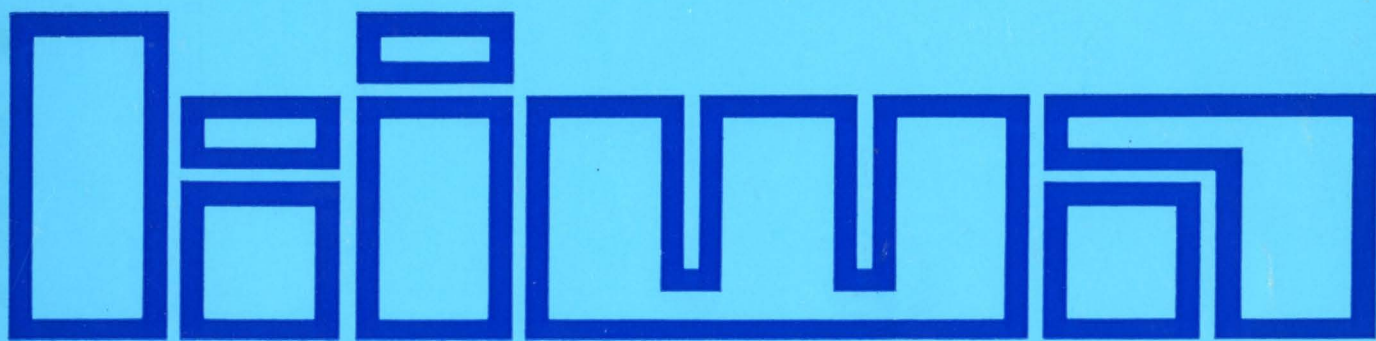


mededeling
nr. 84

nitraat en
drinkwater-
voorziening



keurings
instituut
voor
waterleiding
artikelen
kiwa n.v.

Mededeling 84

NITRAAT EN DRINKWATERVOORZIENING

ir. C.G.E.M. van Beek
dr.ir. D. van der Kooij
dr. P.C. Noordam
ir. J.C. Schippers

Nieuwegein, november 1984

<u>INHOUD</u>	<u>Blz.</u>
SAMENVATTING	5
VERANTWOORDING	8
1 INLEIDING	9
2 NITRAAT IN HET ONTTROKKEN GRONDWATER (C.G.E.M. van Beek)	13
2.1 Inleiding	13
2.2 Herkomst van nitraat	14
2.3 Denitrificatie	20
2.4 Kwetsbaarheid van waterwingebieden	21
2.5 Huidige situatie	23
2.6 Toekomstige situatie	29
2.7 Evaluatie	32
2.8 Geraadpleegde literatuur	35
3 GEZONDHEIDSASPECTEN VAN NITRAAT (P.C. Noordam)	40
3.1 Inleiding	40
3.2 Aanwezigheid in voedingsmiddelen en drinkwater	40
3.2.1 Nitraat	40
3.2.2 Nitriet	42
3.2.3 N-nitrosoverbindingen	43
3.3 Belasting van de mens	43
3.3.1 Nitraat	43
3.3.2 Nitriet	45
3.3.3 N-nitrosoverbindingen	46
3.4 Metabolisme	46
3.4.1 Transportroutes in het lichaam	46
3.4.2 Omzetting nitraat in nitriet	48
3.4.3 Vorming N-nitrosoverbindingen	49
3.5 Toxische effecten	53

	<u>Blz.</u>
3.5.1 Methemoglobinemie	53
3.5.2 Overige toxische effecten	55
3.5.3 Rol bij het ontstaan van kanker	56
3.6 Normstelling	62
3.6.1 Acceptable Daily Intake	62
3.6.2 Gehalten in voedingsmiddelen	63
3.6.3 Drinkwater	64
3.6.4 Drinkwater bestemd voor dierlijke consumptie	66
3.7 Samenvatting en conclusies	67
3.8 Literatuur	68
4 DENITRIFICATIE DOOR BACTERIEN (D. van der Kooij)	74
4.1 Inleiding	74
4.1.1 Algemeen	74
4.1.2 Denitrificatie en denitrificerende bacteriën	74
4.1.3 Denitrificatie in bodem en water	76
4.2 De reductie van nitraat tot stikstofgas	78
4.2.1 Enzymen en tussenprodukten	78
4.2.2 De invloed van de nitraatconcentratie op de nitrificatiesnelheid	81
4.3 Energie- en koolstofbronnen voor denitrificerende bacteriën	83
4.3.1 Algemeen	83
4.3.2 Vorming van biomassa bij denitrificatie	84
4.4 Enkele microbiologische aspecten van de nitraatverwijdering met denitrificerende bacteriën	90
4.4.1 Algemeen	90
4.4.2 Denitrificatiesnelheid	90
4.4.3 Fosfaatbehoefte	93
4.4.4 Slibproductie	93
4.4.5 Ondergrondse nitraatverwijdering	94

	<u>Blz.</u>
4.5 Conclusies en aanbevelingen	95
4.6 Literatuur	97
5 PREVENTIEVE EN ANDERE, NIET ZUIVERINGS- TECHNISCHE, MAATREGELEN (C.G.E.M. van Beek)	101
5.1 Inleiding	101
5.2 Maatregelen te nemen door de overheid	101
5.3 Maatregelen te nemen door de waterlei- dingbedrijven	102
5.4 Maatregelen te nemen door de landbouw	103
5.5 Evaluatie	105
5.6 Geraadpleegde literatuur	105
6 BEHANDELING (J.C. Schippers)	107
6.1 Inleiding	107
6.2 Ionenwisseling	109
6.2.1 Inleiding	109
6.2.2 Principe	109
6.2.3 Verandering waterkwaliteit	111
6.2.4 Lozing regenerant	112
6.2.5 Nabehandeling	113
6.3 Hyperfiltratie	114
6.3.1 Inleiding	114
6.3.2 Principe	114
6.3.3 Verandering waterkwaliteit	116
6.3.4 Lozing brijn	116
6.3.5 Nabehandeling	117
6.4 Biologische denitrificatie	118
6.4.1 Principe	118
6.4.2 Systemen	119
6.4.3 Verandering waterkwaliteit	124
6.4.4 Slib en spoelwater	127
6.5 Kosten	127
6.6 Vergelijking systemen	130

	<u>Blz.</u>
6.7 Conclusies en aanbevelingen	133
6.8 Literatuur	135
7 ONDERGRONDSE NITRAATVERWIJDERING (C.G.E.M. van Beek)	138
7.1 Inleiding	138
7.2 Volledige behandeling	139
7.3 Nabehandeling	141
7.4 Evaluatie	142
7.5 Geraadpleegde literatuur	142

SAMENVATTING

In deze mededeling wordt de huidige informatie over de relatie nitraat en drinkwatervoorziening samengevat. Op grond hiervan kan worden nagegaan of verder onderzoek noodzakelijk is, en indien dit het geval is op welke wijze dit zou moeten worden uitgevoerd.

De maximaal toelaatbare concentratie (MTC) voor nitraat in drinkwater is 1 juli 1984 verlaagd van 100 naar 50 mg/l NO_3^- . Daar anderzijds de concentratie van nitraat in grondwater, grondstof voor tweederde van het drinkwater, stijgt, vormt nitraat in Nederland, en ook daarbuiten, in toenemende mate een probleem voor de drinkwatervoorziening.

