

Dr. ir. A. P. Meijers gepromoveerd op: **Onderzoek naar organische stoffen in rivier- en drinkwater**

Op 21 januari 1970 verdedigde dr. ir. A. P. Meijers, medewerker van het KIWA te Rijswijk, zijn proefschrift in de aula van de Technische Hogeschool Delft. De promotor was prof. dr. ir. P. M. Heertjes en een van de opponenten prof. dr. H. Sontheimer van het Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Technische Hochschule, Karlsruhe. Het proefschrift kreeg de titel: „Onderzoek naar organische stoffen in rivierwater en drinkwater”.

* * * * *

Het onderzoek naar organische stoffen in rivier- en drinkwater heeft zich gedurende lange tijd ontwikkeld in de richting van kwantitatieve meetmethoden. Het totale gehalte van de organische stoffen werd beschreven volgens een permanganaatgetal, een bichromaatgetal of een organisch koolstofgehalte. Dit zijn meetmethoden welke vergelijkbaar zijn met de bepaling van het totale gehalte aan anorganische stoffen, de bepaling van de indamprest. Evenals bij de anorganische stoffen is bij de organische stoffen een duidelijke behoefte ontstaan aan differentiatie. Er kan immers een beter inzicht verkregen worden in de kwaliteit van water door het bepalen van de individuele componenten.

In de loop der jaren zijn een twintigtal bepalingen voor de meest voorkomende anorganische stoffen ingevoerd, doch slechts enkele — voor het merendeel dubieuze — bepalingen voor de organische stoffen, zoals de bepaling van de fenolen, detergents en van olie.

Het lijkt ondoenlijk methoden te ontwikkelen voor alle individuele of groepen van organische stoffen. In dit proefschrift is daarom de weg gezocht van de kwantitatieve isolatie van de organische stoffen met behulp van adsorptie op actieve kool en op een sterk basische anionenwisselaar en met behulp van uitvriezen. Daarna werden de organische stoffen geëxtraheerd uit het adsorbens of uit het door vriezen ingedikte water. De ingedampde extracten werden onderworpen aan groepscheiding en aan chromatografische en spectrometrische technieken.

De meeste nadruk ligt in dit proefschrift op de ontwikkeling van methoden ter isolatie van deze stoffen, waarbij voor elke beschouwde techniek is nagegaan welke soort van organische stoffen geïsoleerd werd en in welke mate.

De isolatie van organische stoffen met behulp van actieve kool is reeds veelvuldig in de literatuur beschreven. Wanneer echter proeven uitgevoerd worden via het Amerikaanse standaardkoolfilter, blijkt er slechts een matige adsorptie en



V.l.n.r.: prof. dr. H. Sontheimer uit Karlsruhe, de rector-magnificus prof. dr. ir. C. J. D. M. Verhugen, de promotor prof. dr. ir. P. M. Heertjes en de jonge doctor.

een slechte desorptie van de organische stoffen op te treden. De rendementen worden weliswaar aanzienlijk gunstiger wanneer poederkool wordt toegepast, doch een nadere studie is vereist.

Een fenomenologische beschrijving van de adsorptie van modelstoffen aan kleine koolfilters blijkt te leiden tot een voorschrift voor de variabelen bij de uitvoering van deze filters: de koolsoort, de verblijftijd en de looptijd. Deze variabelen kunnen zo geregeld worden dat er een vrijwel kwantitatieve adsorptie van de reuk- en smaakstoffen optreedt, terwijl de hoogmoleculaire humuszuren het filter passeren. De adsorptie van een modelstof aan een koolfilter kan beschreven worden met behulp van een theoretisch model, waarbij wordt aangenomen dat de waterlaag rond de kool het stoftransport bepaalt. Het is evenwel niet mogelijk dit model direct toe te passen, daar het alleen wiskundig-analytisch uitgewerkt kan worden wanneer een lineaire adsorptie-isotherm wordt aangenomen.

Niettemin is het mogelijk gebleken met dit model waarden van stofoverdrachtscoëfficiënten te berekenen, welke een eenduidige relatie vertonen met het getal van Reynolds. Onafhankelijk van dit model blijkt een analoge relatie tussen de stofoverdrachtscoëfficiënt en het getal van Reynolds op te treden bij de adsorptie aan koolstaafjes in kolommen.

Ook voor het geval van ladingsgewijze adsorptie aan actieve kooldeeltjes kan een theoretische model opgesteld worden. Nu wordt aangenomen dat de roering rondom de kool zo goed is dat het transport door de waterlaag rondom de kool snel is ten opzichte van de diffusie

in de kool. Dit model is nagegaan voor de adsorptie aan koolstaafjes, waarbij echter wederom de aanname van een lineaire adsorptie-isotherm het beeld verstoort. Niettemin blijkt na toepassing van het model op de proeven de enige onbekende parameter, de diffusiecoëfficiënt, redelijk overeen te stemmen met een in de literatuur bekende waarde. Het onderzoek van de desorptie is aanzienlijk minder uitgebreid geweest. Het blijkt dat de ligging van enkele gemeten adsorptie-isothermen van enkele laagmoleculaire verbindingen in chloroform dermate gunstig is, dat geconcludeerd mag worden dat eenmaal gedesorbeerde organische stof niet meer zal adsorberen. De verversing van de vloeistof rond de kool is dan bepalend voor de desorptiesnelheid.

