

Nogmaals:

Reuk en smaak van rivierwater i.v.m. voorraadvorming

Naar aanleiding van het artikel van ir. B. C. J. Zoeteman
 in *H₂O* (3) 1970, nr. 7; 136

Met meer dan gewone belangstelling hebben wij kennis genomen van de studie, door ir. Zoeteman gewijd aan het lot van reuk- en smaakstoffen tijdens hun verblijf in rivier en reservoirs. Vooropgesteld zij, dat de originele benadering een waardevolle bijdrage is in de meningsvorming over dit aspect van de voorraadvorming, waarmee ir. Zoeteman gecompimenteerd moet worden.

Toch hebben wij gemeend op verschillende aangeroeerde aspecten enig commentaar te moeten leveren, daar naar onze mening de gegeven modelbeschouwingen aan waarde verliezen, doordat gebruik wordt gemaakt van onvolledige of zelfs ongefundeerde basisgegevens. Sommige uit het model volgende conclusies zijn dientengevolge aanvechtbaar en stroken niet met de werkelijkheid.

Een exactere fundering van het gegeven model is van het grootste belang. De hier te maken opmerkingen hebben dan ook de strekking enkele bouwstenen hiertoe aan te dragen in de hoop, dat verwerking ervan in het model een nauwkeuriger evaluatie van de smaakverwijderingsprocessen mogelijk maakt.

De temperatuurafhankelijkheid van het proces

Ervan uitgaande, dat de kinetiek van de biochemische smaakoxydatie analoog verloopt aan die van de BOD, wordt voor de snelheidsconstante k de in BOD-beschouwingen gebruikelijke temperatuurafhankelijkheid gehanteerd:

$$k = 0,23 e^{0,046 (T-20)} \quad (1)$$

of in een meer algemene vorm:

$$k_T = k_{20} e^{C_k(T-20)} = k_{20} \Theta_k^{T-20} \quad (2)$$

met $k_{20} = 0,23$, $C_k = 0,046$ en $\Theta_k = e^{C_k} = 1,047$.

Dit verband met $C_k = 0,046$ is echter alleen geldig in het temperatuurgebied tussen 15 en 30 °C. (Fair, Geyer en Okun 1968). Beneden 15 °C neemt C_k toe, naarmate de temperatuur lager wordt.

Zo geldt bij 10 °C: $C_k = 0,095$ en $\Theta_k = 1,10$
 en bij 5 °C: $C_k = 0,140$ en $\Theta_k = 1,15$.

De overige waarden van C_k (en Θ_k) tussen 15 en 5 °C kunnen geïnterpoleerd worden, waarna voor elke temperatuur de betreffende k -waarde kan worden berekend.

De uitkomsten zijn samen met de curve volgens formule (1) in afb. 1 weergegeven. Vooral in het interessante gebied beneden 10 °C neemt k sneller af, dan in het model is aangenomen, hetgeen wijst op een grotere temperatuurgevoeligheid van de smaakverwijderingsprocessen. De

hier gevonden temperatuurafhankelijkheid van k kan door de volgende formule benaderd worden:

$$k_T = 0,23 + 0,01 (T-20) \quad (3)$$

Het verloop van het smaakgetal in de Oude Maas gedurende de periode 1967 t/m 1969 (zie afb. 2) laat zien, dat de smaak inderdaad een grotere temperatuurperiodiciteit bezit, dan uit het model voortvloeit. Dit is het geval, ondanks het feit, dat de zomerwaarden van het model nog enigszins geflatteerd zijn door de gehanteerde hoge juli- en augustus temperaturen (resp. 21 en 20 °C). Over de laatste 10 jaar bedroegen deze temperaturen in de Nieuwe Maas te Rotterdam gemiddeld 19,5 respectievelijk 19 °C.

Tussen haakjes zij opgemerkt, dat uit het verloop van de waarnemingen in de Oude Maas een duidelijke trend tot verbetering van het smaakniveau van de rivier tot uiting komt.