Het in deze mededeling beschreven onderzoek naar de omvang van het nitraatprobleem is onder meer gebaseerd op de VEWIN Statistiek van 1982. In dat jaar werd op geen van de winningen de nitraatnorm in het onttrokken grondwater overschreden. Wel was dit op meerdere winningen het geval met één of meer putten. Het EG-richtniveau voor de nitraatconcentratie (25 mg/l) werd op acht winningen overschreden. Inmiddels is op twee winningen de MTC nagenoeg bereikt. Op grond van een oriënterend onderzoek mag verwacht worden dat een kwart van de winningen van de Nederlandse waterleidingbedrijven in de toekomst direct (dat wil zeggen door nitraat zelf) dan wel indirect (dat wil zeggen door de reactieproducten ten gevolge van het optreden van denitrificatie in de bodem) met nitraatproblemen zal worden geconfronteerd. *Om een goed inzicht in de omvang en de aard van het probleem te verkrijgen wordt aanbevolen intensief onderzoek uit te voeren naar de bronnen van nitraatverontreiniging rond de winningen van de Nederlandse waterleiding-*

bedrijven en naar de processen die optreden tijdens de stroming van het grondwater naar deze winningen.

De Wereld Gezondheids Organisatie (WHO) heeft voor nitraat een ADI ("Acceptable Daily Intake" = aanvaardbare dagelijkse inname) vastgesteld van 220 mg. De inname van nitraat via drinkwater bedraagt in Nederland veelal minder dan 10 % van de ADI, maar kan voor sommige pompstations oplopen tot 40 %. Nitraat op zich is voor de mens weinig toxisch. Uit nitraat kunnen in het lichaam stoffen gevormd worden die wel een toxische werking hebben zoals nitriet en N-nitrosoverbindingen. Een MTC van 50 mg/l nitraat wordt als voldoende veilig ervaren.

Microbiologische processen spelen een belangrijke rol in de stikstofkringloop en beïnvloeden het nitraatgehalte van bodem en water. Een groot aantal bacteriesoorten kan onder natuurlijke omstandigheden in afwezigheid van zuurstof en in aanwezigheid van organisch materiaal of bepaalde anorganische verbindingen (zwavel, sulfide) nitraat omzetten in stikstofgas. Bij de bereiding van drinkwater uit nitraathoudend grondwater kunnen microbiologische denitrificatieprocessen worden benut voor de nitraatverwijdering. De aard van de organische of anorganische verbinding die hierbij voor de voeding van de denitrificerende bacteriën aan het water wordt toegevoegd bepaalt in sterke mate welke microorganismen een rol spelen en is tevens van invloed op de hoeveelheid biomassa die wordt gevormd.

De nitraatconcentratie in drinkwater kan op ver-

schillende manieren worden verlaagd. De meest doeltreffende manier is het ingrijpen aan de bron. Met het oog daarop dient de overheid maatregelen te treffen ter bestrijding van de belasting van het grondwater met nitraat.

Voor de verwijdering van nitraat uit het onttrokken grondwater zijn in principe verschillende technieken beschikbaar, namelijk ionenwisseling, hyperfiltratie en biologische denitrificatie. Ionenwisseling en hyperfiltratie zijn beide operationeel. Een belangrijk probleem bij deze processen is de afvoer van het afvalprodukt, regenerant respectievelijk brijn. Bovendien zijn de kosten relatief hoog, circa f 0,50/m³ exclusief afvoer van afvalprodukt.

Met biologische nitraatverwijdering is tot nu toe in de praktijk enige ervaring opgedaan. *Gelet op de stand van kennis en ervaring verdient het aanbeveling het onderzoek naar de verwijdering van nitraat uit grondwater te richten op biologische denitrificatie op praktijkschaal. Tevens verdient het aanbeveling aandacht te besteden aan de mogelijkheden nitraat te verwijderen met behulp van het biologisch kalk-zwavelproces.*

Ook ondergrondse behandeling kan wellicht zowel voor de denitrificatie als voor de nabehandeling na bovengrondse denitrificatie worden overwogen. Voor zover bekend wordt ondergrondse behandeling nog niet toegepast. *Om inzicht in de mogelijkheden van deze methode te verkrijgen verdient het aanbeveling nader onderzoek uit te voeren.*

VERANTWOORDING

Deze mededeling is opgesteld in het kader van het
speurwerkprogramma van de VEWIN dat aan het KIWA is
opgedragen. De hoofdstukken van de mededeling zijn
opgesteld door medewerkers van het KIWA en zijn
binnen de ad hoc Werkgroep Nitraat getoetst aan de
ervaringen en inzichten binnen de waterleidingbe-
drijven. De onderscheiden hoofdstukken vormen een
afgerond geheel en zijn daardoor op zich leesbaar.

De samenstelling van de Werkgroep is als volgt:

dr. F.G. Mulder (N.V. Waterleidingmaatschappij
Oostelijk Gelderland) voorzitter;

ir. C.G.E.M. van Beek (KIWA) secretaris;

ir. J. van den Berg (N.V. Waterleiding Maatschappij
"Overijssel");

ing. H.M. Delahaij (N.V. Waterleiding Maatschappij
Limburg);

drs. L.A.C. Feij (Stichting Waterleidinglaborato-
rium Zuid);

dr.ir. D. van der Kooij (KIWA);

dr.ir. J.W. van Lieshout (Stichting Waterlaborato-
rium Oost);

dr. P.C. Noordam (KIWA);

ir. J. van Puffelen (Duinwaterleiding van
's-Gravenhage);

ir. J.C. Schippers (KIWA); en

ir. H. Vaessen (N.V. Waterleiding Maatschappij
Gelderland).

INLEIDING

Het Waterleidingbesluit van 1960 schreef een maximale nitraatconcentratie in het afgeleverde drinkwater van 100 mg/l voor. In EG-richtlijn 80/778/EEG (1980) wordt de maximaal toelaatbare concentratie van nitraat in het drinkwater verlaagd tot 50 mg/l. Deze richtlijn is overgenomen in het Waterleidingbesluit van 1 juli 1984. In de concept Aanbevelingen van de VEWIN wordt een richtniveau van 25 mg/l aanbevolen, zoals ook al het geval was in de EG-richtlijn. Hieruit blijkt een neerwaartse trend in de maximale nitraatconcentratie in drinkwater. Van de andere kant stijgt op meerdere winningen de nitraatconcentratie van het onttrokken grondwater. Momenteel bevat in Nederland het onttrokken grondwater op geen van de door de waterleidingbedrijven geëxploiteerde winningen meer dan 50 mg/l nitraat. Wel bevat op een aantal winningen het onttrokken water van één of meerdere putten ruimschoots meer dan 50 mg/l. Het is evenwel duidelijk dat binnen afzienbare tijd waarschijnlijk wel problemen zullen ontstaan (zie ook STOM, 1983).

