

Meting van reukstoffen in water-mogelijke oorzaken van hinderlijke watergeur

1. Inleiding

In het algemeen wordt bij milieuhygiënische beschouwingen slechts een bescheiden plaats ingeruimd voor stankproblemen. Verschijnselen met een acuut toxische of chronisch toxische werking vragen door hun dramatische effect op organismen alle aandacht van onderzoekers en bestuurders. Daar het reukzintuig van de mens niet alleen een esthetische functie heeft, maar tevens dienst doet als waarschuwing-instrument voor de aanwezigheid van allerlei gevaarlijke stoffen in zijn omgeving,



IR. B. C. J. ZOETEMAN
Rijksinstituut voor
Drinkwatervoorziening
's-Gravenhage



G. J. PIET
Rijksinstituut voor
Drinkwatervoorziening
's-Gravenhage

verdient het onderzoek naar het voorkomen van reuk- en smaakintensieve stoffen in het milieu een aanzienlijk hogere prioriteit te worden toegekend dan tot nu toe in heel de wereld het geval is. In dit verband stellen Richter (1950) en Moncrieff (1967): 'There is no naturally occurring toxic vapor that is odourless. If there had been then animals and men that were exposed to them would have perished'.

De eis, dat drinkwater vrij van bijsmaak dient te zijn, heeft ook een directe hygiënische betekenis. Immers wanneer het door de openbare watervoorziening gedistribueerde water onaangenaam van reuk en smaak is dan zullen gebruikers zich wenden tot andere bronnen, die bijv. bacteriologisch minder betrouwbaar kunnen zijn.

Het merendeel van de onderzoeken op het gebied van reuk- en smaakstoffen heeft betrekking op voedings- en genotmiddelen. Ook in vergelijking tot de milieukomponent lucht is het onderzoek naar reukintensieve stoffen in water achtergebleven.

De geringe aandacht, die het reukonderzoek van water tot nu toe heeft gekregen, is voor een belangrijk deel te wijten aan de grote complexiteit en de nog slechts beperkte kennis van het mechanisme van reukwaarneming. In het algemeen zijn stoffen alleen reukintensief wanneer zij een zekere mate van vluchtigheid bezitten en tevens wanneer zij zowel vet- als wateroplosbare eigenschappen vertonen.

De afgelopen 100 jaar zijn er tientallen theorieën ontwikkeld voor het mechanisme van het ontstaan van de reukprikkel. Op het ogenblik wordt het meest algemeen een mechanisme aanvaard waarbij de in de lucht aanwezige molekulen van de reukstof gedurende een fraktie van een seconde adsorberen op de reukwaarnemende cellen in de neusholte.

Tijdens de adsorptieperiode gaan de molekulen een omkeerbare chemische binding aan met de plaatselijke aanwezige eiwitten waarbij de reukprikkel ontstaat (Davies, Taylor, 1954 en 1959) (Davies, 1965).

Reukwaarneming is dan ook een dynamisch gebeuren, waarbij verdringing van de geadsorbeerde molekulen op de plaatsen van reukwaarneming in de neusholte mogelijk is.

Het adsorptiegedrag van de molekulen van reukstoffen wordt behalve door het chemische karakter in sterke mate bepaald door de ruimtelijke vorm van het molekuul. Omdat nog geen instrumentele techniek als equivalent voor het reukzintuig is ontwikkeld moet de menselijke neus worden ingezet bij het meten van stankoverlast van water.

In het onderstaande zal in het kort aandacht worden gegeven aan de bijzondere problematiek van het meten van kwantitatieve aspecten van watergeur en aan resultaten van enige uitgevoerde meetprogramma's op dit gebied. Tevens worden diverse identifikatieprocedures voor individuele reukstoffen in water beschreven en worden enige stoffen als (mogelijke) veroorzakers van de stank van het rivierwater in Nederland aangeduid. Tenslotte wordt de verwijdering van reukstoffen bij de bereiding van drinkwater aan een korte beschouwing onderworpen.

2. Kwantitatieve aspecten van watergeur

De kwantitatieve aspecten van reukwaarneming kunnen worden onderverdeeld in de waarneembaarheid en de intensiteit (Moncrieff, 1967) (Dravnieks, 1971). Het belang van kwantiteitsmetingen ligt vooral in het aangeven van jaartrends en seizoeninvloeden.

2.1. Waarneembaarheid van geuren

Wanneer aan reukloos water toenemende hoeveelheden van een reukstof worden toegevoegd zal bij een bepaalde concentratie een verschil waarneembaar worden tussen het reukstofhoudende water en een blanco monster. De concentratie aan reukstof waarbij 50 % van de testpersonen juist een verschil waarneemt tussen het watermonster en een blanco wordt de drempel-reukconcentratie genoemd. Naast deze waar-

neembaarheidsdrempel wordt ook een herkenningsdrempel onderscheiden, dat is de concentratie waarbij de aard van de reuk juist wordt herkent.

De drempel-reuk-concentratie van een stof in water heeft niet een even exacte betekenis als bijv. het kookpunt van een stof daar grote verschillen in gevoeligheid optreden tussen mensen onderling. Dit verschil in gevoeligheid is afhankelijk van de aard van de reukstof en kan variëren met een faktor 100 in het gunstigste geval en met een faktor 1.000 - 10.000 voor de meeste stoffen (Brown, McLean, Robinette, 1968) (Zoeteman, Piet, 1973).

Het onderzoek dient dus steeds met een voldoende grote groep te worden uitgevoerd om de gemiddelde gevoeligheid van het team representatief te doen zijn. Tevens moet niet uit het oog worden verloren dat een sterke reukstimulus door het optreden van aanpassing na 2 - 3 minuten niet meer wordt waargenomen. De herstelperiode om de oorspronkelijke waarnemingsgevoeligheid weer te verkrijgen bedraagt ook ongeveer 2 - 3 minuten. De oorzaak van deze aanpassing moet waarschijnlijk in de hersenen worden gezocht.

Onderzoekers moeten dus tussen het ruiken van monsters voldoende lang pauzeren om steeds met dezelfde gevoeligheid waar te kunnen nemen.

Wanneer de drempel-reuk-concentratie van stoffen met inachtneming van de nodige zorgvuldigheid wordt bepaald, levert dit getal een goed bruikbaar en bovendien onmisbaar gegeven voor het sensorisch onderzoek van water.

2.2. Intensiteit van geuren

2.2.1. Methoden voor meting van reukintensiteit

Al vele decennia zijn er instrumenten ontworpen, waarbij de reukintensiteit van een monster wordt uitgedrukt aan de hand van een verdunningsmethode (Zwaardemaker, 1895) (Allison en Katz, 1919) (Fair en Wells, 1933) (Wagenaars, 1938) (Barail, 1946). Bijna al deze instrumenten zijn gebaseerd op verdunning met lucht. Het verdunningsconcept is echter niet adequaat voor de beschrijving van de intensiteit van reuk. In het volgende zal hierop nader worden ingegaan.

Andere methoden voor het meten van intensiteit zijn het geven van een puntenwaardering volgens een intensiteitsschaal (Katz en Talbert, 1930), of vergelijking van de waargenomen intensiteit met die van verschillende concentraties van een referentiestof in water teneinde die concentratie te vinden waarvan de waargenomen reuksensatie qua intensiteit overeenkomt met die van het te onder-

zoeken monster (Kruger, Feldzamen, Miles, 1958) (Jones, 1958). Deze 'reukintensiteit-referentieschaal'-methode lijkt zich goed te lenen voor sensorisch wateronderzoek. Tenslotte kan de reukintensiteit ook worden uitgedrukt in andere sensorische effecten zoals lichtintensiteit, geluidsterkte e.d. (Stevens, 1962).

