

Organische stoffen in rivierwater en drinkwater*)

Het thema van de wintervergadering is de „Bedreiging van het milieu”. In mijn proefschrift met de titel „Onderzoek naar organische stoffen in rivierwater en drinkwater” [1] (promotor prof. dr. ir. P. M. Heertjes) wordt in de stellingen eveneens aandacht aan dit thema besteed. Stelling 2 luidt namelijk:

„De zorg voor de leefbaarheid van het milieu dient prioriteit te genieten boven de aandacht besteed aan de technische vooruitgang. Ten minste dient bij het ontwerpen van chemische processen in een zo vroeg mogelijk stadium overwogen te worden in welke mate lozingen van afvalstoffen en koelwater het leefklimaat aantasten”.

Daar stellingen in een proefschrift veelal kryptisch gesteld zijn, is enige toelichting wellicht gewenst. De betekenis van de eerste zin zal ieder duidelijk zijn: De mens in zijn milieu dient op de eerste plaats te komen, daarna pas de materiële welvaart ten gevolge van de vooruitgang van de techniek. De tweede zin beoogt het streven naar een integrale aanpak van het chemische proces. Al bij het ontwerpen van dit proces dient de eis gesteld te worden dat de lozingen geen hinder voor het leefklimaat met zich meebrengen. Tenslotte wijst het tussenstuk „in een zo vroeg mogelijk stadium” op de wens, dat reeds bij het onderwijs aan de universiteiten en de hogescholen aandacht besteed wordt aan de problematiek van afvalstoffen en koelwater.

De Rijn

Het zal ieder duidelijk zijn dat er tussen de vervuiling van de Rijn en de bedreiging van het milieu een directe connectie bestaat. De Rijn vergaart immers het afvalwater van vele grote industriën en grote bevolkingscentra, waardoor de kwaliteit van de rivier, hieronder te verstaan de reuk, de smaak en de toxiciteit, doorgaans slecht is.

Niettemin zijn vele Duitse steden en grote delen van West-Nederland in toenemende mate op het oppervlaktewater van de Rijn aangewezen voor hun drinkwaterbereiding.

Het is dan duidelijk dat er directe gevaren heersen, indien de zuivering tot drinkwater onvoldoende zou zijn. Het bestaan van deze gevaren wordt geïllustreerd door de immer voortgaande cyclus rivierwater-drinkwater-afvalwater-rivierwater, welke in afb. 1 aanschouwelijk voorgesteld wordt.

Zoals gezegd, de bevolking en de industrie produceren grote hoeveelheden afvalwater, welke deels gezuiverd worden langs biologische, fysische en chemische wegen. Het aldus gedeeltelijk gezuiverde water wordt op het oppervlaktewater geloosd. Tevens vindt er een directe vervuiling van het oppervlaktewater plaats door de afvalstoffen van de landbouw, de tuinbouw, de scheepvaart, het wegverkeer en soms ten gevolge van de recreatie.

Het oppervlaktewater heeft gelukkig een zekere opvangcapaciteit: Enerzijds spelen fysische processen een rol: verdamping aan de lucht, bezinking op de bodem ten gevolge van een slechte oplosbaarheid en adsorptie aan meegevoerd en bezinkbaar slib. Anderzijds treedt er biologische zelfreiniging op door plantaardige en dierlijke organismen, doch tevens treedt er accumulatie op in deze organismen. Tenslotte wordt het oppervlaktewater langs biologische, fysische en chemische weg gezuiverd tot drinkwater en als zodanig weer ter beschikking gesteld aan de bevolking en de industrie. De kring is dan gesloten.

In de toekomst kan er, vooral bij de industrie, mogelijk kortsluiting optreden indien afvalwater en koelwater ter

plaatse worden behandeld en direct weer worden gebruikt. In hoeverre een dergelijk proces bij de drinkwaterbereiding een rol moet gaan spelen, ligt in de toekomst verborgen. Bovendien zijn er mogelijk psychische bezwaren, hoewel er in feite gesteld kan worden dat het rivierwater uit de Rijn periodiek verdacht veel gelijkenis vertoont met enigszins verdund afvalwater.

