

# Smaakbezwaren van het leidingwater in Zwolle en omstreken

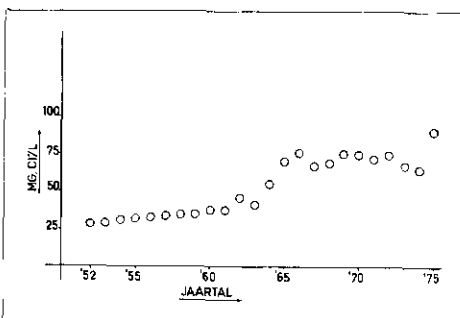
## Inleiding

Het leidingwater in Zwolle bezit sinds een tiental jaren een slechte smaak. Verondersteld werd, dat deze slechte smaak werd veroorzaakt door organische stoffen afkomstig uit de IJssel. De aangetoonde verbindingen zijn grotendeels van industriële herkomst en kunnen alleen via het oppervlaktewater in het grondwater zijn terechtgekomen. Bij het onderzoek werd gebruik gemaakt van een gaschromatograaf uitgerust met een voorkolom in combinatie met een capillaire kolom. De extracten werden geconcentreerd d.m.v. uitvriezen.

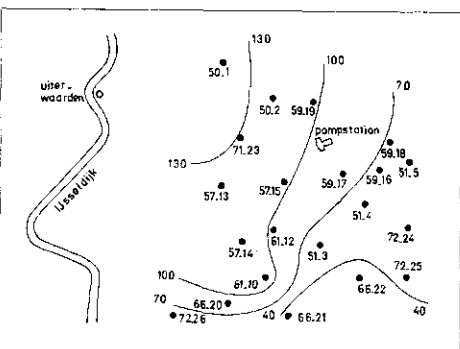
TABEL I.

	1952	1975
geleid. vermogen ( $K^{18} \times 10^6$ )	315	593
pH	7,1	7,3
permanganaat-verbruik	8	8
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	28	92
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	164	203
CO <sub>2</sub> (mg/l)	31	31
Fe (mg/l)	4,3	5,6
Mn (mg/l)	0,8	0,6
tot H.H. (°D)	8,8	13,1
tijd H.H. (°D)	7,5	9,0

Afb. 1 - Toename van het chloridegehalte met de tijd.



Afb. 2 - Overzicht van het puttenveld met lijnen van gelijk chloridegehalte (in mg/l).



Om een indruk te verkrijgen van de kwaliteit en het kwaliteitsverloop van het opgepompte water, zijn in tabel I de voornaam-

ste kwaliteitsparameters van het gemengde ruwe water van de jaren 1952 en 1975 weergegeven.

Nadere beschouwing van deze cijfers leert ons dat o.a. het chloride gehalte en het geleidend vermogen sterk gestegen zijn. Voor het chloridegehalte is dit in afb. 1 en afb. 2 verder uitgewerkt. In afb. 1 is te zien, dat vooral na 1963 een aanzienlijke stijging van het chloridegehalte is opgetreden. In afb. 2 waar lijnen van gelijk chloridegehalte in 1974 zijn geschetst, ziet men het chloridegehalte in de richting van de IJssel toenemen.

De zuivering omvat achtereenvolgens droog en natfiltratie, alsmede ontzuring over een cascadetoren. Bovendien wordt het water van vier putten (50-1, 50-2, 57-13 en 71-23) i.v.m. de smaakbezwaren sinds 1972 geozoniseerd. Bij deze ozonisatie wordt het smaakgetal gereduceerd van ca. 3 tot ca. 1. In de zomer van 1963 werd voor het eerst geconstateerd dat het opgepompte water af en toe een onaangename smaak bezat. De slechte smaak bleek gelokaliseerd te kunnen worden in het water van twee met houten filters uitgeruste putten (50-1 en 50-2).

Soms was het karakter van de smaak muff, soms ook fenolachtig. Een onderzoek wees uit, dat de mufte smaak veroorzaakt werd door de aanwezigheid van bacteriën op de houten filters van deze putten. Door deze putten gedurende zes weken af te pompen verdwenen de bacteriën en daarmee de mufte smaak.

Kort daarna manifesteerde zich een fenolachtige smaak, welke, hoewel in het begin nog wisselend, meer persistent bleek te zijn. Aanvankelijk bleef ze beperkt tot de hierboven vermelde putten.

In 1964 echter kregen ook de putten 57-13 en 57-15, waarin geen houten materialen waren verwerkt een slechte smaak.