Uitgaande van de vermoedelijke aanwezigheid van hoge nitraatconcentraties in het ondiepe grondwater binnen het intrekgebied van een winning en de lange toestroomtijden van het onttrokken grondwater in beschouwing nemend, dienen de waterleidingbedrijven rekening te houden met een verdere stijging van de nitraatconcentratie. Reeds nu zal men zich moeten beraden over de te nemen maatregelen. In deze mededeling zal de huidige situatie met betrekking tot nitraat worden geïnterpreteerd en geëvalueerd. Dit omvat a. het aangeven van het aantal grondwaterwinningen (inclusief duininfiltratiewinningen) waar het onttrokken grondwater al een hoge nitraatcon-

concentratie bevat of in de toekomst verwacht kan worden; b. het aangeven van de mogelijkheden tot verwijdering van nitraat uit het onttrokken grondwater, inclusief een schatting van de kosten en c. het aangeven van andere mogelijkheden om te voldoen aan de nitraatnorm in drinkwater. Op basis van deze evaluatie van beschikbare informatie zullen voorstellen voor verder onderzoek worden geformuleerd. Tevens zal op de toxicologische achtergrond van de nitraatnorm voor drinkwater worden ingegaan. Ook de denitrificatie door bacteriën zal aan de orde komen.

Ook in het buitenland neemt de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater toe. In de Bondsrepubliek Duitsland wordt 6,6 % van de bevolking voorzien met drinkwater dat meer dan 50 mg/l nitraat bevat (Lahl et al, 1983). In de deelstaat Noordrijn-Westfalen overschrijdt op 8 % van de pompstations de nitraatconcentratie deze norm (Obermann, 1982). In Frankrijk overschrijdt op 3 % van de pompstations het afgeleverde water de nitraatconcentratie de norm van 50 mg/l, hiermee wordt ruim 3 % van de bevolking voorzien (Delavalle, 1983).

Ook buiten Nederland worden de gevolgen van de verontreiniging van grondwater door nitraat op de openbare drinkwatervoorziening geëvalueerd, bijvoorbeeld in Engeland (Wilkinson and Greene, 1982) in Frankrijk (Landreau, 1983) en in de Bondsrepubliek Duitsland (Rohmann, 1982) en ook in internationaal verband (WHO, 1984).

Geraadpleegde literatuur

Delavalle, M. (1983): Prevention de l'enrichissement des eaux souterraines en nitrates d'origine agricole, Proc. Groundwater in water resources plan

ning, Koblenz, 28 augustus-3 september 1983, vol. II, 1005-1014.

EG (1980): Richtlijn van de Raad van 15 juli 1980 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water, 80/778/EEG, Publicatieblad Europese Gemeenschappen, 23 (L 229) II-29.

Lahl, U., B. Zeschmar, B. Gabel, R. Kozicki, A. Podbielski, B. Stachel und S. Struss (1983): Groundwater pollution by nitrate, Proc. Groundwater in water resources planning, Koblenz, 28 augustus-3 september 1984, vol. II, 1159-1170.

Landreau, A. (1983): Les nitrates dans les eaux souterraines, Eau, ind. nuisances 71, 45-51.

Obermann, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung, Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jb. 42, 217 p. Vereinigung Deutscher Gewässerschutz e.V., Bonn.

Rohman, U. (1982): Nitratprobleme in der Trinkwasserversorgung, Herkunft, Bedeutung, Lösungsmöglichkeiten, Arbeitstagung 13 okt 1982, Trier, LGW Rheinland-Pfalz e.V.

STOM (Studiegroep Toekomstverkenning Oligotrofe Milieus) (1983): Lange termijn ontwikkelingen van voedselarme milieus en grondwater van de pleistocene zandgronden, een verkenning van de periode 1900-2025, Rijksuniversiteit Utrecht, 289 p.

Waterleidingbesluit (1984): Wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb. 1960, 345).

Waterleidingbesluit (1960).

WHO (1984), Regional office for Europe, Summary report of the Working Group on Health Hazards from Nitrates in Drinking Water, Copenhagen, 5-9 March 1984.

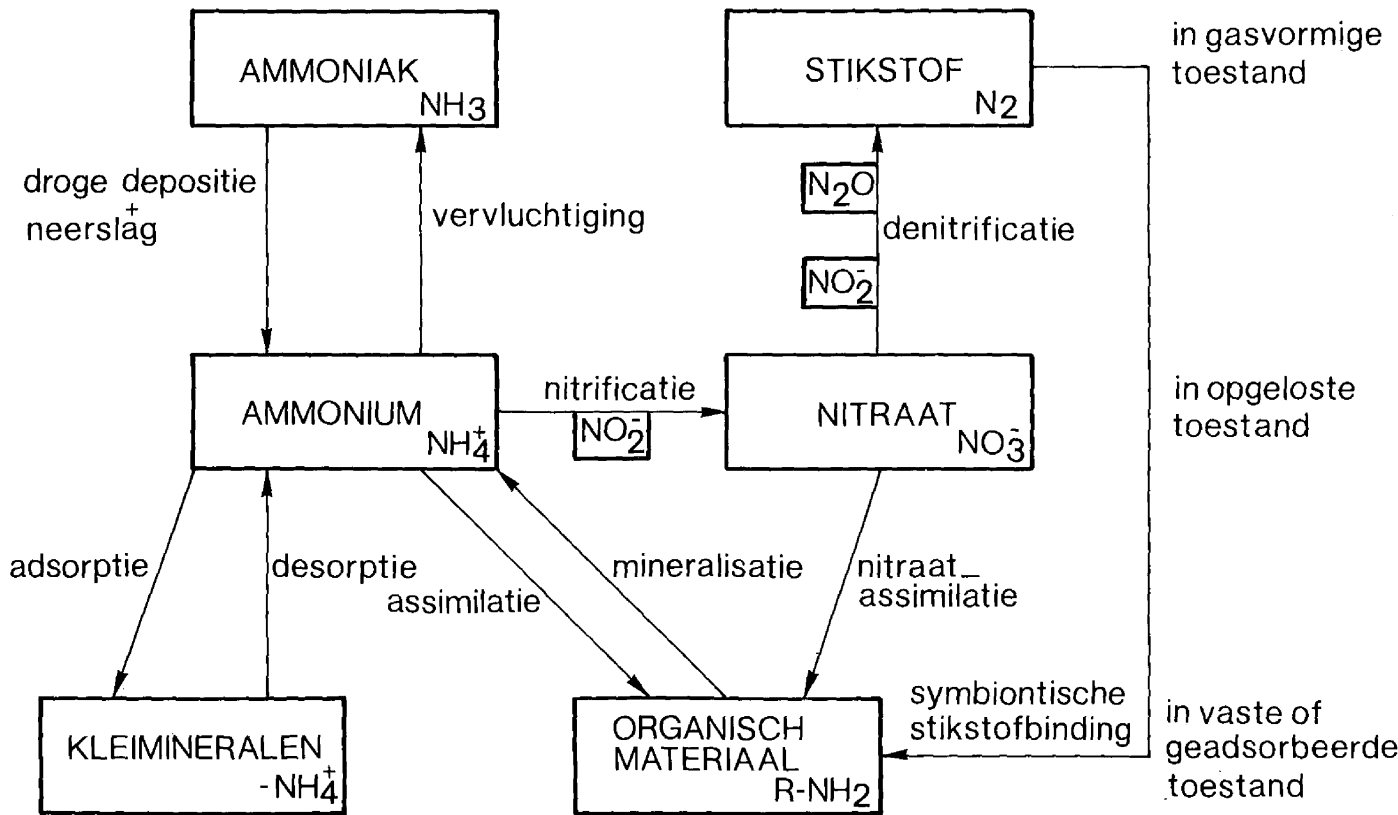
Wilkinson, W.B. and L.A. Greene (1982): The water industry and the nitrogen cycle, Phil Trans R. Soc. London B 296, 459-475.

