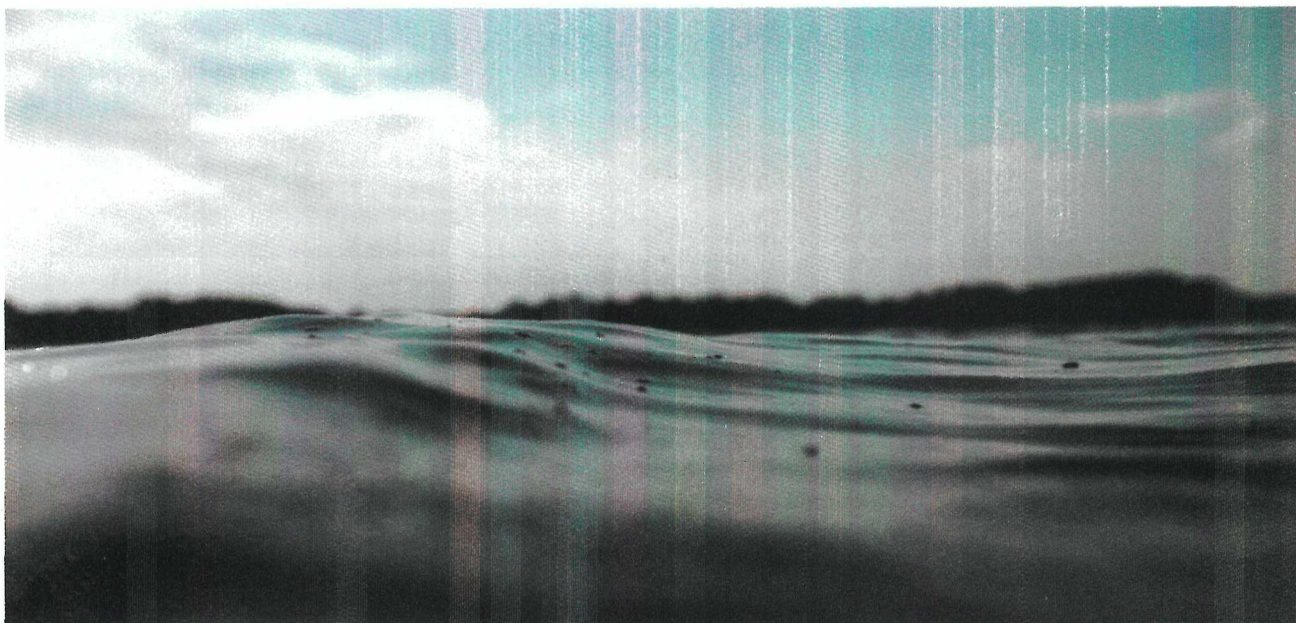


iStockphoto



AUTEURS



Cheryl Bertelkamp
(KWR Watercycle
Institute)



Jan Peter van
der Hoek
(Waternet, TU Delft)



Frank Schoonenberg
Kegel (Vitens)



Harrie Timmer
(Oasen)



Arne Verliefde
(Universiteit Gent)

HOE VOORSPELBAAR IS DE ZUIVERING VIA OEVERFILTRATIE?

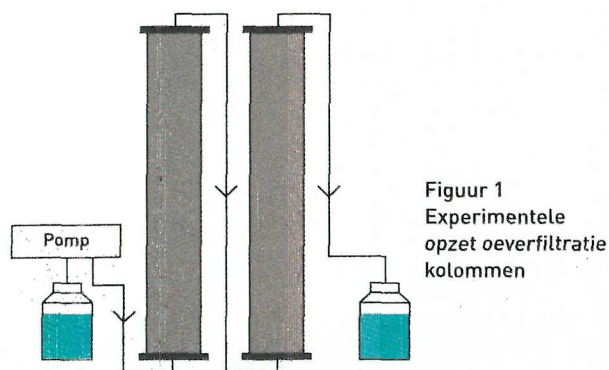
In 2015 werd Nederland opgeschrikt door *pyrazool* en *dimethoaat* in het oppervlaktewater. Een deel van het Nederlandse drinkwater wordt gemaakt uit oppervlaktewater, met oeverfiltratie als eerste stap. Daarom is het belangrijk na te gaan in hoeverre organische microverontreinigingen door oeverfiltratie worden verwijderd.

In Nederland wordt ongeveer 6 procent (= 68 miljoen kubieke meter) van het drinkwater geproduceerd uit oeverfiltraat. Dat is oppervlaktewater dat via een bodempassage een natuurlijke zuivering ondergaat.