Momenteel is de situatie zo, dat slechts een gering aantal putten nog vrij van smaak is. De smaakgetallen variëren tussen 0 en 3,5.

Hoewel in het verleden verscheidene pogingen zijn ondernomen om de smaakveroorzakende stof te identificeren, is dit niet gelukt.

Uit de geografische ligging van het puttenveld in de nabijheid van de IJssel, alsmede uit het karakter van de smaak, drong zich de gedachte op, dat we hier met oeverfiltraat te maken hadden. Ook het verloop van het chloridegehalte, zoals hiervoor beschreven wijst in deze richting. Als we tenslotte de situaties in 1964 en 1975 (afb. 3) met elkaar vergelijken, dan is ook hier het opdringen van de smaakgrens goed waar te nemen.



ING. R. DE GROOT  
Waterleidingmaatschappij  
'Overijssel' NV



A. J. VISSER  
Waterleidingmaatschappij  
'Overijssel' NV

## Algemeen

Zwolle en omgeving worden van water voorzien door het pompstation 'Engelse Werk'. Dit pompstation is in 1951 gebouwd. Het is gesitueerd ten Zuid-Westen van Zwolle op een afstand van ongeveer 800 m van de rivier de IJssel.

Het water wordt gewonnen uit grove zandlagen op een diepte van 25 tot 72 meter beneden maaiveld. Er bevindt zich een afsluitende kleilaag ter dikte van 3 meter direct beneden maaiveld.

Het aantal putten bedroeg oorspronkelijk 12, doch dit aantal is geleidelijk opgevoerd tot 21. De putten zijn voorzien van onderwaterpompen.

Overzicht pompstation Engelse Werk.



### Analysetechnieken

Uit de vele publikaties, die gewijd zijn aan het onderzoek naar organische stoffen in water bleek dat gaschromatografie hiervoor de beste perspectieven bood. De grote moeilijkheid hierbij is echter, dat het monster in een toestand moet worden gebracht, waarin het in de gaschromatograaf kan worden geïnjecteerd en dan bovendien nog betrouwbare gegevens levert.

Aangezien de meeste stationaire fasen die bij de gaschromatografie gebruikt worden hun scheidend vermogen verliezen als ze met water in aanraking komen, is water zelf ongeschikt om als matrix voor de te onderzoeken stoffen te dienen. Bovendien is de concentratie van de betrokken stoffen zo laag, dat er een verregaande concentrering dient plaats te vinden.

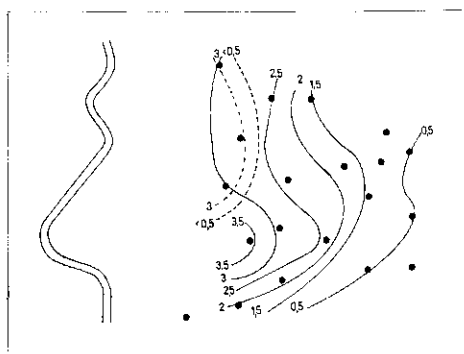
Voor dit concentreren en/of overvoeren in een geschikte matrix zijn de volgende methoden in beschouwing genomen:

- adsorptie aan actieve kool;
- vloeistof/vloeistofextractie;
- headspaceanalyse;
- drukdestillatie;
- vriesconcentreren;
- omgekeerde osmose.

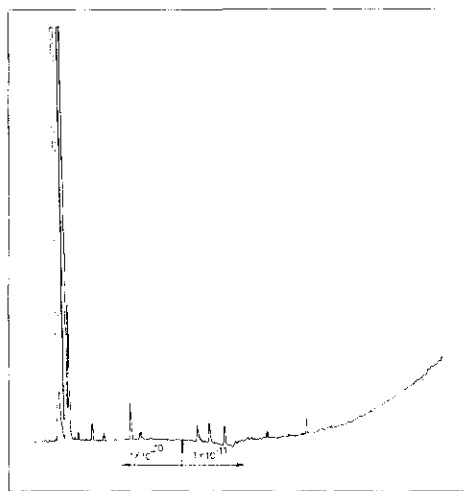
Van deze technieken vielen headspace-analyse en drukdestillatie af wegens een te geringe gevoeligheid. Adsorptie aan actieve kool, vriesconcentreren en omgekeerde osmose gaven te grote verliezen. Vloeistof/vloeistofextractie bleek uiteindelijk de meest veelbelovende techniek. Bovendien biedt deze laatste methode het voordeel dat overvoering in een geschikte matrix en een, weliswaar gedeeltelijke, concentrering in één stap plaats vinden.