2.2.2. Reukintensiteit en reukstof-concentratie

In analogie met de werking van de andere menselijke zintuigen geldt voor de reukintensiteit onderstaande algemene intensiteitsfunctie (Stevens, 1957):

$$I = k \cdot S^n$$

waarin:

I = intensiteit van de sensatie.

S = intensiteit van de stimulans.

k en n zijn numerieke konstanten.

In afb. 1 is deze intensiteitsfunctie grafisch weergegeven voor ethylsulfide en waterstofsulfide (Dravnieks, 1971). Duidelijk blijkt uit deze afbeelding dat concentratie en reukintensiteit twee verschillende grootheden zijn. Om lucht, welke van beide sulfides 10 p.p.m. bevat, reukloos te doen worden, moet voor waterstofsulfide ongeveer een faktor 1.000 worden verdund en voor ethylsulfide een faktor 1.000.000! Rekening houdend met de drempel-reukconcentratie van een stof in lucht is door Jones (1958) het volgende verband aange-toond voor enige koolwaterstoffen:

$$I = k (P/P_{drempel})^n$$

waarin:

I = reukintensiteit.

P = dampspanning.

P_{drempel} = dampspanning bij de drempel-reuk-concentratie.

In analogie hiermee kan voor de reukintensiteit van een oplossing van een reukstof in water worden geschreven:

$$I = k (C/DRC)^n$$

waarin:

C = concentratie van de reukstof in water.

DRC = Drempel-Reuk-Concentratie van de reukstof in water.

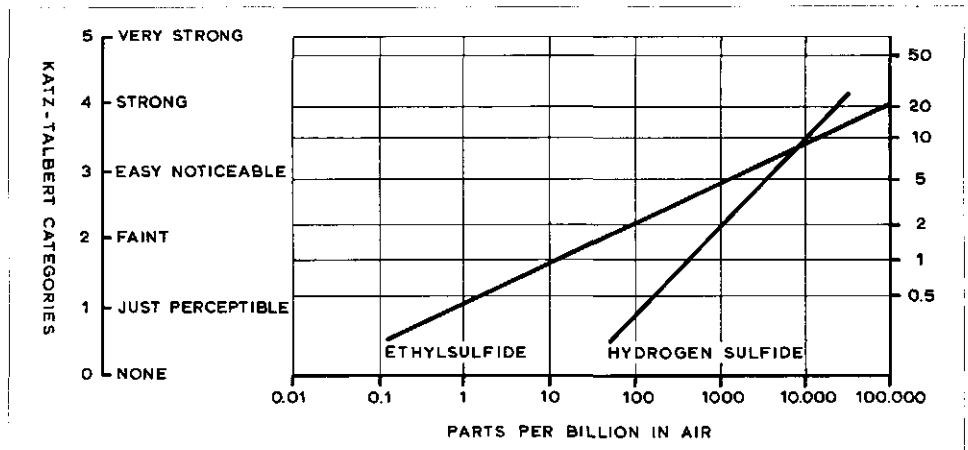
2.2.3. Het reukgetal van water

Uitgaande van vergelijking (3) en aannemende dat een mengsel reukstoffen zich net zo gedraagt als een individuele reukstof, hetgeen doorgaans niet het geval is, kan voor de reukintensiteit van een onbekend monster water worden gesteld:

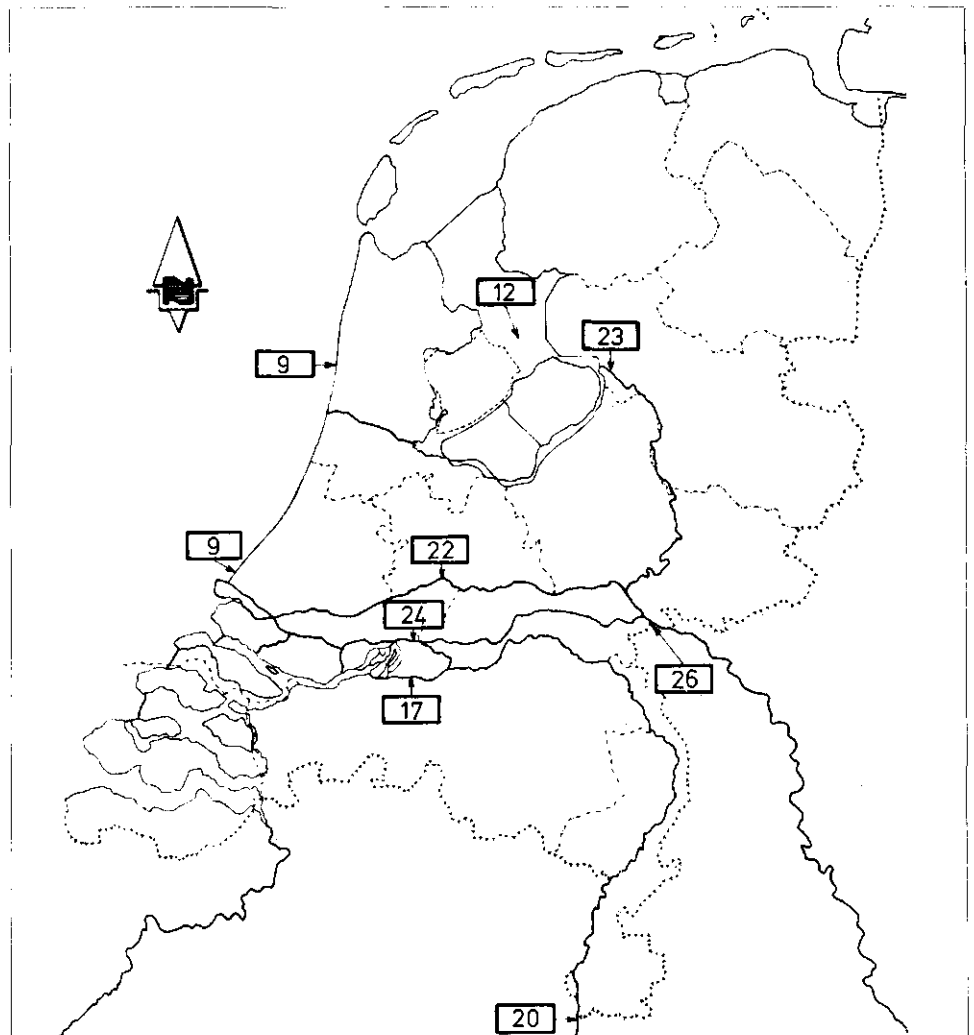
$$I = k (C^*/DRC^*)^n$$

waarin:

DRC* = Drempel-Reuk-Concentratie van



Afb. 1 - Reukintensiteit als functie van de concentratie voor ethylsulfide en zwavelwaterstof (volgens Dravnieks, 1971).



Afb. 2 - Jaargemiddelde reukgetallen in 1972 van verschillende oppervlaktewateren in Nederland.

het onbekende mengsel reukstoffen in water. C* = Aantal Concentratie-eenheden van het onbekende mengsel reukstoffen waarbij de eenheid van concentratie gelijk is aan de DRC* van dat mengsel.

In de praktijk wordt de verhouding C*/DRC* van een watermonster globaal bepaald door het monster water te verdunnen totdat de DRC* is bereikt. Het aantal malen, dat moet worden

verdund, wordt het reukgetal (R) genoemd. Gezien het bovenstaande lijkt het beter om het reukgetal van water te definiëren als de verhouding tussen de aanwezige concentratie en de drempel-reuk-concentratie van het mengsel van reukstoffen of wel:

$$R = C^*/DRC^* \quad (5)$$

In dit verband is door Drost (1971) terecht opgemerkt dat water, dat voor 50 % van de testpersonen juist vrij is van smaak, een smaakgetal = 1 moet worden toegekend en water dat in het geheel geen smaakstoffen bevat ($C^* = 0$) een smaakgetal van nul heeft.