2 NITRAAT IN HET ONTTROKKEN GRONDWATER

2.1 Inleiding

Stikstof (N) kan in de bodem en het grondwater in verschillende vormen aanwezig zijn: als aminogroep ($-NH_2$, $=NH$) in organisch materiaal (bijvoorbeeld eiwitten), als ammonium (NH_4^+) geadsorbeerd aan kleimineralen, als ammonium (NH_4^+), nitraat (NO_3^-) en nitriet (NO_2^-) opgelost in water en gasvormig als ammoniak (NH_3), stikstof (N_2) en stikstofoxyde (N_2O). De stikstofkringloop, inclusief de verschillende fasen en de nomenclatuur, is samengevat in afb. 2.1.

STIKSTOF KRINGLOOP



Afb. 2.1 - Een vereenvoudigde voorstelling van de stikstofkringloop

2.2 Herkomst van nitraat

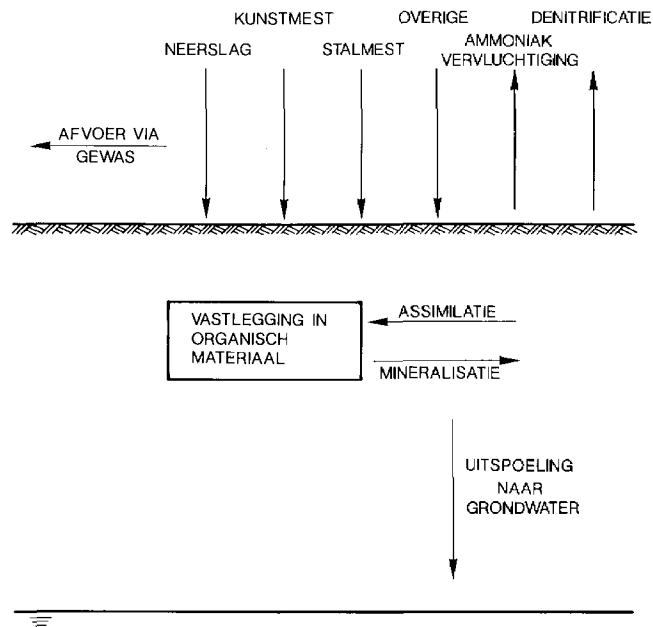
Stikstof wordt in de vorm van ammonium of nitraat of organisch gebonden aan de bodem toegevoegd. In een goed beluchte bodem zal het aanwezige ammonium in nitraat worden omgezet. De toegevoerde stikstof is afkomstig van de neerslag (44 kg N/ha/j, Van Aalst en Van Diederer, 1983), van kunstmest (op grasland gemiddeld 250 kg N/ha/j en op bouwland gemiddeld 170 kg N/ha/j, Kolenbrander, 1981) en van stalmest (0- \geq 1000 kg N/ha/j, Lexmond et al 1982). Van de emissie van stikstof naar bodem en grondwater ten gevolge van bewoning zijn geen gegevens bekend.

Een deel van de toegevoerde stalmest vervluchtigt in de vorm van ammoniak, maar zal in de omgeving als droge depositie neerslaan en met hemelwater de bodem binnendringen.

De toegevoerde stikstof is, als nitraat en/of ammonium, in het bodemvocht aanwezig. Planten hebben voor hun groei stikstof nodig. De wortels nemen de benodigde stikstof uit het bodemvocht op. Hierbij bestaat een evenwicht tussen de concentratie binnen de wortel en in het bodemvocht. Om het gewas van voldoende stikstof te voorzien kan het gewenst zijn de concentratie van stikstof in het bodemvocht te verhogen. Een onvermijdelijk gevolg hiervan is dat een gedeelte van de toegevoegde stikstof naar het grondwater zal uitspoelen.

Van de door het gewas opgenomen stikstof zal een gedeelte in de vorm van oogstprodukten worden afgevoerd. Het overige blijft in wortelrestanten etc. achter en zal in de loop van de tijd vrijkomen (mineralisatie). De verschillende aan- en afvoerprocessen zijn in afb. 2.2 samengevat.

Enige informatie omtrent de nitraatconcentratie in grondwater is samengevat in tabel 2.1. Uit deze



Afb. 2.2 - Aan- en afvoerprocessen van belang bij de nitraatconcentratie in het grondwater

tabel blijkt dat de nitraatconcentratie in natuurgebieden van oorsprong minder dan 5 mg/l bedraagt. Zodra de nitraatconcentratie deze waarde overschrijdt moet met een (menselijke) beïnvloeding rekening worden gehouden.

De nitraatconcentratie onder klei- en veengronden is laag vanwege het optreden van denitrificatie. De nitraatconcentratie onder bouwland op zand is zo hoog aangezien bouwland een gedeelte van het jaar braak ligt waardoor uitspoeling op kan treden. Bovendien is de mate van denitrificatie gering. De hoogste nitraatconcentraties worden onder mais gevonden.

Als gevolg van de intensieve veehouderij op de zandgronden bestaan momenteel grote overschotten aan organische mest (Lexmond, 1982). Deze intensie-

Tabel 2.1 - Nitraatconcentraties in het grondwater
(mg NO₃/l)

	zand	klei	veen	niet bekend
bouwland	135* 380 ^Δ	10*	0,5* 9-26 ^Δ	
mais	40-605 [†] 395-925 ^Δ		200-580 ^Δ	
tuinbouw			13-310 ^Δ	15*
boomgaard				2,5*
grasland	8* 215-400 ^Δ	0,9* 0,9-1,3 [‡]	0,4* 0-500 ^Δ	
bosbouw	28 ^Δ		7-100 ^Δ	
oud naald- hout	57-97 [□]			
jong naald- hout	0,9 [□]			
naalddhout	<0,9 [‡]			
loofhout	5,0 [□] <0,9 [‡]			
natuur- gebieden	5,3* 0,4 [°] <5 [∇]	0,4*	0,4* 1,8 [°] 5-9 [∇]	
heide		0,9 [‡]		
pijpe- strootje	3 [□]			
blauwgras		1,7 [‡]		
duin	1,3*			
stedelijke gebieden	10*	0,4*		27*

- * gemiddelde nitraatconcentratie in grondwater op circa 10 m-mv (Van Duijvenbooden en Loch, 1983)
- ° gemiddelde nitraatconcentratie in de bovenste 1,5 m van het grondwater (Bots, Breeuwsma en Van Duijvenbooden, 1979)
- Δ concentratie in het bovenste grondwater (Oosterom, 1982)
- concentratie in het bovenste grondwater van een natuurlijk gebied met een kalkarme zandondergrond (Oosterom en Van Schijndel, 1979)
- † concentratie (gewogen gemiddelde) in het grondwater op circa 1 m-mv bij verschillende bemestingsniveaus op zandgrond (periode november 1975-oktober 1977) (Oosterom, 1978)
- ‡ concentratie in de bovenste meter van het grondwater in een aantal natuurgebieden (Curatorium Landbouwemissie, 1980)

ve veehouderij heeft zich ontwikkeld uit de daar van oorsprong aanwezige kleinschalige gemengde bedrijven, bestaande uit akkerbouw en veeteelt. Deze ontwikkeling werd mogelijk gemaakt door de opkomst van het mengvoer. Het mengvoer wordt bereid uit verschillende grondstoffen, die van elders worden ingevoerd. Aangezien de omvang van de vee-stapel daardoor niet meer afhankelijk is van de ruwvoerproduktie van het eigen bedrijf, wordt deze vorm van intensieve veehouderij ook wel aangeduid als niet-grondgebonden landbouw.