In de aroma-industrie wordt voor de extractie van reuk- en smaakstoffen veelvuldig cyclohexaan gebruikt. Daarom werd, mede op advies van het RID besloten, cyclohexaan als extractiemiddel te kiezen. De cyclohexaan dient voor gebruik zeer grondig gezuiverd te worden. Dit gebeurt door eerst driemaal te destilleren over een gevulde kolom van 1 meter lengte bij een refluxverhouding van  $\pm 20$  op 1 en vervolgens nog enige malen uitvriezen van de overgebleven verontreinigingen (zie hierna). De zuiverheid wordt gaschromatografisch bepaald door een halve liter te concentreren tot enige milliliters en hiervan een gaschromatogram op te nemen. Dit gaschromatogram dient dan tevens als blanco voor de eigenlijke bepaling. Bij een goede zuivering bedraagt de som aan gaschromatografisch aantoonbare onzuiverheden niet meer dan 10  $\mu\text{g/l}$  (afb. 4).

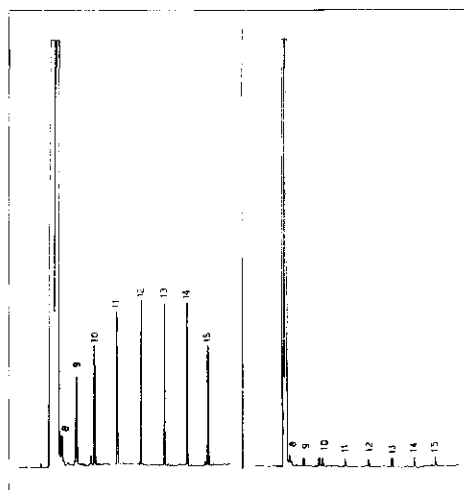
Afb. 3 - Lijnen met een zelfde smaakgetal (stippellijnen 1964, getrokken lijnen 1975).



Afb. 4 - Blanco (zuiverheid Cyclohexaan).



Afb. 5 - Concentrering van 20  $\mu\text{g/l}$  tot 1  $\text{mg/l}$  (N-Alkanen  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ ) d.m.v. uitvriezen. Links: concentraat, rechts: residu na nogmaals concentreren.



Na enige jaren experimenteren met zowel IJsselwater als grondwater bleek uiteindelijk de volgende analyseprocedure positieve resultaten op te leveren:

50 liter water wordt geëxtraheerd met een halve liter cyclohexaan door de cyclohexaan

m.b.v. een snelroterende roerder in het water te dispergeren. De extractietijd bedraagt 30 min. Na scheiding van de beide fasen wordt het water afgelaten. Het cyclohexaan-extract wordt opgevangen, waarna het volume hiervan d.m.v. vriesconcentreren tot  $\pm 5$  ml wordt teruggebracht. Van dit geconcentreerde extract wordt 100  $\mu\text{l}$  in een aangepaste gaschromatograaf geïnjecteerd.

### Bespreking analyseprocedure

Het monster mag niet in aanraking komen met kunststof of rubber. Het moet in zorgvuldig gereinigde glazen flessen worden genomen. Bij de bepaling van sporen moet men er op verdacht zijn, dat een gedeelte van de te bepalen stoffen aan de wand van het monstervat geadsorbeerd wordt. Het verdient daarom aanbeveling het monster direct in het extractievat te nemen. Bij de extractie van grondwater treden i.h.a. weinig problemen op met betrekking tot emulsiëvorming. Om de introductie van artefacten uit de laboratoriumlucht te voorkomen wordt de extractie onder voor-gezuiverde stikstof uitgevoerd.

Het verlies aan cyclohexaan dat in het extractievat achterblijft bedraagt ca. 30 ml. Het extractierendement werd voor normaal-alkanen in het p.p.m. gebied bepaald en bedroeg minimaal 90 %.

Het concentreren van het extract gebeurde aanvankelijk d.m.v. indampen, doch hierbij gingen kennelijk zoveel componenten verloren dat in het grondwater niets kon worden aangetoond. Daarom is overgegaan op een vorm van vriesconcentreren. Het extract wordt hierbij in de kolf van een rotatieverdamper langzaam in een bad met smeltend ijs rondgewenteld. Het cyclohexaan kristalliseert bij 6 °C als een film op de wand van de kolf. Als het volume van de overgebleven vloeistof (waarin zich de te bepalen stoffen bevinden) enige milliliters bedraagt wordt ze afgeschonken. Uit afb. 5 blijkt dat met deze methode praktisch geen verliezen optreden (er wordt meer dan 90 % teruggevonden). N.B. Deze wijze van vriesconcentreren moet niet verward worden met de hiervoor genoemde vriesconcentrering in de water-fase.