De adsorptie aan de sterk basische anionenwisselaar Asmit 259 N neemt toe naarmate de zuursterkte en het moleculair gewicht van de organische stoffen toenemen. Asmit is sterk specifiek voor hogermoleculaire zwakke zuren, zoals humuszuren. Er treedt evenwel een zeefeffect op. Neutrale stoffen adsorberen aan Asmit tot een bepaalde, meest kleine waarde. Toevoegen van zouten en verandering van de pH beïnvloeden de adsorptie van laagmoleculaire organische zuren sterk, echter nauwelijks de adsorptie van hoogmoleculaire zuren.

De regeneratie van Asmit kan plaatsvinden met zoutzure methanol. De analyse van het regeneraat met behulp van elektroforese, ultraviolet- en infraroodspectrometrie en koolstof-, waterstof- en stikstofanalyse bevestigen het humuszure karakter van de geïsoleerde stoffen. Humuszuren uit water blijken voornamelijk

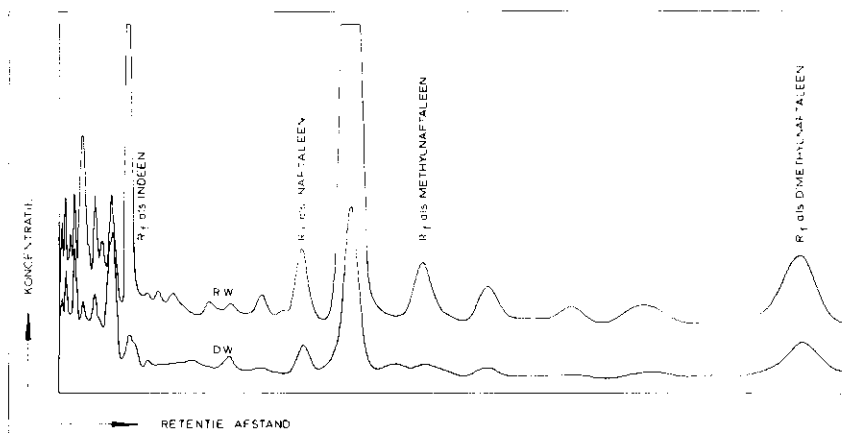
lijk te bestaan uit fulvinezuren met pK_a -waarden van 4,7 tot 6,0 en equivalent gewichten van 220 tot 420.

Een nieuwe wijze van bepalen van organische stoffen in rivier- en drinkwater is gevonden in de combinatie van *uitvriezen*, extraheren en gaschromatografie, welke uitgebreid kan worden met massaspectrometrie. Monsters van 10 l water zijn met een goed rendement ingedikt met een factor tien, vervolgens geëxtraheerd met chloroform, ingedampt tot 1 ml en geïnjecteerd in een gaschromatograaf. Met deze wijze van onderzoek kan dagelijks een gaschromatogram verkregen worden van de voorkomende verontreinigingen met concentraties > 1 ppb in rivier- en drinkwater.

Uitgebreid is ingegaan op het proces van progressief vriezen. Hierbij is gevonden dat goed roeren vlak boven het ijsfront uitermate belangrijk is en dat de keuze van de temperatuur van de waterfase en van het koelmiddel mede bepalend zijn voor de zuiverheid van het ijs, waarbij ook de vriesnelheid en de concentratie van de opgeloste stoffen een rol spelen. Het invriezen van opgeloste stoffen in de ijsfase blijkt een volkomen aselektief proces te zijn, daar vloeistofelementjes in hun geheel ingevroren worden. Te allen tijde wordt dus via het vriezen een representatief monster verkregen. De andere processen, extractie en gaschromatografie, zijn echter wel selectief. De uitvriesmethode kan ook toegepast worden bij de kwantitatieve analyse van de organische stoffen, bijvoorbeeld bij de bepaling van het gehalte van organische koolstof. De nauwkeurigheid van deze en analoge methoden is voor rivier- en drinkwater matig, echter na tienvoudige concentrering goed.

De organische stoffen uit rivier- en drinkwater blijken kwantitatief gezien voornamelijk uit humuszuren te bestaan met concentraties in de orde van 5 tot 10 ppm. Kwalitatief echter blijken enkele procenten van dit totaalresidu uitermate heterogeen te zijn, wat met *gaschromatografie* is aangetoond. Aangenomen mag worden dat vrijwel alle organische stoffen, welke in een gaschromatogram pieken vertonen, een bijdrage geven aan de reuk en smaak van het water, hoewel ze individueel slechts in concentraties in de orde van ppb's aanwezig zijn.

