan de andere kant is de belangrijkste bepalende factor voor de snelheid van verdampen de windsnelheid. De laagste concentraties van de betrokken verbindingen kunnen we dan ook in de herfst en in de lente verwachten. Om de seizoensinvloeden op de concentraties van de diverse chemicaliën in de Biesbosch-bekken te meten zullen de metingen ten minste één jaar voortgezet worden. Het verloop van de in de bekken te meten concentraties zal vergeleken worden met de d.m.v. EXAMS voorspelde waarden. Het meetprogramma wordt echter zo opgezet dat de meetgegevens los van EXAMS hun waarde behouden en in voorkomende gevallen gebruikt kunnen worden om andere modellen of submodellen te toetsen. Zo zal het concentratieverloop van de polycyclische aromaten gebruikt worden om het programma SOLAR [3], waarmee de snelheid van directe fotochemische degradatie in het aquatisch milieu berekend kan worden, te verifiëren. Het concentratieverloop van de vluchtige stoffen zal gebruikt worden om een nieuw verdampingsmodel dat onlangs in het Koninklijke/Shell-Laboratorium te Amsterdam is ontwikkeld, te toetsen [4]. Op dit moment wordt aldaar gewerkt aan de ontwikkeling van een methode om de concentratie en produktie van fotochemisch gevormde OH-radicalen in oppervlaktewater te bepalen als functie

van de lichtintensiteit en de samenstelling van het water. Aan de hand hiervan kan de snelheid van indirecte fotochemische reacties berekend worden. Na afronding van dit onderzoek kunnen de metingen in de Biesbosch-bekken eveneens gebruikt worden om deze methode te valideren. Berekeningen met EXAMS zijn gebaseerd op twee verschillende groepen fysische en chemische parameters, te weten: parameters van het aquatisch systeem en parameters van de chemicaliën. Door enerzijds het lot te volgen van stoffen die voornamelijk aan één proces onderhevig zijn en anderzijds dit te doen in een groot, goed gedefinieerd aquatisch systeem waarin de processen een (vrijwel) natuurlijk verloop hebben, denken wij een optimale mogelijkheid te hebben om EXAMS te toetsen en eventuele gebreken van onderdelen ervan aan het licht te brengen.

Literatuur

1. Soczó, E. R. H₂O 13 (1980) 645.
2. Neff, J. 'Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment'. Applied Sciences Publ., London (1979).
3. Zepp, R. G. and Cline, D. M. Env. Sci. and Techn. 11 (1977) 359.
4. Publicatie binnenkort te verwachten.



IJzer (III) chloridedosering dringt H₂S-emissie terug

Het terugdringen van de H₂S-emissie in het slibverwerkingsproces op de regionale afvalwaterzuiveringsinrichting 'Nieuwe Waterweg' te Hoek van Holland is bereikt met een ijzer (III)chloridedosering. Dit zijn de ervaringen:

De regionale afvalwaterzuiveringsinrichting 'Nieuwe Waterweg' te Hoek van Holland, in beheer bij het hoogheemraadschap van Delfland, is een actiefslibinrichting met een capaciteit van 80.000 i.e.

Het afvalwatertransport vindt over grote afstand plaats (maximaal 8,5 km). Het geproduceerde gistingsgas wordt gebruikt voor eigen energie-opwekking met behulp van een 'Total Energy'-installatie.

Na het in bedrijf nemen van de slibgistinginstallatie in 1979 bleek het zwavelwaterstofgehalte in het geproduceerde gas zo hoog te zijn (tot 12.000 p.p.m.), dat de capaciteit van de aanwezige gaszuiveringskisten niet toereikend was. Daarbij overschreed het zwavelwaterstofgehalte de maximaal toelaatbare waarde voor de gasmotoren (1.000 p.p.m.), terwijl tijdens de verwerking van het slib op de zeefbandpers de H₂S-concentratie in de zeefbandpersruimte de MAC-waarde van de 10 p.p.m. werd overschreden (tot 40 p.p.m.). Ter vermindering van de H₂S-concentratie in het gistingsgas werden verschillende gaszuiveringsmethoden overwogen. Door de bij het project betrokkenen (de technische dienst van Delfland, de afdeling chemie en technologie van de technische dienst van Rijnland en het ingenieursbureau Hasselt en de Koning) werd besloten om te onderzoeken of een ijzer(III)chloridedosering in staat zou zijn om door sulfidebinding de H₂S-emissie in de gistingstank naar de gasfase te voorkomen.

Naar aanleiding van geslaagde experimenten in het laboratorium van het hoogheemraadschap van Rijnland is besloten deze proef onder praktijkomstandigheden voort te zetten. Medio december 1979 is de proef gestart.

Het ijzer(III)chloride werd met behulp van een pvc-lans rechtstreeks in de gistingstank verpompt.

De dosering vond alleen plaats als de tankinhoud door de gasinblazing intensief werd gemengd.

Aangezien in de 1e fase nog geen automatische regeling plaatsvond, werd veiligheidshalve op een zwavelwaterstofconcentratie van 200-400 p.p.m. in het gas gestuurd. Met behulp van een H₂S-monitor is automatische sturing mogelijk, waardoor verder geoptimaliseerd kan worden.

De resultaten na 10 maanden experimen-