Uit het voorgaande zal het duidelijk zijn dat het reukgetal op zichzelf geen eenduidig inzicht geeft in de intensiteit van de reuk van water en in de omvang van de stankoverlast. Het is daarom gewenst naast de bepaling van een reukgetal of een smaakgetal een directe sensorische bepaling van de intensiteit uit te voeren, zoals dat bijv. mogelijk is met de reukintensiteit - referentieschaalmethode.

Tevens kan uit het voorgaande worden afgeleid dat een reukgetal van 1 als streef-

waarde voor drinkwater onvoldoende scherp moet worden geacht (Heusden, 1972). Immers dit zou betekenen dat 50 % van de gebruikers een afwijkende geur aan het water kan waarnemen. Het reukgetal van drinkwater zal lager dan 1 moeten zijn, waarbij bijv. als criterium kan worden gesteld dat slechts 1 % of 5 % van de consumenten een afwijkende geur mag waarnemen, hetgeen ongeveer overeen zal komen met een reukgetal van 0,01.

2.3. Jaartrends voor intensiteitsmetingen in oppervlaktewater

Al vele jaren wordt de sterkste verontreiniging met reukstoffen in Nederland aangetroffen in het Rijnwater.

Afgaande op de jaargemiddelde reukgetallen over 1972 bedroeg het reukgetal van de Rijn te Lobith: 26, van de Maas te Eijsden: 20, van het IJsselmeer bij monsterpunt IJ10: 12 en van de Noordzee bij de kust te Egmond: 9 (afb. 2) (RID, 1972). Op de langere termijn gezien heeft het reuk- en smaakgetal van het Rijnwater sinds de periode 1963 - 1966 een dalende tendens vertoond (RIWA, 1969 - 1972), (Kölle, Koppe, Sontheimer, 1970) (afb. 3).

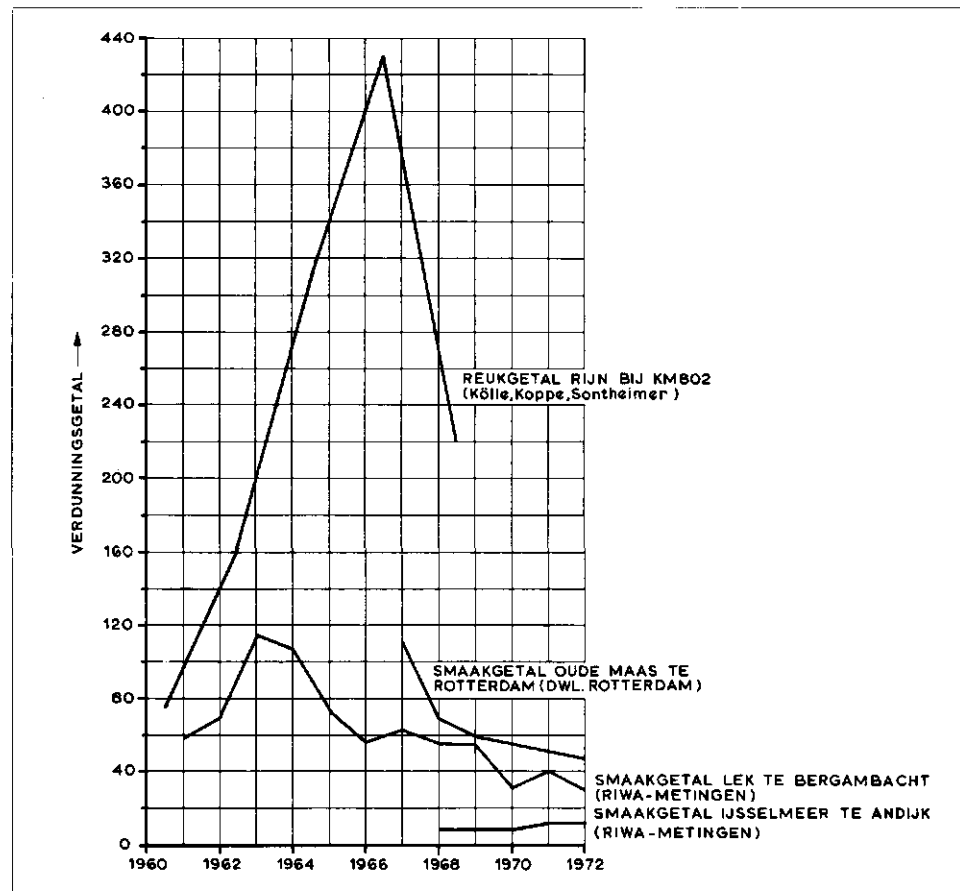
Daartegenover blijkt uit metingen van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage (RIWA, 1971) de laatste jaren een stijging van het smaakgetal van het Maaswater op te treden. Vermeldenswaard is tevens dat het IJsselmeerwater te Andijk eerder een stijgende dan een dalende tendens te zien geeft gedurende de laatste jaren, ondanks de afgenomen smaakgetallen van het Rijnwater.

Een en ander wijst in de richting dat de daling van het smaakgetal van het Rijnwater mogelijk moet worden toegeschreven aan een vermindering van het aandeel van de vluchtige fraktie van de in het Rijnwater aanwezige reukstoffen door de voortschrijdende saneringsmaatregelen op het gebied van de afvalwaterzuivering te Duitsland.

Interessant in dit verband is een artikel van Koppe en Muhle (1970) waarin voor een monster Rijnwater van 29 oktober 1969 wordt aangetoond dat het oorspronkelijke reukgetal van 200 door doorleiden van stikstofgas gedurende 1 uur wordt teruggebracht tot 50, een niveau dat, wat orde van grootte betreft, overeenkomt met de huidige waarden.

Het steeds dichter bij elkaar komen van de reuk- en smaakgetallen voor Rijnwater en Maaswater betekent dus nog niet dat deze twee watertypen bij de drinkwaterbereiding tot dezelfde reuk- en smaakproblemen aanleiding geven.

Afb. 3 - Verloop van reuk- en smaakgetal gedurende het laatste decennium voor oppervlaktewateren die onder invloed staan van de Rijn.



2.4. Seizoeninvloeden op intensiteitswaarden in oppervlaktewater

De seizoenen blijken bij verschillende typen oppervlaktewater het reuk- en smaakgetal geheel verschillend te beïnvloeden. Rijnwater zoals dat in de Oude Maas te Rotterdam wordt aangetroffen (Oskam, Rook, 1970) en Maaswater te Heusden (RIWA, 1968 - 1972) geven in de zomerperiode minimale smaakgetallen te zien, terwijl de seizoeninvloed op het smaakgetal voor het IJsselmeerwater te Andijk (RIWA, 1968 - 1972) nauwelijks waarneembaar is (afb. 4). Daarentegen geeft het reukgetal voor het Noorzeewater een maximale waarde te zien in de zomer. Op grond van deze gegevens kan de verwachting worden uitgesproken dat het verloop van de reuk van water enerzijds het resultaat is van verdampingsverschijnselen en biologische mineralisatieprocessen en anderzijds van productie van reukstoffen door aquatische organismen zoals bepaalde soorten blauwalgen en Actinomyceten. Mathematische modellen voor het beschrijven van het verloop van het reukgetal of het smaakgetal van oppervlaktewater (Zoeteman, 1970) zullen naast reductieprocessen dan ook met vorming

van reukstoffen rekening moeten houden. Illustratief in dit opzicht zijn een aantal waarnemingen van het reukgetal van Maaswater over 1972 - 1973 (afb. 5). Bij vergelijking van de waarnemingen te Eijsden en te Keizersveer blijkt door zelfreinigingsprocessen in de winterperiode een reductie van het reukgetal over het traject Eijsden-Keizersveer op te treden, terwijl in de zomermaanden de productie van reukstoffen kennelijk de reductie als gevolg van zelfreinigingsprocessen compenseert.