In de loop van het onderzoek bleek dat het aantal componenten in de monsters groot was, 100 en meer. Daarom is besloten uitsluitend te werken met capillaire kolommen, want alleen op deze wijze is nog een redelijke scheiding te verkrijgen. Dit hield echter, bij de toenmalige opvattingen over capillaire chromatografie, in dat slechts ongeveer 0,01  $\mu\text{l}$  monster kon worden geïnjecteerd. Aangezien uit het vooronderzoek was gebleken, dat de concentratie aan

organische componenten dit ten ene male uitsloot, werd in overleg met het RID een voorkolom tussengebouwd. Deze voorkolom heeft tot taak de concentratie van de te bepalen componenten door selectieve verwijdering van het extractiemiddel te verhogen. Ze heeft een lengte van 2 m en een inwendige diameter van 4 mm en is gevuld met glaspereels van 52 - 60 mesh; ze is met T-stukjes tussen beide injectiepunten van de gaschromatograaf gemonteerd en met blindflensjes afgesloten.

Door deze wijze van monteren wordt bereikt, dat geen septum nodig is. Op deze

kolom wordt  $100 \mu\text{l}$  extract geïnjecteerd, waarna het extractiemiddel bij kamertemperatuur wordt afgeblazen.

Bij een juiste keuze van temperatuur, gasnelheid, afblaastijd e.d. blijven de te bepalen componenten op deze kolom achter. Na afblazen van het extractiemiddel worden deze achtergebleven componenten uitgestookt en teruggespoeld, en vervolgens uitgevroren in een capillair die in vloeibaar stikstof is gedompeld. Nadat alle componenten in deze capillair zijn verzameld, wordt deze laatste verwarmd. Hierdoor vindt de eigenlijke injectie op de analytische capillaire

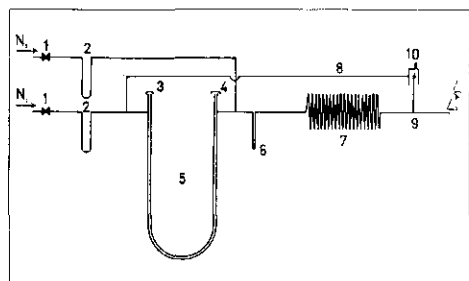
kolom plaats. Met behulp van deze voorkolom heeft een extra concentrering met een factor  $10^4$  plaatsgevonden.

Aan het eind van de capillaire kolom werd een splitter 1 : 1 tussengeschakeld om het effluent van de kolom op reuk te kunnen onderzoeken.

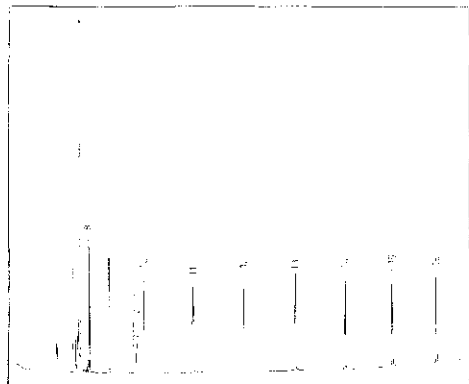
Het bleek noodzakelijk het dragergas na de gebruikelijke reiniging met moleculaire zeven, ter vermijding van artefacten, nogmaals te reinigen. Dit werd gerealiseerd door voor de beide ingangen van de voorkolom een kolommetje gevuld met moleculaire zeef, waarover door gedeeltelijke

Afb. 6 - Schema opbouw gaschromatograaf.

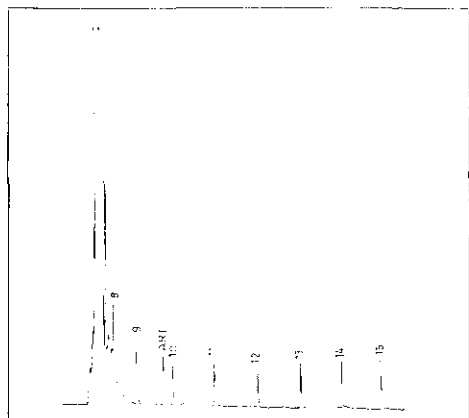
1 afsluiter, 2 filter met moleculaire zeef, 3 afblaasopening, 4 inspectieopening, 5 voorkolom, 6 uitvriescapillair, 7 analytische kolom, 8 suppletiegas voor FID, 9 eindsplitter 1 : 1, 10 FID.