Door deze intensivering ontstond tevens een mestoverschot. Dit mestoverschot wordt weggewerkt door meer te bemesten dan voor een optimale groei van landbouwgewassen noodzakelijk is. Hoge drijfmestgiften geven bij verschillende teelten aanleiding tot problemen: kopziekte van het vee op grasland, legeren van granen, kwaliteits aantasting van aardappelen en suikerbieten. Mais blijkt van hoge drijfmestgiften geen schade te ondervinden en kan jaren achtereenvolgend op eenzelfde perceel worden verbouwd. Mais levert een grote hoeveelheid hoogwaardig produkt in de vorm van kuilvoer dat in de winter aan het vee kan worden gevoerd. De teelt van mais heeft zich derhalve enorm ontwikkeld: van circa 3000 ha in 1970 tot 147.000 ha in 1983.

De intensieve veehouderijbedrijven beschikken veelal slechts over een beperkte opslagcapaciteit voor de geproduceerde mest. De geproduceerde mest moet daarom ook buiten het groeiseizoen worden uitgereden, dat wil zeggen in het najaar en in de winter. Gedurende deze jaargetijden is zwaar transport alleen mogelijk op draagkrachtige gronden, dat wil zeggen over het algemeen de hogere zandgronden. Dit effect zal des te sterker zijn in die gebieden met intensieve veehouderij, die zijn gelegen op de

overgang van hoge naar lage gronden (Bruyn, 1984). De groei van mais begint pas laat in het voorjaar, waardoor een groot gedeelte van de toegevoerde stikstof naar het grondwater wordt uitgespoeld. Deze samenloop van omstandigheden leidt ertoe dat maispercelen in de omgeving van intensieve veehouderij indicatief kunnen zijn voor een grote nitraatbelasting van het grondwater.

Drijfmest wordt tevens in het najaar op grasland uitgereden. Het spreekt vanzelf dat gedurende perioden met een neerslagoverschot deze mest wordt uitgespoeld en geen bijdrage aan de groei van gras levert.

Ook kunstmest kan een bijdrage aan de nitraatconcentratie in het grondwater geven. Zelfs de gemiddelde kunstmestgift bij bouwland op zandgrond geeft al een overschrijding van de norm van nitraat in drinkwater (Kolenbrander, 1981).

Op het gebied van de uitspoeling van nitraat uit de bodem naar het grondwater bestaat in Nederland een omvangrijke literatuur (Kolenbrander 1981, Lammers, 1983, Rijtema, 1982). Dit onderzoek was oorspronkelijk vooral gericht op de rol van de denitrificatie ter voorkoming van stikstofverliezen, maar tegenwoordig meer op de bijdrage van stalmest aan de verontreiniging van grondwater door nitraat. In de Bondsrepubliek Duitsland is het onderzoek veel meer gericht op de beïnvloeding van de kwaliteit van het onttrokken grondwater door landbouwkundige activiteiten, onder andere Obermann (1982) en Hahn (1980). Ook in Nederland is dergelijk onderzoek uitgevoerd (Appelo et al. 1982).

Forse ingrepen in de stikstofkringloop kunnen ook tot zeer hoge nitraatconcentraties in het grondwater aanleiding geven. Te denken valt hierbij aan

het omzetten van grasland in bouwland (Young et al, 1976) of van natuurlijke gebieden in bouwland (Kanfi et al, 1983), het kappen van bos en betere ontwatering of verlaging van de grondwaterspiegel door andere oorzaken.

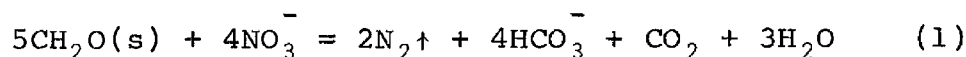
Ook andere bronnen kunnen aanleiding tot hoge nitraatconcentraties geven. In stedelijke gebieden kunnen dit onder ander lekkende rioleringen, zware bemestingen van gazons en septic tanks zijn. Voor zover bekend is hiernaar geen doelgericht onderzoek uitgevoerd.

Uit bovenstaande en uit tabel 2.1 volgt dat er een verband bestaat tussen bodemgebruik, grondsoort en nitraatconcentratie van het grondwater. Bij natuurgebieden, duingebieden en veelal ook bosbouw worden lage nitraatconcentraties in het grondwater gevonden. Behalve onder kleigronden stijgt bij landbouwkundig gebruik de nitraatconcentratie. Onder zand zijn de concentraties weer hoger dan onder veen. De hoogste concentraties worden onder bouwland op zand aangetroffen, in het bijzonder wanneer mais wordt verbouwd. Daarom wordt bij de huidige bemestingspraktijk in deze studie de aanwezigheid van maispercelen in gebieden met niet-grondgebonden vee teelt indicatief geacht voor de aanwezigheid van hoge nitraatconcentraties in het grondwater.

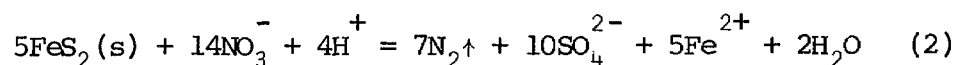
Om op korte termijn een indruk te verkrijgen omtrent het aantal winningen dat met nitraatproblemen te maken zou kunnen krijgen is daarom de aanwezigheid van maispercelen rondom de winningen nagegaan. Bij deze overweging speelt ook de gemakkelijke herkenbaarheid van mais een rol.

2.3 Denitrificatie

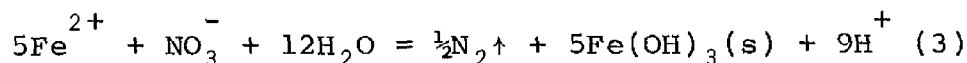
De nitraatconcentratie in het ondiepe grondwater behoeft niet noodzakelijkerwijs gelijk te zijn aan die in het onttrokken grondwater. Niet alleen in de bodem maar ook gedurende de beweging van het grondwater naar het puttenveld kan denitrificatie optreden. Voorwaarde voor het optreden van dit proces is de aanwezigheid van een reductiemiddel. Dit kan zijn organisch materiaal (CH_2O) of ijzersulfide (bijvoorbeeld pyriet, FeS_2). Deze beide reacties kunnen als volgt worden weergegeven, zie ook hoofdstuk 4 (s betekent aanwezig in de vaste fase).