Van oudsher wordt oeverfiltratie gebruikt vanwege de goede verwijdering van pathogenen, bacteriën, en protozoa. Recent onderzoek toont aan dat oeverfiltratie ook effectief een groot aantal organische microverontreinigingen (pesticiden, medicijnen, industriële afvalproducten, voedsel/drank additieven) kan verwijderen.

Er zijn echter ook stoffen die niet verwijderd worden tijdens bodempassage. Tot nu toe is nog onbekend waar dit aan ligt. Als een onbekende stof wordt aangetroffen in de rivier, ten gevolge van bijvoorbeeld een lozing, en er geen studies zijn gedaan naar het gedrag tijdens bodempassage, is het voor drinkwaterbedrijven lastig te voorspellen in welke mate oeverfiltratie deze stof zal verwijderen.

Dat lozingsincidenten voorkomen, is in de voorbije maanden wel duidelijk geworden.



Figuur 1
Experimentele
opzet ozeofiltratie
kolommen

In de zomer van 2015 was er de berichtgeving over pyrazool en later haalde de aanwezigheid van dime-thoat in de Afgedamde Maas nog het nieuws. Het is praktisch en financieel niet mogelijk om voor elke organische microverontreiniging afzonderlijk in een laboratoriumopstelling te onderzoeken hoe deze stof zich gedraagt tijdens bodempassage (of andere waterzuiveringsprocessen).

Voorspellende modellen (QSARs) kunnen hierbij misschien helpen. Hierbij wordt op basis van stof-eigenschappen (bijvoorbeeld functionele groepen) voorspeld of een stof wordt verwijderd tijdens ozeofiltratie. Zo'n model moet ook inzicht bieden in de onderliggende verwijderingsmechanismen van deze stoffen tijdens bodempassage.

Organische microverontreinigingen kunnen op verschillende manieren worden verwijderd tijdens ozeofiltratie, namelijk via sorptie, biodegradatie, vervluchtiging, door opname van planten, en door licht. Uit verschillende studies is echter gebleken dat biodegradatie (het afbreken van een stof door middel van bacteriën) het belangrijkste verwijderingsmechanisme is voor deze stoffen in de bodem. Daarom is het in deze studie ontwikkelde voorspellende model hierop toegespitst.

Experimentele opzet

De TU Delft heeft in samenwerking met de Universiteit Gent en de drinkwaterbedrijven Vitens en Oasen, een kolomopstelling (zie figuur 1) gebouwd die het ozeofiltratie-proces onder oxische (zuurstofrijke) condities kan simuleren. Twee transparante PVC-kolommen (met een lengte van 1 meter en een doorsnede van 36 millimeter) werden gevuld met bodem-materiaal van ozeofiltratielocatie Engelse Werk in Zwolle (Vitens) en gevoed met water uit de IJssel. Het debiet door de kolommen was 0,5 liter per dag,

wat overeenkomt met een stroomsnelheid van ongeveer 0,5 meter per dag.

Aan dit water werd een mengsel van organische microverontreinigingen gedoseerd (31 in totaal, elk in een concentratie van 500 nanogram per liter).

De opstelling stond in een klimaatkamer (12 graden Celsius, representatief voor de temperatuur van het grondwater) in het donker om eventuele afbraak door fotolyse van organische microverontreinigingen uit te sluiten.

Voor elke organische microverontreiniging werd de biodegradatiesnelheid bepaald. Daarnaast werd voor elke stof het type functionele groepen aanwezig in de molecuulstructuur geïdentificeerd. Vervolgens werd geprobeerd deze twee gegevens met elkaar in verband te brengen.

Resultaten

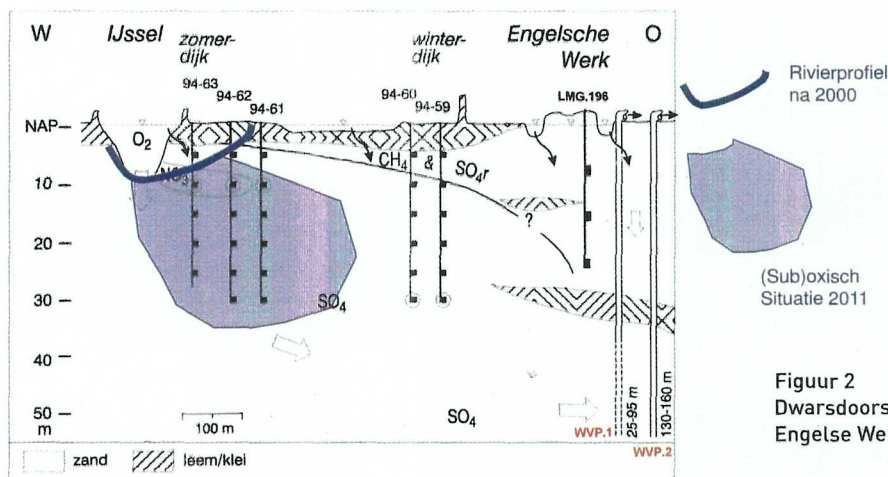
Op basis van de verkregen data werd voor 31 organische microverontreinigingen de biodegradatiesnelheid gerelateerd aan de moleculaire structuur. Dit leverde een wiskundig model op dat voor bijvoorbeeld bisphenol A, MCPP en sotalol een halfwaardetijd van respectievelijk 0,4, 0,3 en 0,4 dagen berekende. Deze drie stoffen werden ook verwijderd in het veld tot onder de detectielimiet. Voor diuron en 1,4-dioxaan voorspelde het model geen omzetting, wat ook klopte met de praktijk.