3. Kwalitatieve aspecten van watergeur

De kwalitatieve aspecten van reukonderzoek kunnen worden onderscheiden in de accepteerbaarheid en het karakter van een geur. Wanneer een eenduidige 'taal' is ontwikkeld voor het typeren van watergeur kunnen aan de hand van de verande-

ringen van het geurkarakter tijdens de seizoenen, enige indicaties worden verkregen over de herkomst van de reukstoffen.

3.1. Accepteerbaarheid van geuren

De accepteerbaarheid van een bepaalde geur is sterk afhankelijk van de context, waarin de geur wordt waargenomen. Zo kan de beoordeling op het laboratorium geheel andere resultaten opleveren dan in praktische situaties. Een penetrante parfumgeur, die voortdurend vanuit een parfumindustrie doordringt in een woonwijk, wordt niet geaccepteerd, terwijl dezelfde geur in een tuin als aangenaam kan worden ervaren.

3.2. Karakterisering van geuren

Evenals bij meting van de reukintensiteit zijn in het verleden een groot aantal

klassificatiesystemen voor de aard van geuren opgesteld. Zwaardemaker (1895) onderscheidde negen typen, Henning (1916) zes en Crocker-Henderson (1927) vier.

Tegenwoordig is men het er wel over eens dat geuren niet volledig in welk classificatiesysteem dan ook kunnen worden ondergebracht (McCartney, 1968).

Een belangrijke bijdrage van de methode van Crocker-Henderson is het beschrijven van geuren door het geven van een puntenwaardering voor de mate, waarin een geur lijkt op de vier beschouwde referentiegeuren. In hun systeem kreeg elke geur dus een viertallige code.

In essentie heeft het karakter van reuk een veelheid van dimensies.

Gebruikmakend van de werkwijze van Crocker-Henderson en een aantal typeringen kiezend die voor het wateronderzoek geschikt zijn is het mogelijk tot een benaderende beschrijving van het geurkarakter van water te komen. Het is hierbij wel van belang dat de leden van het testpanel een uniform spraakgebruik hanteren. Hiertoe moet zoveel mogelijk een referentiestof voor elk geurkarakter worden aangehouden.

Ook is wel getracht een klassificatie van geuren op te stellen op grond van de chemische eigenschappen van reukstoffen. Stoffen, die tot dezelfde chemische groep behoren, kunnen echter beduidend in geurkarakter verschillen, terwijl anderzijds chemisch verschillende stoffen eenzelfde geurkarakter kunnen hebben. Voorbeelden van dit laatste zijn β -ionon, methylheptin-carboxylaat, en γ -propylpyridine, die allen naar viooltjes ruiken.

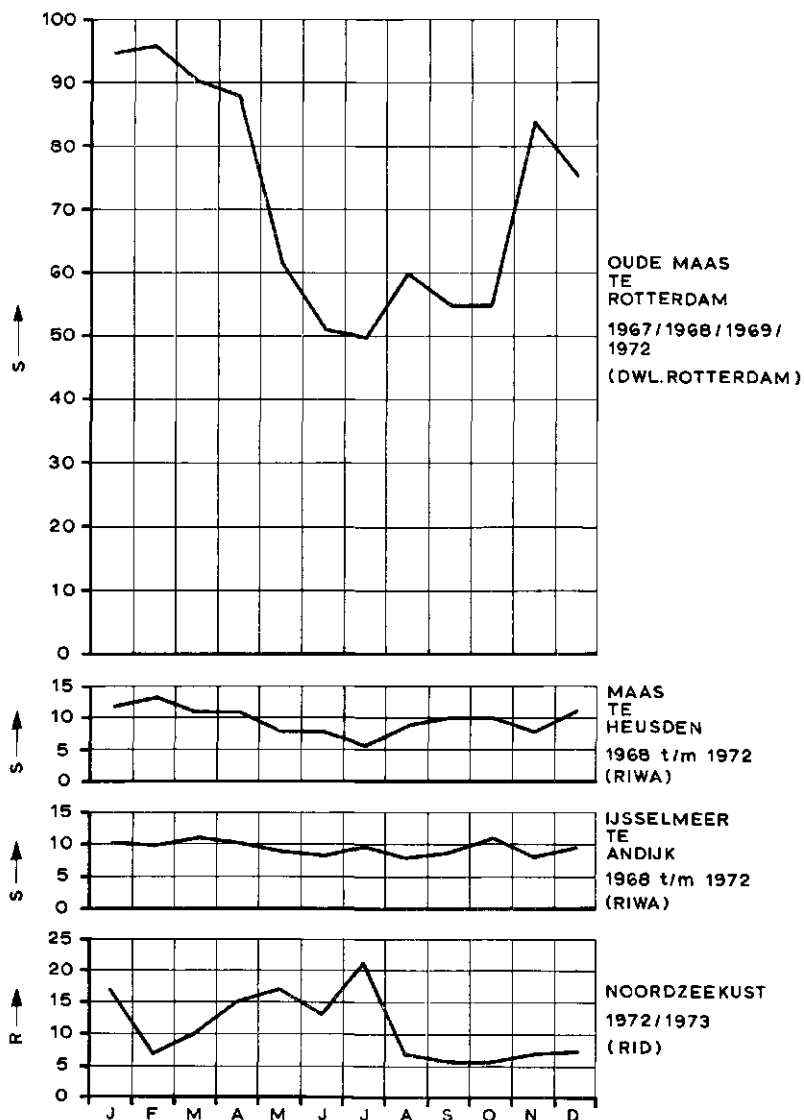
3.3. Seizoensinvloeden op het geurkarakter van oppervlaktewater

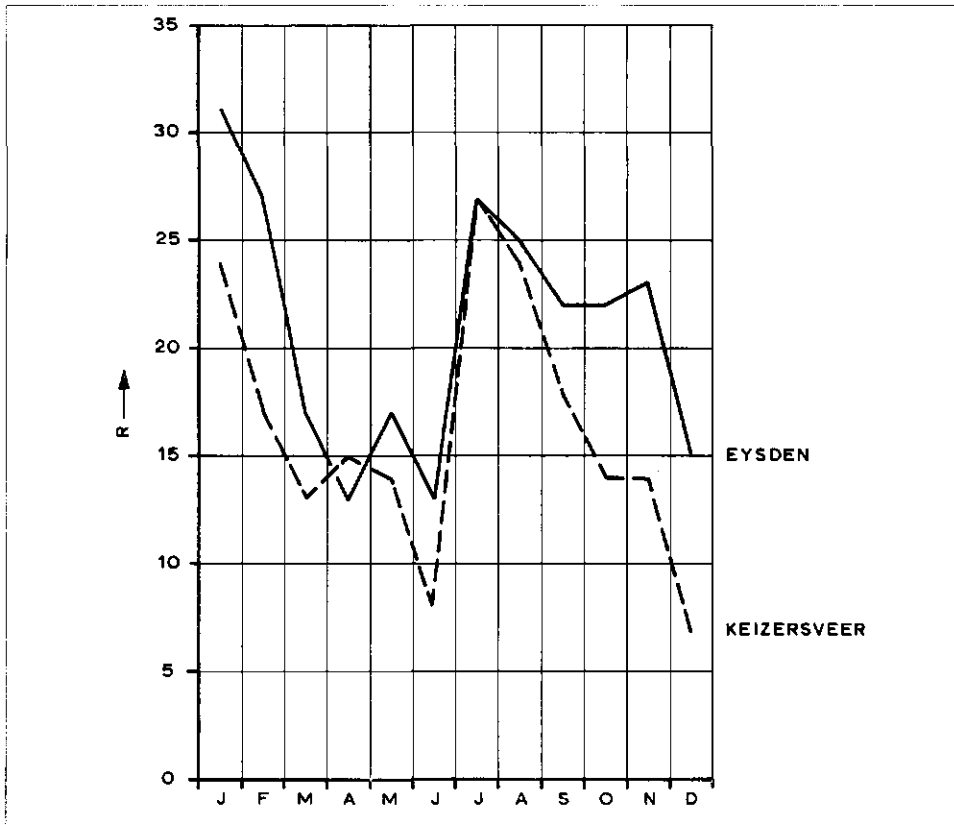
Gebruikmakend van de werkwijze van Crocker-Henderson en de volgende geurtypen onderscheidend:

- metallisch,
- vis,
- grond - bos,
- olie,
- ziekenhuis

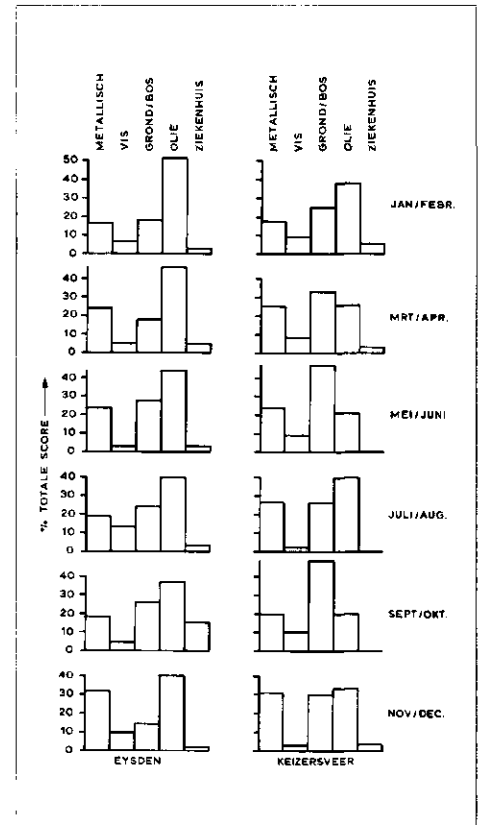
is in 1972 de geur van diverse oppervlaktewateren in Nederland getypeerd (RID, 1972). Aan de hand van deze metingen is per monster de relatieve bijdrage van een geuraspect berekend. Ter illustratie is in afb. 6 voor het Maaswater te Eijsden en te Keizersveer het resultaat gepresenteerd. Duidelijk blijkt dat te Keizersveer mede als gevolg van de langere verblijftijd ten opzichte van Eijsden het aspect grond/bos naar voren komt en soms het olie-aspect van de geur van het water domineert.

Afb. 4 - Invloed seizoenen op reuk-/smaakgetal van enige oppervlaktewateren.





Afb. 5 - Maandgemiddelde reukgetallen van de Maas te Eijsden en Keizersveer over 1972 en 1973.



Afb. 6 - Reukprofielen van Maaswater in 1972.

4. Identifikatie ter vaststelling van aard en herkomst van reukstoffen in water

In het algemeen kunnen bij het identificeren van reukstoffen de volgende stappen worden onderscheiden:

- concentrering,
- scheiding,
- detectie en identifikatie.

Steeds dient hierbij te worden geselecteerd op de reuk van de organische stoffen. Een algemeen overzicht over de analyse van reukstoffen in voedingsmiddelen is door Issenberg-Hornstein (1970) gegeven terwijl een beknopt overzichtsartikel over de analyse van reukstoffen in drinkwater door Suffet en Segall (1971) is opgesteld.

4.1. Concentrering

De wijze van concentreren van de reukstoffen is bepalend voor allerlei problemen, die bij identifikatie van reukstoffen kunnen optreden. Het is van het grootste belang dat een procedure wordt gekozen die de minste kans geeft op contaminatie, zoals door verontreinigingen van oplosmiddelen, en op introductie van nieuwe stoffen zoals deze kunnen ontstaan bij verhitten van extracten tijdens destillatie.

Ervan uitgaande dat de meeste reukintensieve stoffen nog waar te nemen zijn bij een concentratie in het water van

$< 0,01 \mu\text{g}/\text{l}$ is te berekenen welke hoeveelheden water moeten worden aangewend om met een redelijke kans op succes zelfs de meest reukintensieve stoffen in water nog te kunnen detecteren met een vlamionisatiedetector en de bij hoog oplossend vermogen wat minder gevoelige massaspectrometer. Globaal kan worden afgeleid dat hiertoe een hoeveelheid van de reukstof in de massaspectrometer moet worden geïntroduceerd van 10^{-7} gram. Dit komt overeen met de hoeveelheid, die aanwezig is in ca. 100 liter water!

Wanneer tevens rekening wordt gehouden met verliezen tijdens het concentreren en andere beperkingen dan zal het duidelijk zijn dat voor de identifikatie van reukstoffen in water zeer hoge eisen aan de concentreringsprocedure worden gesteld. Uitgaande van de waterfase kunnen de volgende technieken voor concentrering worden toegepast:

- destillatie of stripping,
- adsorptie aan kunstharsen of actieve kool gevolgd door extractie,
- vloeistof-vloeistof extractie,
- uitvriezen,
- omgekeerde osmose.

In de praktijk blijkt het verwerken van grote watervolumina het meest eenvoudig te realiseren door continue vloeistof-

vloeistof extractie. Uit theoretische overwegingen moet evenwel de voorkeur worden gegeven aan uitvriezen of een combinatie van omgekeerde osmose en uitvriezen.

Indien wordt beschikt over een extract met reukstoffen dan is een aanzienlijke verdergaande concentrering op verantwoorde wijze te verwezenlijken met behulp van gaschromatische technieken (Piet, Zoeteman, Kraayeveld, 1972).

Een andere benadering, waarbij het aantal bewerkingen tot een minimum beperkt kan blijven, bestaat uit het concentreren van de reukstoffen uit de gasfase (head space), waarbij bijvoorbeeld in een gesloten systeem een inert gas door het water wordt geleid waaruit na droging de reukstoffen worden afgevangen in een koude val. Deze procedure biedt veelbelovende aspecten voor het wateronderzoek, maar heeft het bezwaar dat reukintensieve hoogkokende stoffen, die in sporehoeveelheden in het water voorkomen, bij de verdere analyse kunnen worden gemist (Grob, Grob, 1973).

4.2. Scheiding

Zonder twijfel is momenteel gaschromatografie de meest aangewezen scheidingsmethode voor reukstoffen. In het geval van zeer complexe mengsels dient vooraf een groepscheiding te worden uitgevoerd (Thielemann, 1971) en bij voorkeur met capillaire kolommen te worden gewerkt.

Het is van belang bij de scheiding verliezen en introductie van nieuwe stoffen zoveel mogelijk te vermijden door gebruik te maken van glazen kolommen.

4.3. Detectie en identificatie

Een ideaal systeem voor de detectie en identificatie van mengsels van reukstoffen vormt de combinatie gaschromatograaf met vlamionisatiedetector - massaspectrometer. Het is bovendien bijzonder gewenst dat de gaschromatografisch geregistreerde componenten tevens sensorisch kunnen worden beoordeeld (Zoeteman, Piet, 1972/1973). Het karakter van de geur kan immers een hulpmiddel zijn om tot identificatie te komen. Andere hulpmiddelen voor het identificeren van reukstoffen zijn het uitvoeren van chemische reacties op bepaalde groepen en analyses met infraroodspectroscopie en kernspinresonantie. Om te kunnen beoordelen of de aangetroffen concentratie van een geïdentificeerde stof inderdaad aanleiding tot reukbezwaren kan geven is het toetsen aan de drempel-reuk-concentratie in water onmisbaar. Helaas zijn in de literatuur slechts op beperkte schaal gegevens op dit gebied beschikbaar (Stahl, 1973) (Zoeteman et al, 1973).