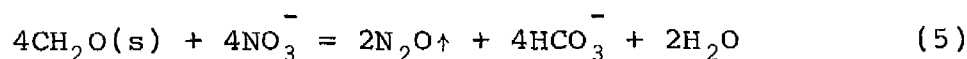
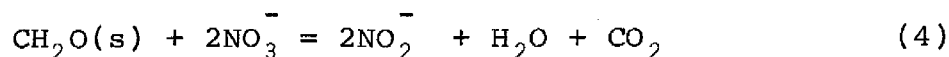
en



Deze laatste reactie kan gevolgd worden door



Tevens kunnen nitriet en lachgas worden gevormd:



Uit bovenstaande vergelijkingen blijkt dat het nitraat verdwijnt, maar dat daarvoor in de plaats andere stoffen in oplossing gaan, met name waterstofcarbonaat en sulfaat. In de BRD zijn sulfaatconcentraties tot 250 mg/l gevonden (Kölle, 1982). Ook in

Nederland worden hoge sulfaatconcentraties gevonden. De maximale concentratie van sulfaat in drinkwater dient volgens het Waterleidingbesluit (1984) lager te zijn dan 150 à 250 mg/l.

Het is uiterst onwaarschijnlijk dat dit de enige reacties zijn. Vermoedelijk zullen nog meer (neven- en volg-)reacties optreden (Obermann en Bundermann, 1982).

De snelheid van de reacties (1) en (2) in watervoevende pakketten blijkt inderdaad van praktisch belang. Kölle en Schreeck (1982) schatten de halfwaarde tijd van reactie (1) op 0,25 tot 0,5 jaar, maar veel sneller indien gemakkelijk afbreekbaar organisch materiaal aanwezig is. Deze waarde wordt door Van Huet (1983) bevestigd. De halfwaarde tijd van reactie (2) bedraagt 0,3 tot 4,5 jaar.

Omdat denitrificatie alleen onder anaerobe (= zuurstofloze) omstandigheden kan plaatsvinden behoeft met dit proces alleen rekening te worden gehouden op winningen die anaeroob grondwater onttrekken en niet op winningen met aeroob (= zuurstof aanwezig) grondwater.

2.4 Kwetsbaarheid van waterwingebieden

De kwetsbaarheid van waterwingebieden wordt enerzijds bepaald door de geohydrologische opbouw ter plaatse van de winning en anderzijds door de aanwezigheid van potentiële bronnen van bodem- en grondwaterverontreiniging.

Geohydrologisch kan een indeling worden gemaakt in winningen uit het eerste (meest ondiepe) watervoevend pakket en winningen uit diepere watervoerende pakketten. Een verdere onderverdeling wordt gemaakt op grond van de weerstand van een afdekkende laag.

Een en ander is in tabel 2.2 samengevat.

Tabel 2.2 - Geohydrologische indeling van waterwin-
gebieden

c-waarde van de weerstandbieden- de laag	winning uit		toelichting
	1° wvp*	2° wvp*	
<250 dagen	A1	B1	de laag biedt nauwe- lijks bescherming
>250-2500 dagen	A2	B2	de laag bevat zeer waarschijnlijk zwakke plekken
>2500-10000 dagen	A3	B3	de laag kan zwakke plekken bevatten
>10000 dagen	A4	B4	de laag wordt als volledig afsluitend beschouwd

* wvp = watervoerend pakket

De aanwezigheid van een weerstandbiedende laag belemmert de stroming van het grondwater en zal derhalve resulteren in lange verblijftijden. Omdat het organische stofgehalte van weerstandbiedende lagen veelal groter zal zijn dan dat van watervoerende pakketten zal, in het geval van nitraat, de aanwezigheid van deze lagen tevens aanleiding geven tot het optreden van denitrificatie. Bovendien kunnen kleilagen pyriet bevatten.

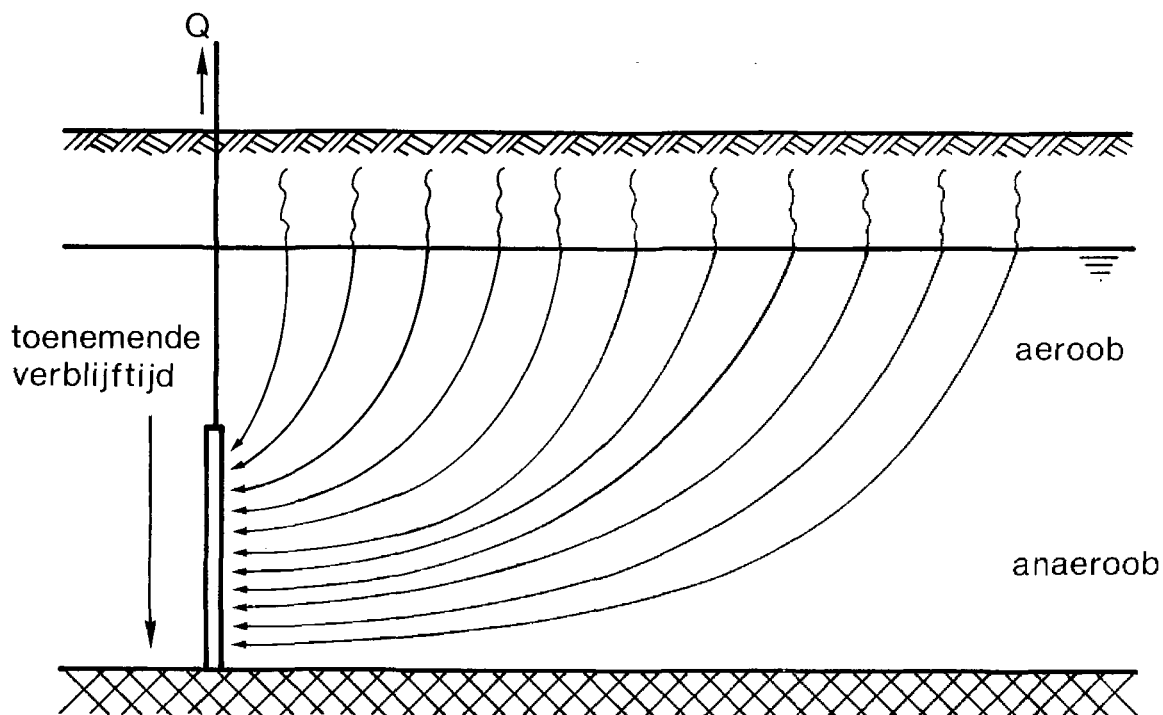
Om de kwaliteit van het te onttrekken grondwater veilig te stellen wordt rond de winningen met beschermingszones gewerkt. De omvang van deze beschermingszones is gebaseerd op de verblijftijd van

het te onttrekken grondwater in het watervoerend pakket tot aan de winning. De grenzen van de onderscheiden beschermingszones vallen samen met de 60 dagen of 1 jaars isochroon en de 10 jaars en de 25 jaars isochroon. Het spreekt vanzelf dat ook activiteiten buiten de 25-jaars isochroon maar binnen het intrekgebied van een winning de kwaliteit van het door die winning te onttrekken grondwater nadelig kunnen beïnvloeden.