Bestrijding van de vervuiling

De cyclus nogmaals beziende, kan een aantal vragen gesteld worden:

- Wat kan de industrie doen ter voorkoming van een voortgaande vervuiling?
- Wat moet de industrie doen om de bestaande vervuiling in te perken?
- Zijn de overige bronnen van vervuiling in te dammen?
- Wat mag er getolereerd worden door de beheerders van het oppervlaktewater?

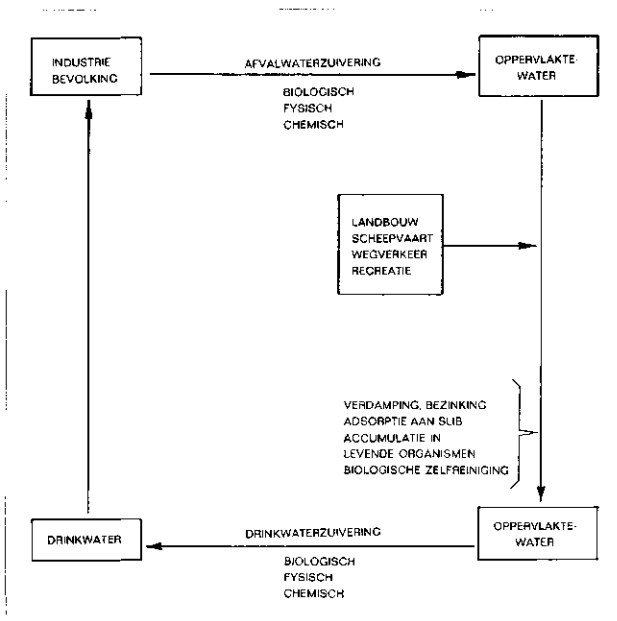
Deze lezing lijkt niet de juiste plaats om dergelijke vragen te beantwoorden. Het is echter duidelijk dat alleen enige wettelijke dwang tegenover de industrie afvalwater en rivierwater van een betere kwaliteit zal leveren. Hiervoor kan verwezen worden naar de rede die de staatssecretaris van Sociale Zaken en Volksgezondheid kort geleden gehouden heeft [2].

Anderzijds kan de vraag gesteld worden:

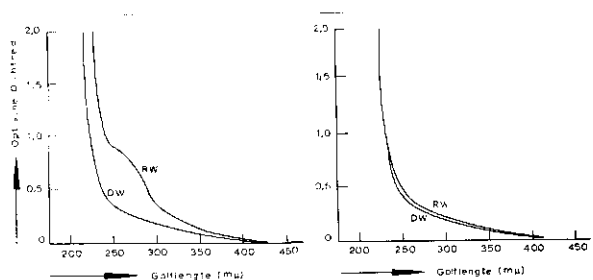
- Zijn de drinkwaterzuiveringsprocessen voldoende in geval van calamiteiten of zoals met de Rijn het geval is, bij een regelmatige hoge graad van verontreiniging?

Twee wapens worden momenteel in Nederland gehanteerd: Allereerst het sparen van rivierwater in grote spaarbekkens en in de duinen. In principe is hier de mogelijkheid aanwezig het minst slechte water in te nemen voor de verwerking tot drinkwater. Vooral in duinen zal er een grote mate

Afb. 1 - De cyclus rivierwater-drinkwater-afvalwater-rivierwater.



*) Lezing gehouden op de wintervergadering van de VWN te Utrecht, d.d. 18 december 1969.



Afb. 2 - Enkele voorbeelden van ultravioletspectra van rivierwater en drinkwater (RW en DW).

van biologische zelfreiniging optreden. In de toekomst zullen grote gebieden als spaarbekkens en als infiltratiegebieden worden aangewezen. Als tweede wapen wordt gebruik gemaakt van actieve poederkool, hetgeen echter bij een hoge graad van verontreiniging maar matig werkt [3]. — Zijn deze maatregelen echter voldoende?

Organische stoffen in de Rijn

Om deze vraag: „Zijn de voorgenomen maatregelen voldoende?” te kunnen beantwoorden, is het noodzakelijk te bezien welke stoffen in de Rijn voorkomen, althans van welke wij weten dat ze in de Rijn voorkomen.