4.4. Aard en herkomst van individuele reukstoffen in water

Uitgaande van mineralisatie en biologische vorming van reukstoffen in oppervlaktewater zal naast een aantal reukstoffen van industriële herkomst een deel van de reukstoffen van aquatisch-biologische origine zijn. Stoffen van deze laatste categorie, die de laatste jaren een grote bekendheid hebben gekregen, zijn geosmin en 2-methyl isoborneol, welke beide door Actinomyceten en diverse soorten algen kunnen worden gevormd (Adams, 1929) (Engorova, Jssotchenko, 1944) (Ferramola, 1949) (Silvey et al, 1950) (Morris, 1962) (Gerber, Lechevalier, 1965) (Gerber, 1967) (Gerber, 1968) (Safferman et al, 1967) (Medsker et al, 1968) (Leventer, Eren, 1969) (Rosen et al, 1970) (Silvey et al, 1972). De aanwezigheid van deze stoffen is ook in het Nederlandse oppervlaktewater aangetoond (Piet et al, 1972) (Vlugt et al, 1973). Met name in het Maaswater lijkt dit type reukstoffen in de zomerperiode een rol te spelen. Meer in het algemeen blijkt dat in de zomerperiode het pakket van reukstoffen in oppervlaktewater als gevolg van microbiologische produktie van reukstoffen een grotere diversiteit vertoont dan in het winterseizoen (Zoeteman, Piet, 1972/1973). Er zijn aanwijzingen dat naast geosmin en 2-methyl isoborneol tal van andere reuk-

stoffen van bio-aquatische oorsprong een rol spelen.

Ten aanzien van reukstoffen van industriële herkomst is slechts in zeer beperkte mate literatuur voorhanden. Koppe (1965) heeft in oeverfiltraat van Rijnwater als belangrijkste reukstoffen enige sesquiterpenen geïsoleerd, terwijl Kölle, Koppe en Sontheimer (1970) als belangrijke oorzaken van reukbezwaren van Rijnwater enige gechloroerde terpenen en sesquiterpenen hebben aangetoond. Gezien de bijzonder lage drempel-reuk-concentraties van ca. 1 p.p.b. in water voor sesquiterpenen als cadineen en selineen moet grote waarde aan deze bevindingen worden toegekend. Verwante verbindingen zoals naftaleen en naftenische koolwaterstoffen, moeten eveneens als potentiële veroorzakers van reukbezwaren worden aangemerkt (Zoeteman et al, 1971). Door de recente analytische mogelijkheden van wateronderzoek met behulp van gaschromatografie en massaspectrometrie zijn verdere indicaties te verkrijgen over reukbezwaren van industriële herkomst.

In tabel I is een overzicht gegeven van recent aangetroffen organische stoffen met, waar bekend, vermelding van de maximaal gevonden concentratie in Rijnwater. Tevens is de bekende of geraamde drempel-reuk-concentratie in water vermeld. Duidelijk blijkt uit dit overzicht dat stoffen als ortho- en paradichloorbenzeen, dichloroisopropylether en naftaleen bijdragen tot de reuk van Rijnwater. Ook stoffen, die in een concentratie

voorkomen, die beneden de drempel-reuk-concentratie ligt, zullen door een bepaald deel van de bevolking nog waargenomen worden. Een aantal stoffen zoals de gechloroerde butadiënen en het methylthiobenzthiazool dienen vanuit het oogpunt van reukbezwaren op korte termijn nader te worden onderzocht.

Een uitgebreide inventarisatie van de aard en herkomst van de belangrijkste reukstoffen van industriële herkomst zal, mede in het kader van de Internationale Rijn Commissie, moeten worden aangevat.

5. Verwijdering van reukstoffen bij de bereiding van drinkwater

Zoals uit afb. 4 blijkt, zijn in de zomerperiode doorgaans lagere reukgetallen en smaakgetallen te verwachten dan in de winterperiode. Met name is een dergelijk effect waar te nemen in het spaarbekken 'De Grote Rug' van het GEB Dordrecht in 1973 (afb. 7).

Dit betekent nog niet dat de aanwezige resterende smaak- en reukstoffen in de zomer gemakkelijk kunnen worden verwijderd in de volgende zuivering. Voor het zuiveringsbedrijf te Baanhoek zijn over de periode maart-november 1973 de volgende reukgetallen waargenomen (reukgetal bepaald bij kamertemperatuur door groep van 5 personen).

De getallen van tabel II illustreren dat de bereiding van drinkwater uit rivierwater, dat een relatief laag reukgetal heeft, geenszins probleemloos verloopt. Zelfs door

TABEL I - Stoffen, die in Rijnwater zijn aangetoond en waarvan de aanwezigheid in verband gebracht kan worden met reukbezwaren.

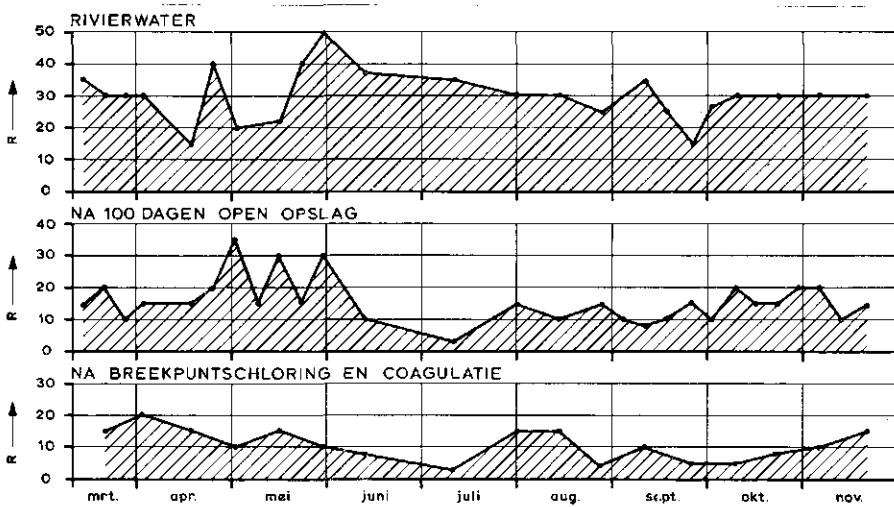
Naam	Aangetoond in Rijnwater	Maximum concentratie in Rijnwater mg/m ³ (p.p.b.)	Drempel-reuk-concentratie mg/m ³ (p.p.b.) ⁴⁾
Bischloroisopropylether	1) 2) 3)	2000 ³⁾	300
t. Butylbenzeen	1)		50
Chloornitrobenzeen	2)	0,4 ²⁾	(50)
p-Chloortolueen	2)	2,5 ²⁾	(50)
o-Dichloorbenzeen	2) 3)	8,0 ²⁾	6
p-Dichloorbenzeen	1) 2) 3)	2,4 ²⁾	2
o-Dichloorphenol	3)	0,3 ³⁾	3
Diphenylether	1) 2)	1,0 ²⁾	15
Hexachloorbutadiëen	1)		6
Hexachloorcyclohexaan	1)		100
Hexachloorrethaan	3)		10
Methylnaftaleen	2) 3)	0,5 ²⁾	(5)
2-Methylthiobenzthiazool	1) 3)		5
Naftaleen	2) 3)	3,0 ²⁾	5
Nitrobenzeen	2) 3)	20 ²⁾	200
Nitroloeeen	2) 3)	20 ²⁾	150
Pentachlorobenzeen	1)		60
Pentachlorobutadiëen	1)		(10)
Tetrachlorobutadiëen	1)		(10)
Trichloorbenzeen	1)		(1)
Trichloortolueen	1)		15

1) Kölle, Schweer, Güsten, Stieglitz (1972).

2) Meijers (1972, 1973).

3) Piet, Zoeteman (1973).

4) Piet, Zoeteman, v. d. Heuvel (1973).



Afb. 7 - Invloed zuiveringsprocessen op het reukgetal bij het zuiveringsbedrijf Baanhoek van het GEB Dordrecht in 1973.