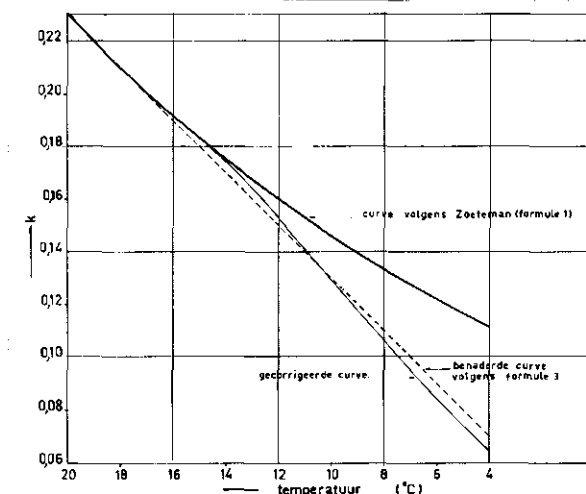
Ook uit de „Haagse” curven blijkt, dat de temperatuur een belangrijker rol speelt, dan in het model wordt verondersteld.

Het afgeleide verband voor de versnellingsfactor f_{ox} zou gecorrigeerd moeten worden. Onder gebruikmaking van de benaderde formule (3) wordt gevonden:

$$(f_{ox})^t = \text{constant} = e^{(k_2-k_1)t} = e^{0,01 (T_2-T_1)t} \quad (4)$$

Hoewel kwantitatieve toetsing van de hier voorgestelde relatie gaarne aan ir. Zoeteman wordt overgelaten, mag verwacht worden, dat zijn conclusie: „In een normaal

Afb. 1 - Temperatuurafhankelijkheid van de snelheidsconstante k .



jaar zijn voor de Rijn en de Maas minimale waarden voor het smaakgetal te verwachten in de periode januari-februari... herzien moet worden, als zijnde niet in overeenstemming met de werkelijkheid.

Ook de conclusie, dat een verhoging van de watertemperatuur in een bekken slechts geringe invloed zal hebben, moet enigszins voorbarig worden geacht. Immers in de periode met de laagste temperaturen en de hoogste smaakgetallen (januari-februari!), is het effect van de temperatuur op de snelheidsconstante k relatief het grootst. Een stijging van de wintertemperatuur in het reservoir van 4 tot 9 °C resulteert volgens het model van ir. Zoeteman in een toename van k van 0,111 tot 0,139 (= 26%). In het gecorrigeerde model leidt dezelfde temperatuurstijging tot bijna een verdubbeling van de snelheidsconstante (van 0,064 tot 0,118).

Dit is in overeenstemming met de ervaring in het Berenplaat spaarbekken. Beneden 8 °C neemt de efficiëntie van de smaakverbetering in het spaarbekken snel af. Het gevolg is, dat een effectieve smaakreductie wordt verkregen in de gehele periode, waarin de gemiddelde temperatuur 8 °C overschrijdt (april t/m november). Dit wordt duidelijk geïllustreerd door het verloop van het smaakgetal in het spaarbekken Berenplaat in de periode 1967 t/m 1969, zoals afgebeeld in afb. 2.

Hoge smaakgetallen en daarmee gepaard gaande problemen voor de zuivering, worden gewoonlijk alleen gevonden in de periode, waarin de temperatuur nauwelijks boven 5 °C komt (december t/m maart).

De grootte van de snelheidsconstante k

Ir. Zoeteman leidt uit de resultaten van de smaakverbetering in het Berenplaat bekken gedurende 1967 een formulering af voor de snelheidsconstante k :

$$k = 0,09 e^{0,046 (T-20)} \quad (5)$$

Opgemerkt moet worden, dat het voor alle verdere modelberekeningen gebruikte cijfermateriaal (één jaar Berenplaatervaring) wel als een erg magere basis beschouwd moet worden voor de berekening van de k -waarde van de smaakafbraak in doorstroombekkens.

Afgezien van de aanvechtbare temperatuurafhankelijkheid van deze k (en daarmee van alle hierop gebaseerde berekeningen), is nog een tweede bemerking op zijn plaats.

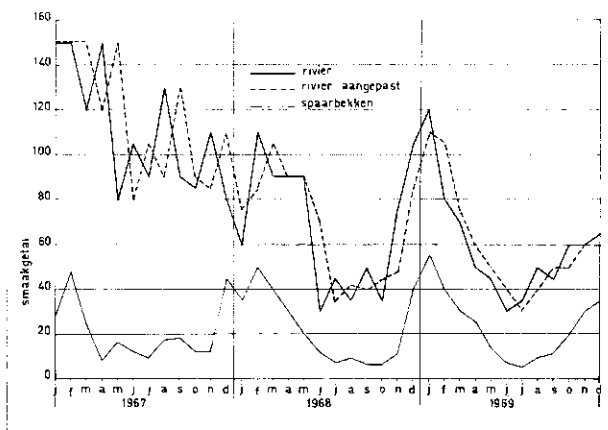
Bij de afleiding m.b.v. de formule

$$R'' = \left(1 + k \frac{t}{n}\right)^n \quad (6)$$

met $t = 30$ dagen en $n = 7$, wordt ervan uitgegaan, dat het Berenplaat bekken als een ideaal verdringsbekken opereert. In de praktijk komt het er echter op neer, dat de effectieve verblijftijd in het reservoir geringer is, dan volgt uit de verhouding