Ook de plaats van de potentiële bron van verontreiniging binnen de beschermingszone is van belang: hoe dichterbij des te bedreigender. Dit geldt dubbel voor nitraat: hoe verder weg de bron van nitraat van de winning is verwijderd des te langer doet het nitraatbevattende water erover de winning te bereiken. Wanneer de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater begint te stijgen zal nog veel nitraat in de "pijplijn" onderweg zijn en zullen maatregelen aan de bron pas na verloop van tijd effect sorteren. Bovendien geldt dat hoe dieper het nitraatbevattende water door het watervoerend pakket naar de winning zal stromen, des te groter de mogelijkheid van het optreden van nitraatreductie zal zijn. Watervoerende pakketten die ondiep anaeroob zijn, kunnen dieper anaeroob zijn. Deze situatie komt in Nederland veelvuldig voor. Een en ander is in afbeelding 2.3 schematisch toegelicht.

2.5 Huidige situatie

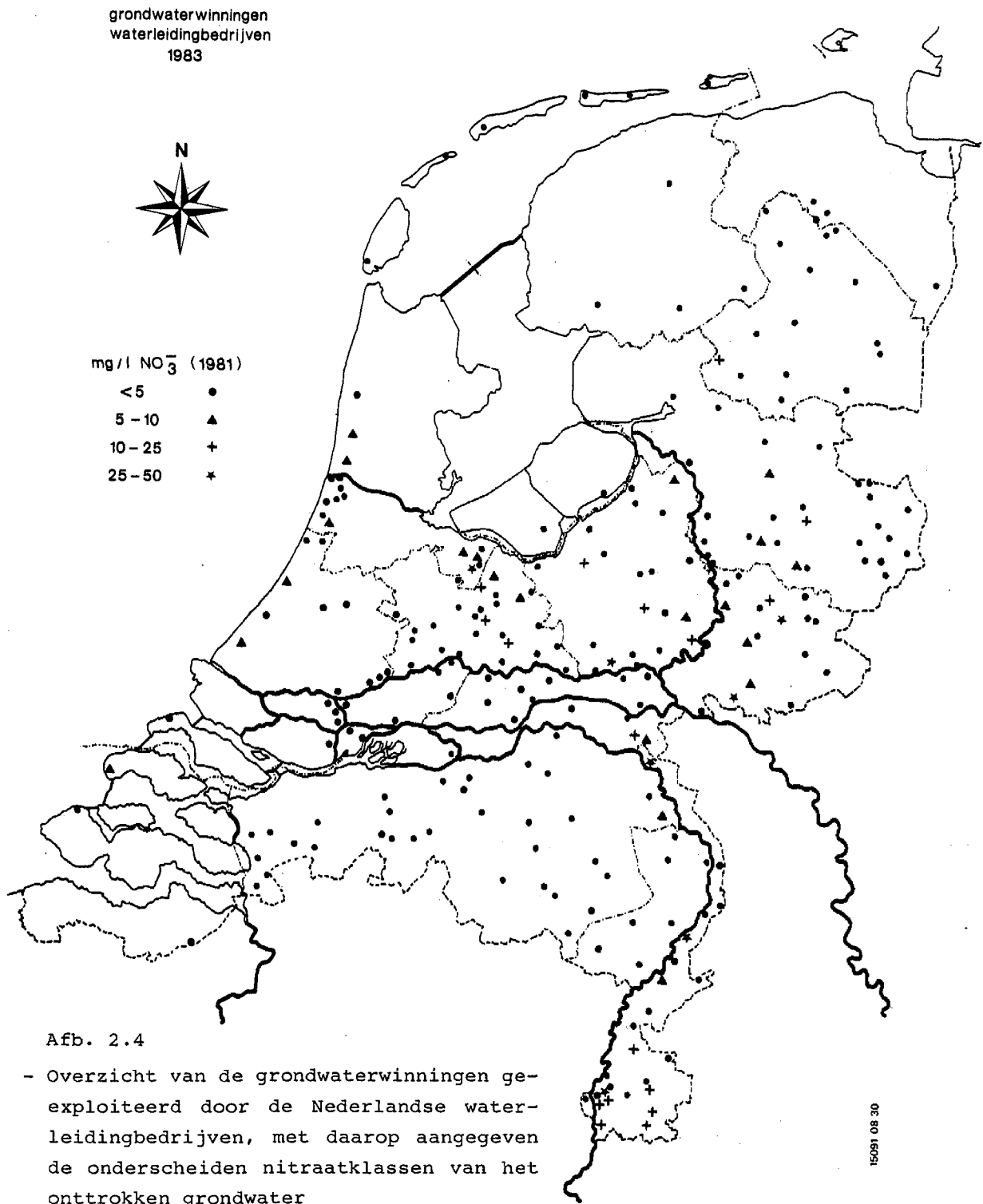
Om de huidige situatie met betrekking tot nitraat te beschrijven is gebruik gemaakt van "De uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek 1981" (VEWIN, 1982). Ten behoeve van een evaluatie zijn de volgende klassen van nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater onderscheiden: < 5, 5-10,



Afb. 2.3 - Schematisch overzicht van de leeftijdsverdeling van het onttrokken water over het putfilter en de afstand van infiltratie tot de put

10-25 en 25-50 mg/l nitraat.

Het resultaat van deze inventarisatie is in afb. 2.4 weergegeven. Nadere bestudering geeft aan dat verschillende categorieën in de winningen met nitraatbevattend water onderscheiden kunnen worden, namelijk duininfiltratie, winningen omgeven door mais (> ca. 3 % van het oppervlak van een der beschermingszones ingenomen door maisteelt), winningen omgeven door bewoning (> ca. 10 % van het oppervlak van een der beschermingszones) en winningen in Zuid-Limburg. De winningen in de duinen en in Zuid-Limburg zijn onderscheiden vanwege respectievelijk de aparte bedrijfsvoering en de aparte bodemopbouw.



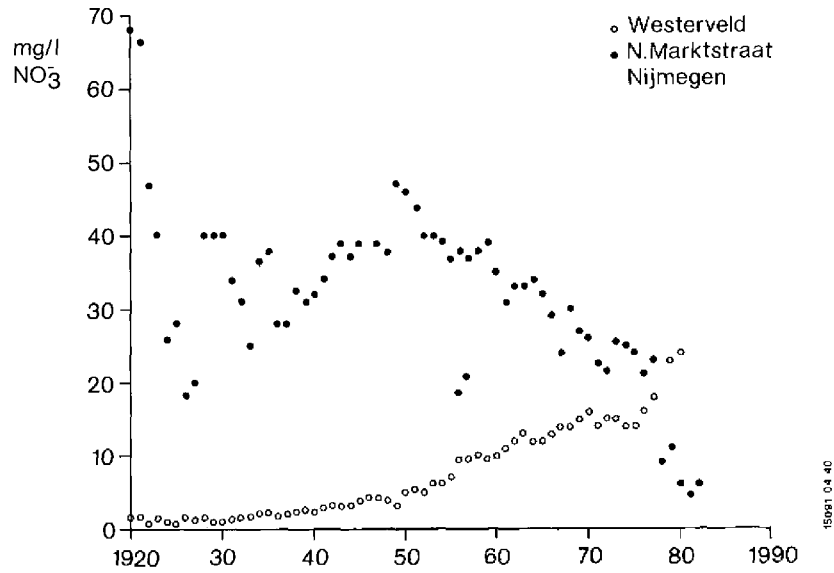
Categorie	Nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater (mg/l) in 1981				
	<5	5-10	10-25	25-50	totaal
duininfiltratie	4	6			10
Zuid-Limburg	6		6	2	14
winningen omgeven door bewoning (≥ ca. 10 % van de oppervlakte van één der beschermingszones)	80	8	5	3	96
winningen omgeven door maisteelt (≥ ca. 3 % van de oppervlakte van één der beschermingszones)	27	4	2	2	35
winningen omgeven door bewoning en maisteelt	14		2	1	17
overige winningen	66	4	2		72
Totaal	197	22	17	8	244