TABEL II - Gemiddelde reukgetallen over de periode maart - november 1973 bij diverse zuiveringsstadia van rivierwater tot drinkwater van het pompstation Baanhoek van het GEB Utrecht.

Plaats	Reukgetal
Wantij	30
Uitlaat De Grote Rug (100 dagen opslag)	15
Na breekpuntschlooring en coagulatie	12
Na ozonisatie	3

toepassing van ozonisatie zijn nog niet alle reuk- en smaakproblemen opgelost.

In dit verband is het van belang om zich te realiseren dat in de winter, maar ook als gevolg van voortdurende bio-aquatische productie in de zomer, het water vluchtige reukstoffen bevat die door een intensieve geforceerde beluchting kunnen worden verwijderd. Het lijkt aanbeveling te verdienen om aan dit aspect meer aandacht te besteden bij het optreden van reukbezwaren van drinkwater, ook indien open voorraadvorming aan de fysisch-chemische of biologische zuivering voorafgaat. Een ander aspect is de beïnvloeding van de reuk en smaak van water door chloring. De mogelijk schadelijke effecten van chloring door de vorming van gechlorideerde organische stoffen is in verband met de vorming van de reukintensieve chloorfenolen uit fenol al lange tijd bekend (Burttschell, 1959).

Tegenwoordig is deze problematiek opnieuw in de belangstelling gekomen mede in verband met de vorming van mogelijk toxische chloorverbindingen (Arthur, Eaton, 1971). Interessant in verband met reuk- en smaakproblemen zijn de in tabel III vermelde gegevens waaruit blijkt dat ook de chloorgesubstitueerde verbindingen van andere stoffen dan fenol, zoals van aniline, benzeen en toluen, aanzienlijk lagere drempel-reuk-concentraties vertonen dan de

ongesubstitueerde stoffen. Het is in dit licht gezien niet verwonderlijk dat door breekpuntschlooring en coagulatie geen verbetering van het reukgetal optreedt.

TABEL III - Enige gechlorideerde verbindingen, die een lagere drempelreuk-concentratie in water bezitten dan de ongesubstitueerde stof en die tevens een DRC bezitten kleiner dan 0,5 mg/l (Zoeteman et al, 1973).

Ongesubstitueerde stof	DRC	Gechlorideerde verbinding	DRC
Naam	g/m ³	Naam	g/m ³
Aniline	70	Dichlooraniline	0,05
Benzeen	10	Monochloorbenzeen	0,1
		Dichloorbenzeen	0,01
		Trichloorbenzeen	0,01
		Tetrachloorbenz.	0,05
		Pentachloorbenz.	0,06
Cyclohexaan	209	Monochloorcyclohexaan	0,05
		Dichloorcyclohexaan	0,02
		Hexachloorcyclohexaan	0,1
		Tetrachloorrethaan	0,2
Dichloorethaan	2,0	Tetrachl.heptaan	0,0025
Heptaan	50	Chloorheptaan-carbonzuur	0,05
Heptaancarbonsuur	10	Tetrachl.nonaan	0,003
Nonaan	10	o-Chloorfenol	0,003
Fenol	3,0	2,4 Dichloorfenol	0,002
		Trichloorfenol	0,0004
		Pentachloorfenol	0,3
Toluene	1,0	Dichloortoluene	0,05
Undecaan	10	Tetrachl.undecaan	0,007

Op deze plaats zal niet nader in worden gegaan op methoden ter bestrijding en voorkoming van groei van o.a. blauwalgen in spaarbekkens.

6. Conclusies en aanbevelingen

Aan de hand van het voorgaande kunnen de volgende aanbevelingen en conclusies worden opgesteld:

1. Aangezien de eis van reukvrij en bij smaakvrij drinkwater enerzijds is gefundeerd op het behouden van de alarmfunctie van het reukorgaan en anderzijds op de hygiënische betekenis van reukloos water, dient het onderzoek naar de oorzaken van reuk- en smaakbezwaren van water beduidend krachtiger te worden aangevat dan tot op heden het geval is. Een belangrijke stimulans hiertoe is de plaatsing van reuk- en smaakbedervende stoffen door de Internationale Commissie voor de Bescherming van de Rijn tegen Verontreiniging op de zogenaamde grijze lijst van stoffen waarvan de lozing in de zoete oppervlaktewateren tot het uiterste moet worden beperkt. In dit kader is een intensief onderzoek naar aard en herkomst van reukstoffen in water door emissie- en inmissiemetingen urgent.

2. Bij metingen van het reukgetal of smaakgetal van water dient met de volgende facetten onder meer rekening te worden gehouden:

- na waarneming van een reukintensieve geur treedt aanpassing op zodat 2 - 3 minuten rust in acht genomen moet worden voordat met de oorspronkelijke gevoeligheid geuren weer kunnen worden waargenomen;
- ter verkrijging van betrouwbare metingen van reukgetallen moeten reukpanelen worden ingezet in de orde van grootte van 10 personen, waarbij het van belang is te zorgen dat bij elke meting de gemiddelde gevoeligheid van het panel gelijk is;
- controle van de reukeigenschappen van drinkwater zal ten minste door een panel van 20 personen moeten plaatsvinden indien de eis, dat slechts 5 % van de gebruikers een afwijkende reuk mag waarnemen, moet worden getoetst.

3. Een betere methode voor de meting van stankoverlast van water dan het reukgetal is meting van de reukintensiteit door vergelijking met een bepaalde concentratie van een referentiereukstof zoals butanol of mesityleene.

4. Het pakket van stoffen, dat verantwoordelijk is voor de reuk van oppervlaktewater, blijkt complex van aard en zeer wisselend van samenstelling in de tijd te zijn. Een van de oorzaken hiervan is de grote invloed in de zomerperiode van reukstoffen van bio-aquatische herkomst. Slechts enkele reukstoffen van dit type zijn tot nu toe geïdentificeerd, zoals dimethyldisulfide en geosmin. Reukstoffen van industriële herkomst die een rol spelen bij de stankoverlast van het Rijnwater zijn dichloorbenzeen, bischloroisopropylether

en naftaleen. Bepaalde chloorfenolen lijken in dit verband minder van belang.

5. Bij de zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater verdient reductie van de concentratie aan reukstoffen door intensieve kunstmatige beluchting de aandacht.

6. Gezien de bijzonder lage drempel-reukconcentraties van vele gechloroerde organische stoffen verdient een nader onderzoek naar de gevolgen van de breekpuntschlooring van oppervlaktewater met betrekking tot het vormen van reukintensieve chloorverbindingen aanbeveling.