$$\text{van inhoud en doorstroomhoeveelheid } \left(\frac{V}{Q}\right).$$

Hiervoor zijn twee aanwijzingen. De eerste indicatie kan afgeleid worden uit de afsterving van fecale coli-bacteriën (*Escherichia coli*) in het reservoir. In 1967 nam de gemiddelde MPN/ml van *E. coli* af van 19 in de Oude Maas tot 0,2 op het eind van het spaarbekken.



Afb. 2 - Smaakverbetering in het Berenplaat-reservoir.

Door Leeflang en Edelman (1943) is voor de snelheidsconstante k van de coli-afsterving 0,3/dag gevonden (min of meer onafhankelijk van de temperatuur). Invullen in formule (6) levert: $R'' = 330$. In werkelijkheid werd ge-

$$\text{vonden } R'' = \frac{19}{0,2} = 95.$$

Hieruit blijkt, dat de reductie van de MPN in het Berenplaat bekken achterblijft bij de theoretisch te verwachten daling. Als formule (6) voor $R'' = 95$ uitgerekend wordt ($k = 0,3$, $n = 7$), dan resulteert hieruit een $t = 21$ dagen. Hieruit volgt dat de effectieve verblijftijd per compartiment in 1967 slechts circa 3 dagen bedroeg in plaats van

$$\text{de ruim 4 dagen, die uit } \frac{V}{Q} \text{ volgde.}$$

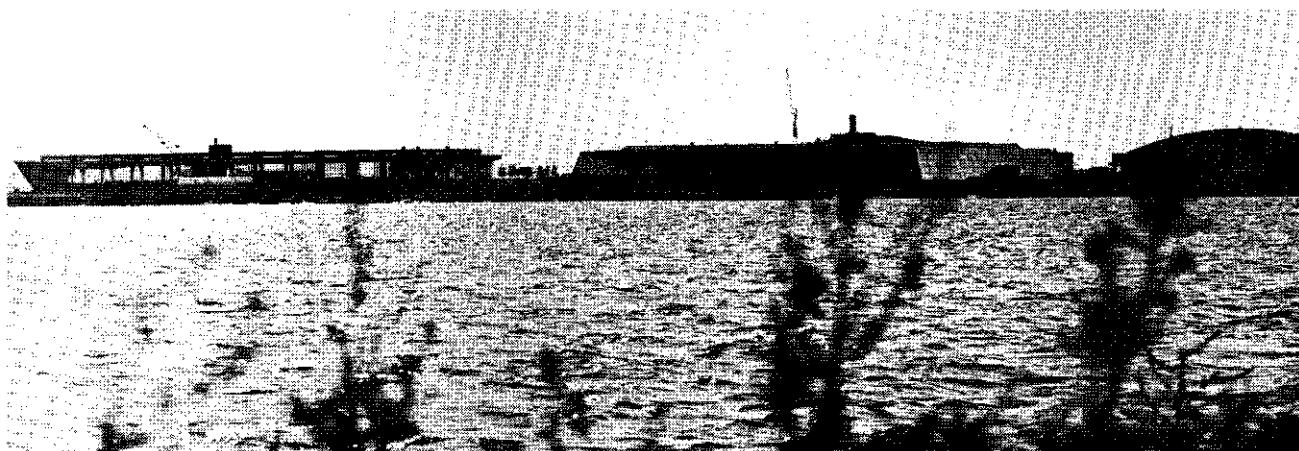
Het „verblijftijdsrendement” bedraagt dus slechts 70%. In navolging van het in de fysisch-chemische techniek gebruikte begrip schotelgetal = aantal theoretische schotels, zou hier gesproken kunnen worden van een „compartimentengetal”.