Een aantal gegevens omtrent de soort en het aantal van deze stoffen wordt in mijn proefschrift vermeld.

Er wordt allereerst een overzicht gegeven van de gebruikelijke methoden voor de kwantitatieve bepaling van de organische stoffen in rivier- en drinkwater. In stelling 1 wordt vastgesteld:

„De in gebruik zijnde methoden voor de bepaling van het gehalte aan organische stoffen in rivier- en drinkwater geven een goede indruk van het gehalte aan natuurlijke en „industriële” humusstoffen, doch geven geen enkele aanwijzing over het gehalte aan organische stoffen met een onaangename of schadelijke werking” [4, 5].

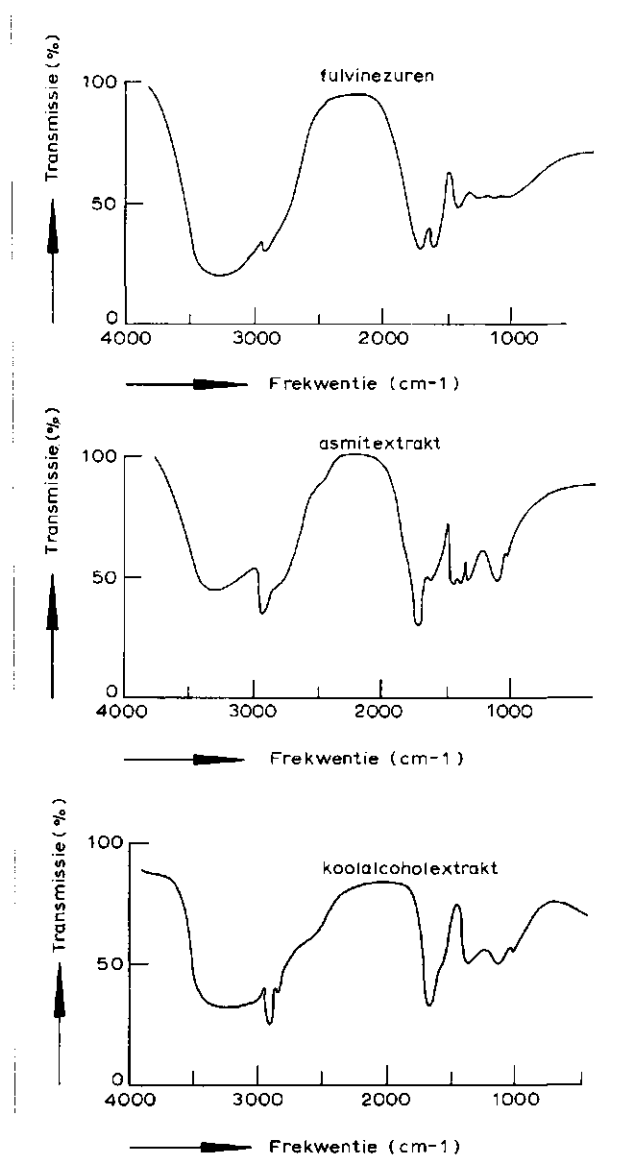
Deze stelling berust op de bevinding dat de uit rivierwater en drinkwater geïsoleerde organische stoffen gekarakteriseerd kunnen worden als een extract van fulvinezuren, een lagermoleculair soort humuszuren. In de afb. 2 en 3 zijn deze extracten weergegeven, welke bovenstaande bewering illustreren.

Hiermede zijn de gangbare kwantitatieve methoden voor de bepaling van het gehalte aan organische stoffen veroordeeld, waar het betreft het vaststellen van de schadelijkheid van een water.

Er is een nadere differentiatie nodig van de organische stoffen. Deze differentiatie kan gegeven worden na isolatie van de organische stoffen uit water en analyse met behulp van chromatografische en spectrometrische methoden. De isolatie kan plaatsvinden met behulp van actieve kool voor

TABEL 1 - Organische verbindingen in rivierwater.