Het model laat zien dat de aanwezigheid van carbonzuren, hydroxylgroepen, en carbonylgroepen de biodegradatiesnelheid verhoogt, terwijl de aanwezigheid van (alifatische) ethers, halogenen, ringstructuren en methylgroepen de biodegradatiesnelheid juist verlaagt.

Het model werd getest met een dataset van 23 organische microverontreinigingen, gemeten bij ozeofiltratiewinning Engelse Werk. Omdat de verwijdering in het veld een combinatie is van verschillende verwijderingsmechanismen (zoals sorptie, biodegradatie, vervluchtiging en verdunning met grondwater), is het zeer lastig om exacte snelheden van biodegradatie te bepalen in veldstudies. De verwijdering in het veld is daarom alleen indicatief te karakteriseren, als biodegradeerbaar of persistent (niet biodegradeerbaar).

Zuivering via
ozeofiltratie:
voorspelbaar?

20



Figuur 2
Dwarsdoorsnede oeverfiltratiewinning
Engelse Werk

Het model blijkt de biodegradeerbaarheid van 70 procent van de organische microverontreinigingen die geanalyseerd zijn in het veld goed te voorspellen. Het model voorspelde persistent gedrag van de glymen (diglyme, triglyme, tetraglyme), terwijl deze toch deels verwijderd bleken te worden. Een eerdere studie concludeerde ook persistent gedrag voor glymen, wat zou kunnen betekenen dat de gemeten verwijdering in het veld wellicht incorrect is. Wanneer de glymen worden uitgesloten, kan het model 80 procent van organische microverontreinigingen goed voorspellen.

Hoewel het ontwikkelde model dus in staat is de biodegradeerbaarheid van een groot aantal stoffen te voorspellen onder oxische condities, zijn er nog mogelijkheden voor optimalisatie voor bijvoorbeeld stoffen die gekenmerkt worden door amide- en amine-groepen. Stoffen met deze groepen (bentazon, 1H-benzotriazool, carbamazepine en amidotrizoïne-zuur) leken zich persistent te gedragen in het veld, terwijl het model voorspelde dat ze biodegradeerbaar zouden zijn.

Diverse studies hebben aangetoond dat de aanwezigheid van amide- en aminegroepen resulteert in een lagere biodegradatiesnelheid. Dit demonstreert meteen ook de beperkingen van het model, want hierin werd geen relatie gelegd tussen de aanwezigheid van deze groepen en de biodegradatiesnelheid. Blijkbaar zijn nog meer data nodig om een betrouwbaar model te krijgen, maar helaas zijn er geen biodegradatiesnelheden (representatief voor het oeverfiltratieproces) beschikbaar voor veel stoffen.

Verder zal aanvullend onderzoek moeten aantonen in hoeverre modellen voor diverse rivieren en diver-

se locaties verschillen. Tevens zijn modellen nodig voor meer gereduceerde condities (anoxisch tot diep-anoxisch).

Door al deze modellen te combineren kan de verwijdering van organische microverontreinigingen voor een complete oeverfiltratiewinning worden voorspeld.

Praktische toepassing

Het ontwikkelde model kan door drinkwaterbedrijven gebruikt worden als eerste indicatie of een organische microverontreiniging tijdens bodempassage wordt afgebroken. Ter illustratie twee voorbeelden: pyrazool en dimethoaat.