Het aantal „theoretische compartimenten” van het Berenplaat spaarbekken bedraagt $0,7 \times 7 =$ circa 5, berekend op basis van de afsterving van coli-bacteriën. (Uit deze wijze van formuleren mag echter niet afgeleid worden, dat in formule (6) een $n = 5$ gehanteerd moet worden).

Op zich zelf kan uit het voorgaande nauwelijks een gefundeerde conclusie worden getrokken, gezien de onzekerheid, die in de factor $k = 0,3$ schuilt. Er is echter een tweede aanwijzing, die met een effectieve verblijftijd van circa 21 dagen in 1967 in overeenstemming is. Dit is de vertraging van circa 3 weken, waarmee de gradiënten in de chlorideconcentraties van de Oude Maas bij de uitlaat van het spaarbekken arriveerden.

Er is dus aanleiding om te veronderstellen, dat de op een $t = 30$ dagen gebaseerde snelheidsconstante k aan de lage kant is. Voor het vinden van een exactere waarde van k , lijkt het baseren van de berekening op $t = 21$ dagen aan te bevelen.

Voor doorstroombekkens zal correctie van k op deze wijze waarschijnlijk niet nodig zijn, daar vrijwel elk bekken in de praktijk een min of meer preferente kortsluiting zal vertonen. Als echter de smaakafbraak in een stilstaand voorraadbekken (standbekken) in de beschouwin-



gen wordt opgenomen, dient een exact op de verblijftijd betrokken k -waarde te worden gehanteerd, zodat in dat geval correctie noodzakelijk is.

De in afb. 2 gegeven maandgemiddelde smaakgetallen van rivier en spaarbekken zijn voor 1968 en 1969 niet zonder meer vergelijkbaar. De eind 1967 tot stand gekomen koppeling van het produktiebedrijf Honingerdijk aan het spaarbekken, heeft geleid tot een verkorting van de gemiddelde verblijftijd $\left(\frac{V}{Q}\right)$ tot circa 20 dagen. De

effectieve verblijftijd is hierdoor tot circa 2 weken verminderd, zoals blijkt uit de doorschuiving van de chloride-pieken en -dalen uit het rivierwater.

In afb. 2 is daarom ook een „aangepast” smaakverloop in de rivier getekend, waarbij voor de „maandgemiddelden” van de rivier een verschuiving van de tijdschaal van $\frac{2}{3}$ maand heeft plaatsgevonden, zodat rivier- en spaarbekken direkt vergeleken kunnen worden.

Met deze gegevens zou wellicht een exactere relatie voor k afgeleid kunnen worden. De temperatuurafhankelijkheid zoals voorgesteld in formule (3) is gebaseerd op een $k_{20} = 0,23$. Een andere uitkomst voor k_{20} levert een andere correctiefactor op:

$$k_T = k_{20} + 0,01 (T-20) \cdot \frac{k_{20}}{0,23} \quad (7)$$

Of de biochemische smaak-oxydatie door een éénduidige snelheidsconstante gekarakteriseerd kan worden, is echter een open vraag, zoals in het volgende zal worden aangetoond.

De kinetiek van de smaakafbraak in spaarbekkens

Tot nog toe is steeds verondersteld, dat de smaakafbraak het karakter van een 1e orde proces heeft:

$$\frac{dS}{dt} = k S \quad (8)$$

$$\text{met als oplossing: } S_t = S_0 e^{-kt} \quad (9)$$

zie ook formule (2) in het artikel van ir. Zoeteman.

Zoals uit de theorie van de chemische reactor reeds lang bekend (Levenspiel 1962, Denbigh 1965) en door Huisman en Martijn (1968) aan de hand van de coli-afsterfing geïllustreerd, is bij een dergelijke exponentiële af-

name het verdringingsbekken (procesbekken) in het voordeel t.o.v. een mengbekken. Op grond van de aanname van een eerste orde proces, komt ir. Zoeteman ook tot deze conclusie voor wat betreft de smaakverbetering in spaarbekkens.