Aromaten	Chloorverbindingen	Nitroverbindingen
xylene	1,3 hexachloorbutadien	o en p-nitrotoluene
propylbenzeen	2 chloor, 1 methylethylether	o en p-nitrochlorbenzeen
butylbenzeen	tetrachlooraethaan	nitro p-xyleen
pentylbenzeen	2 tetrachlooraifaten	nitrochlorotoluene
hexylbenzeen	methylchlorbenzeen	nitropropylbenzeen
heptylbenzeen	o, m en p-dichloorbenzeen	dinitrotoluene
naftaleen	trichloorbenzeen	
methylnaftaleen	dichloorbifenyyl	
bifenyylether	2, 4, 5-trichlooranisool	



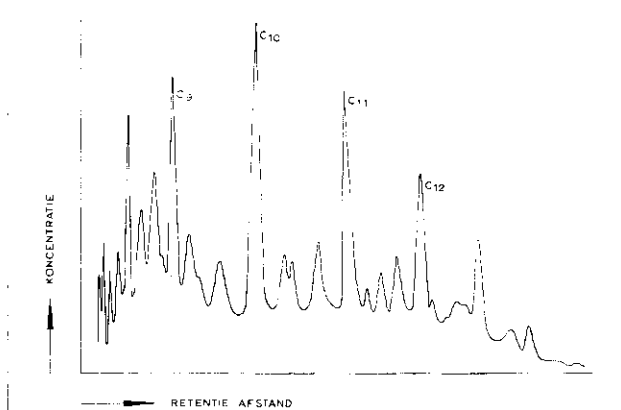
Afb. 3 - Infraroodspectra van fulvinezuren [6], een Asmit-extract en een koolalcohol-extract.

de reuk-, smaak- en gifstoffen en met *Asmit*, een sterk basische anionenwisselaar, voor de afscheiding van de fulvinezuren. De concentreringstechniek met behulp van *uitvriezen* [7] levert een tienvoudig concentraat op, waaruit de organische stoffen geëxtraheerd kunnen worden. Ook kan in het concentraat het totaalgehalte aan organische stoffen of het gehalte aan bepaalde anorganische stoffen nauwkeuriger bepaald worden. Tenslotte kunnen de neutrale laagmoleculaire organische stoffen ook zonder tussenstap door *directe extractie* uit het water geïsoleerd worden.

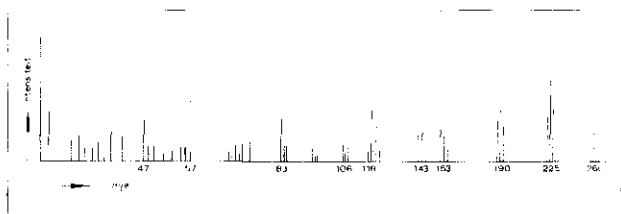
Al deze isolatiemethoden leveren extracten op, welke verder geanalyseerd kunnen worden met behulp van groepscheiding, kolomchromatografie, gaschromatografie en massaspectrometrie.

Gaschromatografie levert een „vingerafdruk” van een bepaalde groep, bijvoorbeeld voor olie (afb. 4), waaruit het gehalte berekend kan worden.

Wanneer gaschromatogrammen van een willekeurige groep van organische stoffen voor en na een bepaalde zuiverings-trap worden opgenomen, kan het rendement van de zuivering wat betreft de reuk-, smaak- en gifstoffen aanschouwelijk voorgesteld worden. *Massaspectrometrie* gekoppeld aan



Afb. 4 - Gaschromatogram van petroleum. Kolom: SE 30, T = 100-200°C, 4°/min.



Afb. 5 - Masspectrum van hexachloorbutadieen.

gaschromatografie levert informatie omtrent de identiteit van de stoffen. Aangetoond is een aantal zwakke zuren, zuurstofhoudende verbindingen en aromaten. Tabel I geeft de in rivierwater uit Bergambacht aangetoonde aromaten weer, waaronder vele nitro- en chloorhoudende verbindingen, grotendeels behorende tot de klasse van persistente stoffen. Een aantal heeft mogelijk zelfs een pesticide werking.

Afb. 5 laat een zeer specifiek massaspectrum zien van een dezer verbindingen: hexachloorbutadieen.