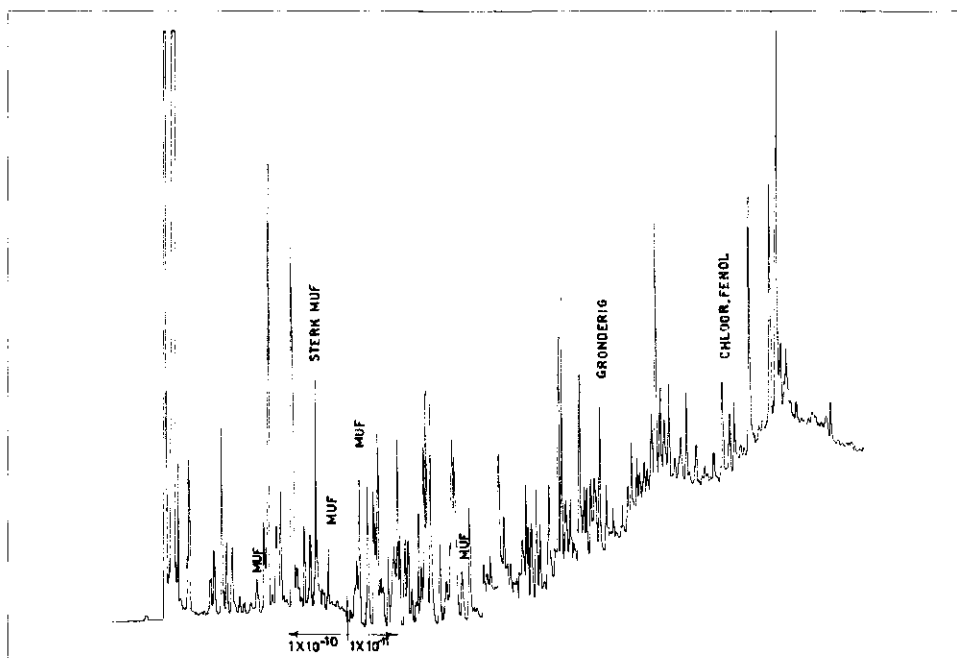
Afb. 7 - Analyse van N-Alkanen  $C_8H_{18}$  -  $C_{16}H_{34}$  (1 mg/l in cyclohexaan) m.b.v. voorkolom (verzwakking  $1 \times 10^2$ ).



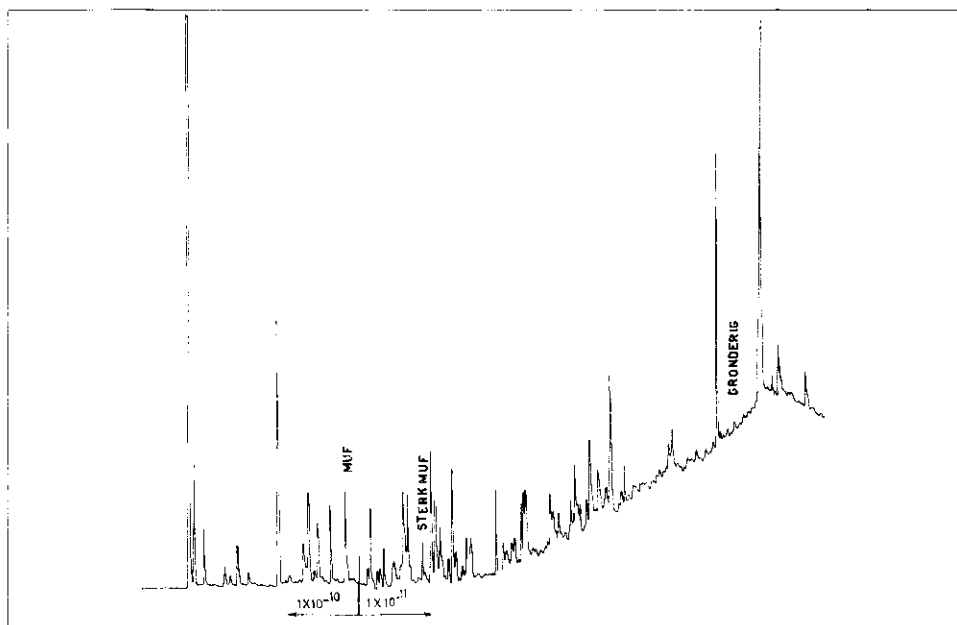
Afb. 8 - Analyse van N-Alkanen  $C_8H_{18}$  -  $C_{15}H_{32}$  (0,1 mg/l in cyclohexaan) m.b.v. voorkolom (verzwakking  $2 \times 10^1$ ).