Pyrazool werd in de zomer van 2015 aangetroffen in de Maas als resultaat van een ongecontroleerde lozing op het industrieterrein van Chemelot. De afbraak van pyrazool is niet eerder onderzocht. Ons model voorspelt een halfwaardetijd van 0,3 dagen. Om de concentratie te verlagen tot minder dan

Het in dit artikel beschreven onderzoek is onderdeel van het project *Emerging Substances Towards an Absolute Barrier (ESTAB)*, dat wordt gesubsidieerd door het InnoWater-programma van het Nederlandse ministerie van Economische Zaken en van het project *Oeverfiltratie en de verwijdering van organische microverontreinigingen (RBF-OMP)*, dat wordt gesubsidieerd door het Topsector Water TKI Watertechnologie-programma van hetzelfde ministerie. Projectpartners betrokken bij ESTAB waren Berlin Wasserbetriebe, De Watergroep, EPAS, KWR Watercycle Research Institute, KompetenzZentrum Wasser Berlin, Oasen, Pentair, Veolia Water Solutions en Vitens. Projectpartners betrokken bij RBF-OMP waren de drinkwaterbedrijven Oasen en Vitens.

1 procent van de aanvankelijke concentratie, zijn dan 2,1 dagen nodig. Dit betekent dat deze stof in zekere mate zou moeten biodegraderen tijdens oxische bodempassage.

Pyrazool bevat wel amine-groepen, waardoor de voorspelling minder betrouwbaar kan zijn. Full-scale data van Oasen laten echter zien dat pyrazool inderdaad verwijderd wordt tot minder dan 1 microgram per liter.

Voor dimethoaat voorspelt het model een halfwaardetijd van 1,8 dagen. Als een verwijdering van meer dan 99 procent gewenst is, zal dit een oxische bodempassage van 12,6 dagen vereisen. Door de lage biodegradatiesnelheid is deze voorspelling mogelijk minder nauwkeurig. Men kan dus niet volledig op het model vertrouwen. Uit eerder onderzoek is echter al gebleken dat in biologisch actieve zandfilters een verwijdering van 70 tot 80 procent wordt behaald, afhankelijk van de contacttijd (8 tot 16 minuten).

Hoe is de werkelijkheid bij een oeverfiltratiewinning? De verblijftijd van het oppervlaktewater in de oxische zone is afhankelijk van lokale geohydrologische condities en kan variëren van een paar uur tot enkele dagen. De verwachting is daarom dat pyrazool in zekere mate door de oeverfiltratie verwijderd zal worden. Dimethoaat kan problematischer zijn omdat de verblijftijd van het water in de oxische zone in de regel korter is dan 12,6 dagen.

Conclusie

Het in het kader van dit onderzoek ontwikkelde model geeft drinkwaterbedrijven een eerste indicatie van de biodegradeerbaarheid tijdens oeverfiltratie van een onbekende stof. Daarmee is het model een waardevolle toevoeging aan de gereedschapskist van de Nederlandse waterleidingsector en brengt het de drinkwaterbedrijven een stap dichterbij de oplossing hoe om te gaan met organische microverontreinigingen in het oppervlaktewater.

Toekomstig onderzoek zal het model moeten optimaliseren en het vertalen naar andere biologische processen (zoals duinpassage, langzame zandfilters, biologisch actief kool et cetera).

Cheryl Bertelkamp
(KWR Watercycle Institute)

Jan Peter van der Hoek
(Waternet, TU Delft)

Frank Schoonenberg Kegel
(Vitens)

Harrie Timmer
(Oasen)

Arne Verliefde
(Universiteit Gent)

SAMENVATTING

Een deel van het Nederlandse drinkwater wordt geproduceerd uit oeverfiltraat. Dat is oppervlaktewater dat via een bodempassage een natuurlijke zuivering ondergaat. De vraag is in hoeverre oeverfiltratie organische microverontreinigingen kan verwijderen.

In deze studie is hiervoor een voorspellend model ontwikkeld op basis van functionele groepen in de molecuulstructuur van deze stoffen. Voor dit model zijn experimentele biodegradatiesnelheden van deze stoffen nodig, die werden verkregen uit een laboratoriumschaal kolomstudie die een oeverfiltratiewinning simuleerde. Het model is vervolgens gevalideerd met velddata van dezelfde oeverfiltratiewinning en bleek in staat de biodegradeerbaarheid van minstens 70 procent van de organische microverontreinigingen goed te kunnen voorspellen.

Het model was minder betrouwbaar voor stoffen waarvan de voorspelde biodegradatiesnelheid zeer laag was en voor stoffen die amide- of amine-groepen bevatten.

De bredere praktische toepasbaarheid van het model werd onderzocht met behulp van pyrazool en dimethoaat, die door hun aanwezigheid in rivierwater de afgelopen tijd een innamestop van de oppervlaktewater drinkwaterbedrijven veroorzaakten. Het model kon de verwijdering van beide stoffen correct voorspellen.

Zuivering via
oeverfiltratie:
voorspelbaar?