Literatuur

- Adams, B. A., 'Cladotrix dichitoma and Allied Organisms as a cause of an 'Intermediate' Taste in chlorinated water', Water and Water Eng. (London) (1929) 31, 309.
- Allison, V. C., Katz, S. H. J. Ind. Engng., Chem., (1919) 11, 336-338.
- Arthur, J. W., Eaton, J. G., 'Chloramine toxicity to the amphipod *geanmarno pseudolimnaeus* and the fathead minnow *pimephales promelas*', Report of US EPA, National Water Quality Lab., 6201 Congdon Boulevard, Duluth, Minnesota 55804 9-17-1971.
- Barail, L. C., Rayon Textile Monthly, (1946) 27, 663-666.
- Brown, K. S., Maclean, C. M., Robinette, R. R., 'The distribution of the sensitivity to chemical odors in Man', Human Biology (1968) 40, 456-472.
- Burttschell, R. M., Rosen, A. A., Middleton, F. M., Ettinger, M. B., 'Chlorine Derivates of Phenol Causing Taste and Odor' JAWWA (1959) 205-214.
- Crocker, E. C., Henderson, L. F., 'Analysis and classification of odours. An attempt to develop a workable model'. Amer. Perfum. (1927) 22, 325-327, 356.
- Davies, J. T., Taylor, F. H., 'A model system for the olfactory membrane'. Nature (1954) 174, 693.
- Davies, J. T., Taylor, F. H., 'The role of absorption and molecular morphology in olfaction: the calculation of olfactory thresholds', Biol. Bulletin (1959) 117 (2) 222-238.
- Davies, J. T., 'A theory of quality of odours', J. Theor. Biol., (1965) 8, 1-7.
- Dravnieks, A., 'Fundamentals of odor perception - their applicability to air pollution control programs'. Technical bulletin no. 54, June 1971, National Council of the Paper Industry for air and stream improvement, inc., 260 Madison Avenue, New York, NY 10016.
- Drost, G., 'Over (zout)smak valt te twisten', H₂O (1971) 4, nr. 19, 432.
- Engorova, A. A., Issotchenko, V. L., 'The cause of earthy odor and flavor in Water Basins', Microbiol. (1944), 13, 216.
- Ferramola, R., 'Earthy odors produced by *Streptomyces* in water', Journ. Interam. Assoc. San. Eng. (1949) 2, 371.
- Fair, G. M., Wells, W. F., Water Works and Sewerage (1933), 80, 360.
- Gerber, N. N., Lechevalier, H. A., Appl. Microbiol (1965), 13, 935.
- Gerber, N. N., 'Geosmin, an earthy smelling substance isolated from *Actinomyces*', Biotechn. and Bioeng (1967), 9, 321.
- Gerber, N. N., 'Geosmin from Microorganisms is Trans-1, 10-Dimethyl-Trans 9-Decalol', Tetrahedron Letters (1968) 25, 2971.
- Grob, K., Grob, G., 'Organische Stoffe in Zürichs Wasser', Neuer Züricher Zeitung, beilage 'Forschung und Technik', 10 sept. 1973.
- Henning, H., 'Der Geruch', J. A. Barth, Leipzig (1916).
- Heusden, G. P. H. van, 'Progress in removal of taste and odour', 9th IWSA Congress, New York (1972).
- Issenberg, P., Hornstein, J., 'Analysis of Volatile Flavor Components in Foods', Advances in Chromatography (J. C. Giddings and R. A. Keller eds), Dekker, New York (1970) 295-340.
- Jones, F. N., Am. J. Psychol (1958), 71, 305.
- Katz, S. M. Talbert, E. J., US Dept. Commerce, Bureau of Mines, Technical Paper 480 (1930).
- Kölle, W., Koppe, P., Sohtheimer, H., 'Taste and Odour problems with the river Rhine', Water Treatment and Examination (1970) 2, 120.
- Kölle, W., Schweer, K-H, Güsten, H., Stieglitz, L., 'Identifizierung schwer abbaubarer Schadstoffe im Rhein und Rheinuferfiltrat', Vom Wasser (1972) 39, 109-119.
- Koppe, P., 'Identifizierung der Hauptgeruchstoffe im Uferfiltrat des Mittel- und Niederrheins', Vom Wasser (1965) 32, 33-69.
- Koppe, P., Muhle, A., 'Bestimmung schwer oxidierbarer Geruchssöll in Wässern', Gesundheits-Ingenieur (1970) 91 Heft 2, 44-49.
- Kruger, L., Feldzemen, A. N., Miles, W. R., Am. J. Psychol (1958), 68, 386.
- Leventer, H., Eren, J., 'Taste and odor in the reservoirs of the Israel National Water System', in 'Developments in Water Quality Research', Proc. Jerusalem Intern. Conf. on Water Quality and Pollution Research, June (1969), (Ann Arbor Humphrey Science Publishers, Ann Arbor).
- Mc. Cartney, W., 'Olfaction and odors', Springer Verlag, New York (1968).
- Mc. Cord, C. P. and Witheridge, W. N., 'Odors, physiology and control', Mc. Graw-Hill Book Co, Inc. New York - London - Toronto (1949).
- Mc. Naught, A. B. and Callander, R., 'Illustrated Physiology', E & S Livingstone, London, Edinburgh (1965).
- Medsker, L. L., Jenkins, D., Thomas, J. F., 'Odorous compounds in Natural Waters. An earthy smelling compound associated with blue-green Algae and Actinomyces', Env. Sci-Tech. (1968) 2, 461.
- Meijers, A. P., KIWA-RIWA kwartaalrapporten 1972/1973.
- Moncrieff, R. W., 'The Chemical Sences', Leonard Hill, London (1967).
- Morris, R. L., 'Investigations of Actinomyces as Taste and Odor Sources', Water and Sewage Works, (1962) 109, 76.
- Oskam, G., Rook, J. J., 'Nogmaals: Reuk en smaak van rivierwater i.v.m. voorraadvorming', H₂O (1973) 3, nr. 10, 216-219.
- Piet, G. J., Zoeteman, B. C. J., Kraayeveld, A. J. A., 'Earthy smelling substances in surface water of the Netherlands', Water Treatment and Examination, (1972) 21 (4), 281.
- Piet, G. J., Zoeteman, B. C. J., Ongepubliceerde metingen in 1973.
- Richter, C. P., J. Comp. Physiol. Psychol. (1950) 43, 358-373.
- Rosen, A. A., Mashni, C. I., Safferman, R. S., 'Recent developments in the chemistry of odour in water: the cause of earthy/musty odour', Water Treatment and Examination (1970) 19, 106-119.
- Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening, Kwartaalverslagen 'Meetnet kwaliteit oppervlaktewateren in Nederland, van 1972. (Parkweg 13, 's-Gravenhage).
- Rijncommissie Waterleidingbedrijven, Jaarverslagen 1969 t/m 1972. (Condensatorweg 54, Amsterdam-Sloterdijk).
- Safferman, R. S., Rosen, A. A., Mashhi, C. I., Morris, M. E., 'Smelling substances from a blue green alga', Env. Sci, Techn. (1967), 1, 429.
- Silvey, J. K. G., Russell, J. C., Redden, D. R., 'Actinomyces and Common Tastes and Odors', JAWWA (1950) 42, 1018.
- Silvey, J. K., Henley, D. E., Wyatt, J. T., 'Growth and odor-production studies', JAWWA, Water Techn./Qual., Jan. (1972), 35-39.
- Stahl, W. H. 'Compilation of Odor and Taste threshold Values data', ASTM Data Series DS48, Library of Congress Catalog Card Number 73-75377 (Baltimore) (1973).
- Stevens, S. S., Psychol. Rev. (1957) 64, 153.
- Stevens, S. S., 'The surprising simplicity of sensory metrics', Amer. Psych. (1962) 17 (1), 29-39.
- Vlugt, J. C. v. d., Zoeteman, B. C. J., Piet, G. J., Schippers, J. C., Burg, L. v. d., 'Plankton en reukstoffen in het spaarbekken 'De Grote Rug' in 1971', H₂O (1973) 6, nr. 17, 439-443.
- Wagenaar, M., Chem. Weekblad (1938) 35, 618-621.
- Zoeteman, B. C. J., 'Reuk en smaak van rivierwater i.v.m. voorraadvorming', H₂O (1970) 3, nr. 7, 136-144.
- Zoeteman, B. C. J., Kraayeveld, A. J. A., Piet, G. J., 'Oil pollution and drinking water odour', H₂O (1971) 4, nr. 16, 367-371.
- Zoeteman, B. C. J., Piet, G. J., 'On the nature of odours in drinking water resources of the Netherlands', Sci. Tot. Env. (1972/1973) 1, 399-410.
- Zoeteman, B. C. J., Piet, G. J., 'Drinkwater is nog geen water drinken', H₂O (1973) 6, nr. 7.
- Zoeteman, B. C. J., Piet, G. J., Heuvel, R. v. d., 'Threshold odour concentrations in water and air of chemical substances, a tentative survey', RID-mededeling nr. 73-7 (1973).
- Zwaardemaker, H., 'Die Physiologie des Geruchs', Engelmann, Leipzig (1895).