Afb. 9 - Analyse mengwater putten 50-1, 50-2, 57-13 en 71-23.



Afb. 10 - Analyse van het reine water te Zwolle.



indompeling in vloeibare stikstof een temperatuurgradiënt werd aangelegd, te plaatsen. Op deze wijze voorkomt men dat stoffen, die het eerste filter passeren en stoffen, die o.a. door de membranen van de drukregelaars geïntroduceerd worden, het monster verontreinigen (afb. 6).

#### Gaschromatografische condities

Type: Backard-Becker 420.  
 Voorkolom: 2 m x 1/4" RVS.  
 Vulling: glasparels 52-60 mesh.  
 Voorprogramma: 20 min. oplosmiddel afblazen bij kamertemperatuur en een stikstofstroom van  $\pm 20$  ml/min.; opwarmen tot 230 °C.; 10 min. uitvriezen (230 °C,  $\pm 5$  ml/min.); koelen tot kamertemperatuur; opwarmen tot begintemp. analyse; stikstofstroom instellen op 1 ml/min.  
 Analytische kolom: 50 m x 0,25 mm RVS.  
 Coating: Apiezon L.  
 Draaggas: N<sub>2</sub>, 1 ml/min.  
 Detector: FID.  
 Temp. inj.: 240 °C.  
 Temp. det.: 270 °C.  
 Temp. progr.: 3 min. op 70 °C, vervolgens met 2,5 °C/min. naar 230 °C.  
 Monstervolume: 100  $\mu$ l.  
 Verzwakking:  $10^2 \times 1$  ( $10 \times 1$ ) bij  $2,5 \times 10^{-12}$  Amp.  
 Papiersnelheid: 0,4 cm/min.  
 Suppletiegas voor FID: 25 ml/min.  
 Eindsplitter 1 : 1.

#### Resultaten

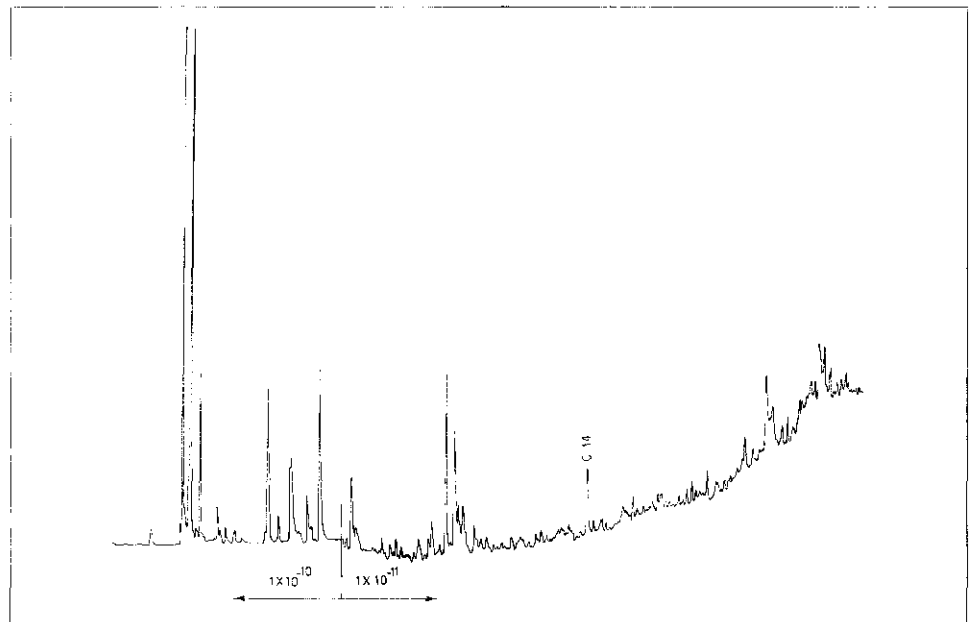
Allereerst werd de hiervoor beschreven methode beproefd met standaardmengsels, die de normaal-alkanen C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> - C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> bevatten in concentraties van resp. 1 mg/l en 0,1 mg/l. De voorconcentrering met een factor  $10^4$  in aanmerking genomen komt dit neer op resp. 0,1 en 0,01  $\mu$ g/l in een eventueel watermonster. Na enige experimenten werden met deze standaardmengsels goede

chromatogrammen verkregen. n-Heptaan (kpt. 98 °C) wordt echter niet meer teruggevonden n-Octaan (kpt. 125 °C) daarentegen wordt altijd meebepaald. Hieruit mag geconcludeerd worden dat stoffen, die een kookpunt van 125 °C of hoger bezitten volgens deze methode goed bepaald kunnen worden. Uiteraard wordt de bovengrens door de vluchtigheid bij de maximum analysetemperatuur van 230 °C en de eigenschappen van de stationaire fase bepaald (afb. 7 en afb. 8). De detectiegrens bedraagt  $\pm 1$  ng/l (lp.p.t.) per component.