Gaschromatografie is voornamelijk interessant gebleken als scheidingstechniek. Men kan door middel van het opnemen van gaschromatogrammen een idee verkrijgen van het aantal en de concentratie van de vluchtige verbindingen. Wanneer deze chromatogrammen voor en na een bepaalde zuiveringstrap worden opgenomen, kan het rendement van de zuivering ten aanzien van de verwijdering van de reuk- en smaakstoffen aanschouwelijk voorgesteld worden. Een dergelijk onderzoek is voor Rijnwater en voor Delfts drinkwater in het jaar 1967 uit-



Afb. 1 - Voorbeeld van de „vingerafdruktechniek” voor en na de zuivering van organische stoffen. Gaschromatogrammen van de groep aromaten van rivierwater (RW) en drinkwater (DW). Kolom: Carbowax, temp.: 150 °C.

gevoerd, waarbij over het algemeen de concentraties van de organische stoffen in het drinkwater kleiner bleken te zijn. Periodiek trad echter doorslag op van groepen van organische stoffen in het drinkwater.

De identificatie van de organische stoffen is eveneens voor een aantal groepen ter hand genomen, aanvankelijk voornamelijk met gaschromatografie. In de groep van de alifaten kunnen petroleum, smeerolie en paraffinische wassen in de residu's aangetoond worden. De groep zwakke zuren, waaronder mogelijk een aantal fenolen en chloorfenolen, blijkt moeilijk te analyseren, terwijl gaschromatografie van de groep aromaten zeer dubieuze resultaten oplevert.

Aanvullende technieken zijn daarom noodzakelijk. Een daarvan is reeds ter hand genomen, namelijk *massaspectrometrie* gekoppeld aan gaschromatografie. Reeds is een aantal interessante gegevens uit deze analysetechniek naar voren gekomen. Er kan gesteld worden dat de combinatie van gaschromatografie en massaspectrometrie een zeer goede methode vormt voor de bepaling van lage concentraties van organische stoffen in rivier- en drinkwater, hoewel met name de identificatie van de oxyverbindingen moeilijkheden oplevert.

In de zwakzure groep kon een aantal vetzuren aangetoond worden van pelargonzuur tot stearinezuur, terwijl ook ftaalzuur voorkwam. Het meest interessant was evenwel de analyse van de groep van aromaten. Hierin komt naast een aantal gealkyleerde benzenen en naftalenen een groot aantal gechlorideerde en genitreeerde aromaten voor.

De hier beschreven isolatie- en bepalingstechnieken, nog aangevuld met directe extractie, zullen voor zover dit mogelijk is, ingezet worden voor het bestuderen van de kwaliteit van het rivierwater uit de Rijn en van het daaruit bereide drinkwater.

PROBLEMEN ALGENGROEI OPGELOST!

Biologische filters hebben vooral in de zomermaanden vaak te lijden van algengroei, waardoor de filters dichtslaan en deze meerdere keren voor een schoonmaakbeurt in aanmerking komen dan het bedrijf lief is.

Alhoewel zelf geen deskundige op dit gebied, meen ik toch begrepen te hebben, dat vele experts nog met het probleem worstelen hoe algengroei in open water voorkomen kan worden.

De oplossing is zo eenvoudig als men zich maar denken kan:

schaf U enkele waterkipjes aan, dresseer deze zodanig, dat zij Uw bedrijf niet meer verlaten, zorg voor een verantwoorde ondervoeding van deze kipjes en ziet:

de waterkipjes „grazen” via allerlei duikmethodes Uw gehele filter schoon. Het is mij in dit stadium nog niet bekend of de algen misschien een te eenzijdige voeding voor deze kipjes vormen. Bijvoeding lijkt dan gewenst. Pessimisten onder U zullen zich misschien afvragen of de uitwerpselen van deze waterkipjes het water verontreinigen.

Maakt U zich geen zorgen:

Volgens onze ervaringen geven de kipjes er de voorkeur aan hun behoeften op het droge te doen — vermoedelijk ter voorkoming van water in de uitlaat — doch bovendien, mocht er toch nog iets in het water terecht komen dan betekent dit ongetwijfeld een goede bemesting voor de algen (kleine kringloop)! Ook al is bovenstaande oplossing — in de praktijk waargenomen tijdens deze sneeuwrijke vorstperiode — misschien niet erg wetenschappelijk gericht, dit neemt niet weg dat het een goedkope methode blijkt te zijn. De wetenschap kan zich later altijd nog op deze oplossing werpen.

Het enige probleem voor de bedrijven kan zijn het dresseeren van de waterkipjes.

B. J. Hofhuis