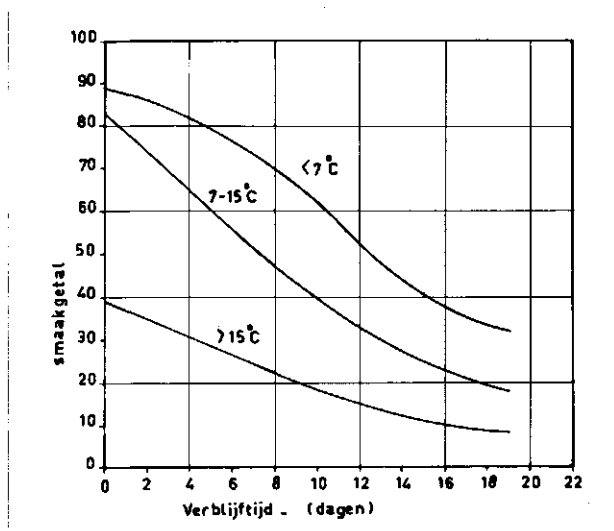
Of de biochemische smaakoxydatie inderdaad een eerste orde kinetiek heeft, is tot nog toe niet onderzocht. Zou het proces volgens een nulde orde reactie verlopen, dan maakt het voor het resultaat niets uit, of men een reservoir als verdringings-, dan wel als mengbekken inricht.

Kennis van het kinetisch verloop van de smaakoxydatie is daarom essentieel, alvorens met enige betrouwbaarheid berekeningen kunnen worden uitgevoerd.

Teneinde over de tijdsafhankelijkheid van de smaakverwijdering informatie te verkrijgen, is door ons in de periode februari 1968-april 1969 hiernaar een onderzoek ingesteld. Naast het ingenomen water, werd het Berenplaatreservoir op drie plaatsen bemonsterd, waar de „leeftijd” van het opgeslagen water resp. circa 7, 13 en 19 dagen bedroeg. Voor elk monsterpunt werden gedurende de onderzoeksperiode 60 smaakgetallen bepaald (frequentie éénmaal per week).

Reeds spoedig bleek, dat het verloop van de smaakafbraak in de winter verschilde van dat bij hogere temperaturen. Analyse van alle resultaten toonde aan, dat

Afb. 3 - Smaakafbraak als functie van de tijd.



classificatie in drie temperatuurgebieden de beste beschrijving opleverde, nl. beneden 7 °C (december t/m maart), tussen 7 en 15 °C (april-mei, oktober-november) en boven 15 °C (juni t/m september). De curven in afb. 3 geven het (gemiddelde) verloop weer van de afbraak van de smaakstoffen in de gekozen temperatuurgebieden.

Duidelijk blijkt, dat de vorm van de curven verschillend is. De zomercurve lijkt aanvankelijk lineair te verlopen (nulde orde karakter). De vertraging in de oxydatiesnelheid tegen het eind van de opslagperiode zou het gevolg kunnen zijn van een moeilijker aantastbaarheid van het dan nog resterende smaakstoffenpakket.

De curve voor het gebied van 7—15 °C lijkt inderdaad een concentratie-afhankelijk karakter te hebben en sluit het beste aan bij beschouwingen die uitgaan van een BOD-analogie.

De wintercurve heeft een geheel verschillende vorm; er is klaarblijkelijk een aanlooperperiode, voordat de smaakafbraak op gang komt. Deze „lag” fase is nog geprononceerder in de „echte” wintermaanden januari en februari, waarin de temperatuur van rivier- en spaarbekkenwater niet boven 4 °C komt.

Dit verschillende gedrag in de onderscheiden temperatuurgebieden kan verklaard, althans aannemelijk gemaakt worden, door de waarnemingen te correleren met het verloop van een bacteriële groeicurve. Een typisch voorbeeld hiervan is gegeven in afb. 4.

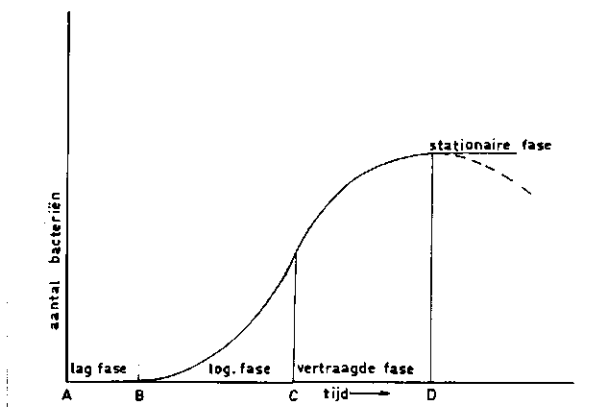
In het algemeen kunnen vier fasen worden onderscheiden, nl. een „lag” fase AB (adaptatie periode), een exponentiële groeifase (BC), een fase van vertraagde groei (CD), uiteindelijk overgaande in een stationaire toestand. (Na het bereiken van dit verzadigingsniveau treedt bij verdere veroudering uiteraard een afstervingsfase in). De vorm van de drie curven kan nu als volgt aannemelijk worden gemaakt. Bij lage temperaturen is geen adequate flora in de rivier aanwezig. Eerst na voltooiing van een lag fase in het reservoir, begint de smaakoxydatie pas goed, die dan een exponentieel karakter heeft.