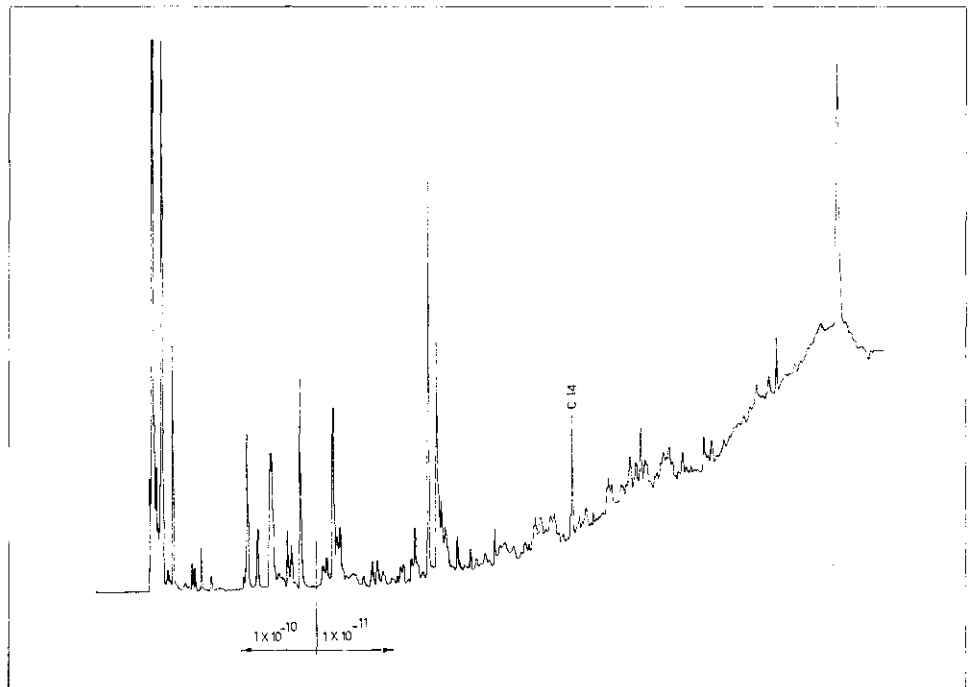
Resumerend kan worden gesteld, dat van stoffen die een kookpunt tussen 125 °C en 300 °C en geen uitgesproken polair karakter hebben (ongunstig extractie rendement) volgens deze methode nog ca. 1 ng/l kan worden aangetoond.

Ten behoeve van het onderzoek werd het mengwater van de vier putten, die op de ozoninstallatie zijn aangesloten, na filtratie en beluchting, geanalyseerd (afb. 9). Hierbij werd een groot aantal componenten gevonden. Een odorogram wees uit dat hierbij in zeer lage concentratie aanwezig zijnde, bijzonder reukintensieve compo-

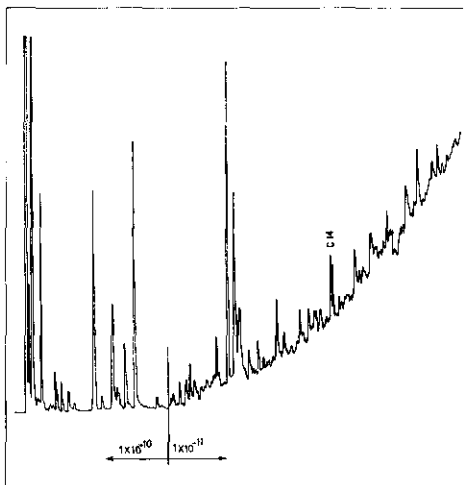
Afb. 12 - Water putten 50-1, 50-2, 57-13 en 71-23 na voorfiltratie.



Afb. 13 - Water putten 50-1, 50-2, 57-13 en 71-23 na nafiltratie.