Rijnstation

Het ligt in de bedoeling in de naaste toekomst in samenwerking met de betreffende waterleidingbedrijven een onderzoekingsstation langs de Rijn in te richten, waar regelmatige analyse van de Rijn met behulp van extractie en gaschromatografie kan plaatsvinden.

In een centraal instituut (KIWA-RID-TH Delft) zal massaspectrometrisch onderzoek voor de identificatie van zoveel mogelijk van de onbekende stoffen moeten zorgdragen. De

gegevens uit een dergelijk onderzoek zullen vrijwel momentaan aan de betrokkenen worden overlegd.

Conclusies voor de drinkwaterzuivering

Hier is in het kort de huidige kennis vastgelegd wat betreft het voorkomen van organische stoffen in water. Deze kennis zal in de naaste toekomst nog verder uitgebreid worden. De nog resterende vraag is: Zijn de huidige en de voorgenomen zuiveringsprocessen voldoende om de genoemde en andere stoffen te verwijderen?

Indien we dan de verschillende stadia van zuivering de revue laten passeren en we ons bepalen tot de groepen bacteriën en virussen, kankerverwekkende stoffen en pesticiden en persistente stoffen, komen we tot een beeld zoals in tabel II weergegeven [8, 9].

Het is dan duidelijk dat met name de pesticiden en persistente stoffen een volledige zuivering vereisen, inclusief het toepassen van ozon en goedbedreven koolfilters. Poederkool werkt, zoals reeds gememoreerd, in de praktijk onvoldoende bij een hoge graad van verontreiniging. Pas bij gebruik van kool en ozon zal de kwaliteit van het drinkwater gewaarborgd kunnen worden.

Uitvoering van deze processen in de waterleidingtechniek is een voor de huidige begrippen mogelijk kostbare zaak, echter de zorg voor de leefbaarheid van het milieu dient prioriteit te genieten.

Literatuur

1. Meijers, A. P., *Onderzoek naar organische stoffen in rivierwater en drinkwater*, Dissertatie Delft, 1970.
2. Kruisinga, R. J. H., Openingsrede, Congres van de Europese Federatie voor Waterbescherming, Delft, 23 oktober 1969.
3. Hopf, W., *Aktivkohle in der Wasseraufbereitung*, H₂O 2, blz. 286 (1969).
4. Dobbs, R. A., R. T. Williams, *Elimination of chloride interference in the COD test*, Anal. Chem. 35, blz. 1064 (1963).
5. Hall, C. E. van, Safranko, J. and Stenger, V. A., *Rapid combustion method for the determination of organic substances in aqueous solutions*, Anal. Chem. 35, blz. 315 (1963).
6. Black, A. P., Christman, R. F., *Chemical characteristics of fulvic acids*, JAWWA 55, blz. 897 (1963).
7. Meijers, A. P., *Concentreren met behulp van uitvriezen*, H₂O 2, blz. 354 (1969).
8. Grim, J., *Mikroverunreinigung und Wasseraufbereitung unter spezieller Berücksichtigung der Geruchs- und Geschmacksbekämpfung in Trinkwasser*, GWF 110, blz. 1109 (1969).
9. Borneff, J., *Die Entfernung kanzerogener, polyzyklischer Aromaten bei der Wasseraufbereitung*, GWF 119, blz. 29 (1969).

TABEL II - Verwijdering van organische stoffen bij de drinkwaterzuivering.

Proces	Functie	Bacteriën, virussen	Humuszuren	Kanker- verwekkende stoffen	Pesticiden, persistente stoffen
voorraadvorming	selectieve inname	onbekend	geen	onbekend	onbekend
coagulatie	helderheid	max. 90 %	50 %	90 - 95 %	verschillend
snelfiltratie	helderheid	weinig	geen	60 - 90 %	verschillend
langzame zand- filtratie, infiltratie	biologische oxydatie	goed	deels	goed	onbekend
ozon	oxydatie, desinfectie	98 %	onbekend	goed en snel	verschillend
actieve kool	adsorptie	goed	deels	goed	goed
chloor	desinfectie	goed	onbekend	onbekend	verschillend
chloordioxyde	oxydatie, desinfectie	goed	onbekend	90 %	onbekend
ontzouting	verwijdering anorganische stoffen	verschillend	verschillend	verschillend	verschillend