In het intermediaire temperatuurgebied schijnt de lag fase reeds voltooid te zijn, als het water wordt ingenomen. Het smaakniveau in de rivier is nog bijna even hoog als in de koude periode. Hieruit kan afgeleid worden, dat de exponentiële groei in het reservoir zelf begint, resulterend in een vrij snelle (concentratie-afhankelijke) afbraak.

Het aanvankelijk lineaire karakter van de smaakoxydatie in de zomermaanden kan toegeschreven worden aan een in de stationaire fase verkerende bacteriepopulatie. Hiermee in overeenstemming is het feit, dat het smaakgetal in de rivier reeds een grote reductie heeft ondergaan, die dan tijdens exponentiële groei in de rivier moet hebben plaatsgevonden.

Uit het voorgaande zou afgeleid kunnen worden, dat de kinetiek van de smaakoxydatie in een bekken bepaald wordt door de fysiologische toestand, waarin de bacteriepopulatie in de rivier zich bevindt. Het hier gepresenteerde cijfermateriaal laat echter nauwelijks meer dan veronderstellingen toe. Hoe dit ook zij, een exacte relatie voor de snelheidsconstante k is uit deze drie curven niet af te leiden, daar zij kinetisch niet homogeen zijn. Bij modelberekeningen zal aan dit facet meer aandacht geschonken moeten worden.

Er is echter nog wel een kwalitatieve conclusie mogelijk.



Afb. 4 - Bacteriële groeicurve.

Gedurende de wintermaanden zou terugmengen van „grijpt” water het nieuwe water „enten” met actief groeiende bacteriën, waardoor een langdurige lag fase vermeden zou kunnen worden. Deze menging van oud en nieuw water zou een snellere initiële reductie van het smaakgetal kunnen bewerkstelligen. Inrichting als mengbekken zou in dit geval zelfs tot een beter resultaat kunnen leiden. In perioden met hogere temperaturen zou dan genoeg moeten worden genomen met een wat geringer effect.

De zuivering na het reservoir zal echter aangepast moeten zijn aan de maximaal te verwachten smaakgetallen. Daar de hoogste smaakgetallen in de winter verwacht moeten worden, is een vergroting van de efficiëntie van de smaakverwijdering juist in de winter van groot belang, daar hierdoor nivellering van de hoge winterpieken bereikt kan worden. Vooral bij korte verblijftijden (bijv. na interen van de voorraad in een droge zomer) heeft inrichting als een verdringingsbekken niet noodzakelijkerwijs altijd het beste resultaat te leveren. Het spreekt overigens vanzelf dat bij inrichting als mengbekken rechtstreekse kortsluiting door preferente stromingen voorkomen dient te worden.

Wij zijn er ons van bewust, dat dit commentaar misschien meer vragen oproept dan beantwoordt. Het probleem van de smaak is waarlijk niet het geringste, waarmee de toekomstige bekkenbeheerders geconfronteerd zullen worden. Modelbeschouwingen kunnen een belangrijk hulpmiddel zijn bij de evaluatie van dit probleem. Nadere studie van de in het model in te voeren basisgegevens is een eerste vereiste. Het is de verdienste van ir. Zoeteman, een model te hebben gecreëerd, waarin de richting gewezen wordt, waarin dit verdere onderzoek moet gaan.

Literatuur

1. Fair, G. M., Geyer, J. C. and Okun, D. A. (1968), *Water and Wastewater Engineering*, Volume II, p. 33-15, Wiley and Sons, New York.
2. Leeflang, K. W. H. en Edelman, J. H. (1943), *De Bacteriologische Werking van Doorstromingsbassins*, *Water*, 27, p. 77.
3. Levenspiel, O. (1962), *Chemical Reaction Engineering*, Wiley and Sons, New York.
4. Denbigh, K. (1965), *Chemical Reactor Theory*, Cambridge University Press, London.
5. Huisman, L. en Martijn, Th. G. (1968), *Kwaliteitsverbetering in Doorstroombekkens*, Grondslag Basisplannen 3, *H₂O*, 1, p. 64.