Afb. 11 - Ruw water putten 50-1, 50-2, 57-13 en 71-23.



nenten voorkwamen. Vaak werd waargenomen dat stoffen, die aanwezig waren in hoeveelheden van enkele nanogrammen een sterk muffe geur hadden.

Een deel van dit extract werd bij het KIWA m.b.v. de combinatie gaschromatograaf-massaspectrometer verder onderzocht.

Hierbij werden de in tabel II opgesomde componenten geïdentificeerd.

TABEL II.

1. Xyleen (o, m, p)	14. Trimethylbenzeen
2. Chloortolueen	15. Bis-dichloorisopropylether
3. Styreen	16. Dichlooraniline
4. Trichloorbutadieen	17. Tert. butylcresol
5. Dichloorbenzeen (o, m, p)	18. Dichloortoluidine
6. Bis-chloorisopropylether	19. Trimethyloxindool
7. Diethylbenzeen	20. Triethylaniline
8. Dimethyl-ethylbenzeen	21. C-9 Fenol
9. Dichloortolueen	22. Methoxyfenol
10. Trifluorotoluidine	23. Dibutylthiofeen
11. Trichloorbenzeen	24. Alkylfenol
12. Chloortoluidine	25. Hexachloorcyclohexaan
13. Isopropenylisopropylether	26. p. tert. bytylfenoxypropanol-2

Van deze componenten werd voor zover mogelijk de reukdrempel nagegaan.

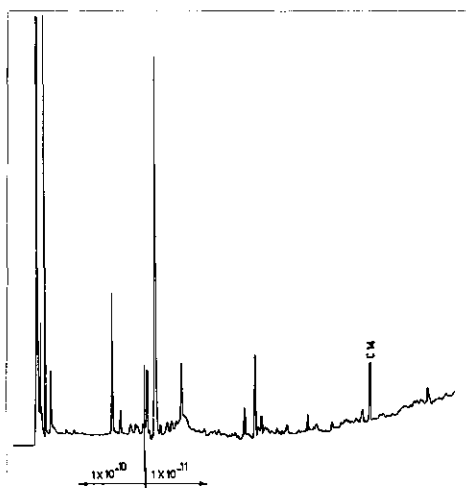
Hieruit bleek, dat geen der componenten boven deze drempel uitkwam. De hiervoor vermelde componenten met een muffe geur konden niet geïdentificeerd worden (concentraties te laag). Uit één en ander kan geconcludeerd worden, dat de smaak door een complex van verbindingen wordt veroorzaakt en dat synergetische effecten hierbij een belangrijke rol spelen.

Verder werd het reine water, zoals dit in Zwolle wordt gedistribueerd, geanalyseerd (afb. 10).

Hierbij zien we dat de concentraties i.h.a. wat lager zijn. De componenten met een muffe geur waren ook hier nog duidelijk waar te nemen.

Tevens werd het effect van de diverse zuiveringsstappen op de organische stoffen nagegaan. Om een enigszins kwantitatief vergelijkbaar mogelijk te maken werd aan de monsters, als interne standaard, steeds 10 ng/l tetradecaan toegevoegd. Deze hoeveelheid werd met een opbrengst van  $\pm 60\%$  teruggevonden. Dit toont dus tevens aan, dat vanaf het begin van de extractie tot aan de injectie op de capillaire kolom, waarbij in totaal een honderd-miljoenvoudige concentrering plaatsvindt niet meer dan de helft verloren gaat. Bij de bestudering van de verkregen chromatogrammen (afb. 11, 12, 13, 14) valt het volgende op:

1. Het voorfilter heeft praktisch geen invloed op het gehalte aan organische stoffen.
2. Voor het nafilteer geldt hetzelfde.
3. De ozonisatie reduceert het gehalte aan



Afb. 14 - Water putten 50-1, 50-2, 57-13 en 71-23 na ozonisatie.

organische stoffen aanzienlijk. Vergelikt men afb. 13 met afb. 14 dan ziet men dat na ozonisatie een aantal stoffen is verdwenen en dat van een groot aantal andere de concentratie is verminderd. Dit komt tot uiting in een reductie van het smaakgetal van 3 tot 1.

De heren Piet van het RID en Noordsij van het KIWA worden voor hun medewerking en raadgevingen hartelijk bedankt.

#### Literatuur

1. H<sub>2</sub>O (6) 1973, pp. 244-249.
2. H<sub>2</sub>O (7) 1974, pp. 162-167.
3. H<sub>2</sub>O (4) 1971, pp. 385-387.
4. H<sub>2</sub>O (2) 1969, pp. 354-356.