Tabel 2.2 - Aantal winningen met aangegeven nitraatconcentratie, onderverdeeld naar categorie

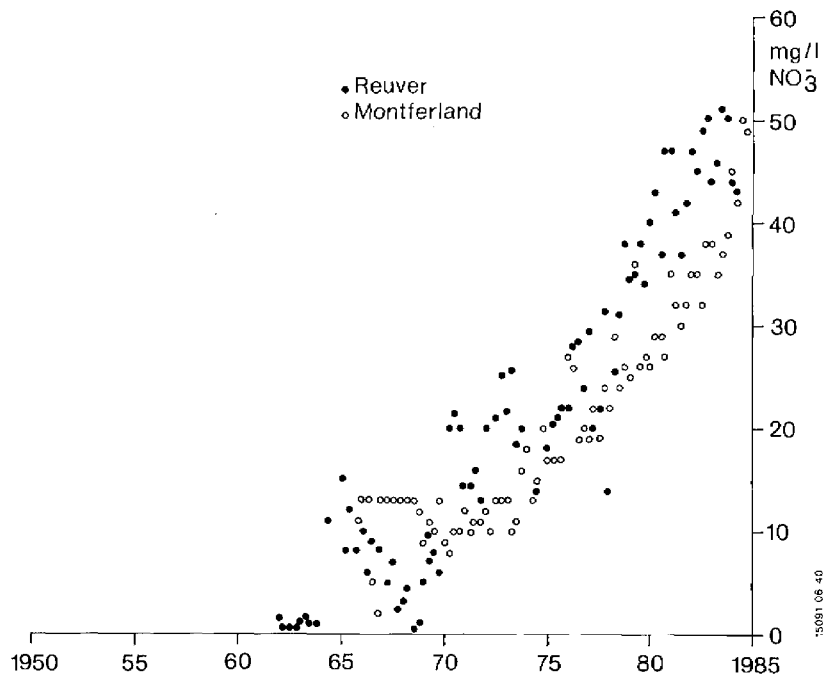
In tabel 2.2 is de nitraatconcentratie van het onttrokken grondwater aangegeven. Ten gevolge van de oxydatie van ammonium tijdens de zuivering, zal de nitraatconcentratie in het gedistribueerde drinkwater wat hoger zijn.

Uit tabel 2.2 blijkt dat de meeste duinwaterleidingbedrijven een enigszins verhoogde nitraatconcentratie hebben. Aangezien het onttrokken water grotendeels uit geïnfiltreerd oppervlaktewater bestaat zal hier niet verder op worden ingegaan.

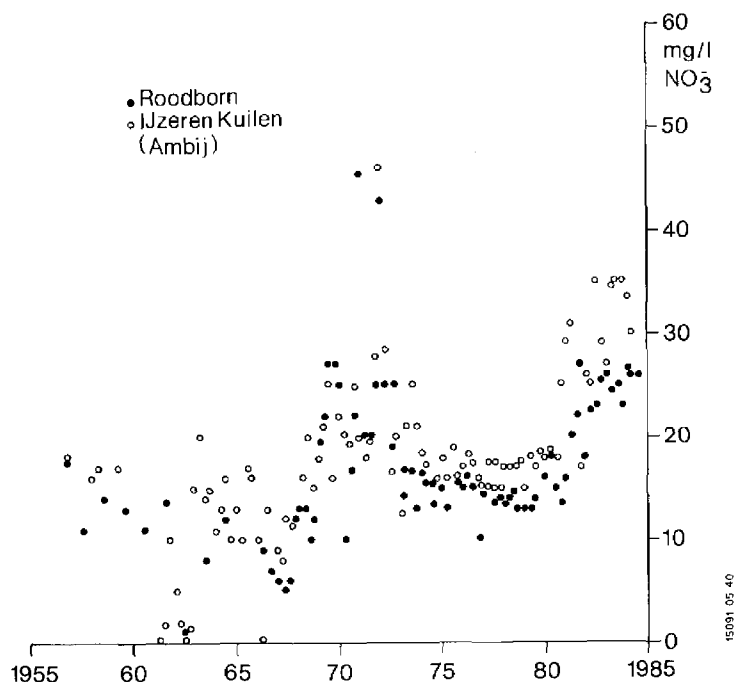
In afbeelding 2.5 zijn voor elk van de onderscheiden categorieën voorbeelden van het verloop van de



Afb. 2.5a - Verloop van de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater van winningen omgeven door bewoning (Nijmegen en Westerveld)



Afb. 2.5b - Verloop van de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater van winningen met maisteelt in de omgeving (Montferland en Reuver)



Afb. 2.5c - Verloop van de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater van winningen in Zuid-Limburg (IJzeren Kuilen en Roodborn)

nitraatconcentraties in de loop van de tijd weergegeven: voor de winningen met bewoning Nijmegen en Westerveld (Hilversum), voor de winningen met maisteelt in de omgeving Montferland en Reuver en voor de winningen in Zuid Limburg IJzeren Kuilen (Ambij) en Roodborn. Uit afb. 2.5a blijkt dat de nitraatconcentratie in het onttrokken water te Nijmegen altijd hoog is geweest. De recente afname wordt veroorzaakt door het sluiten van enige industriële winningen in de omgeving. De concentratie te Westerveld (Hilversum) stijgt zeer langzaam in de tijd. Mogelijk moet dit langzame verloop worden

toegeschreven aan het oprukken van de bewoning in de richting van de winning. De nitraatconcentraties van het onttrokken grondwater te Montferland en Reuver stijgen zeer snel (zie afb. 2.5b). Deze snelle stijging wordt toegeschreven aan de teelt van mais in combinatie met de aanwezigheid van niet-grondgebonden veeteelt en het niet of in geringe mate optreden van natuurlijkde denitrificatie. Afb. 2.5.c laat het verloop van de nitraatconcentraties van het onttrokken grondwater van twee winningen in Zuid-Limburg zien, namelijk IJzeren Kuilen (Ambij) en Roodborn. Opvallend is het vergelijkbare verloop in de tijd. Het is niet duidelijk of en in hoeverre de recente stijging in de concentratie zal doorzetten.

In tabel 2.2 zijn alleen de nitraatconcentraties van de winningen van de Nederlandse waterleidingbedrijven samengevat. Daarnaast bestaan ook nog particuliere winningen. Deze kunnen veel hogere nitraatconcentraties bevatten, tot 300 mg/l (Appelo, et al. 1982).

Bij het zoeken naar gemeenschappelijke kenmerken van de winningen met nitraatbevattend grondwater blijkt dat zij geohydrologisch allen tot het Altype behoren. Soms is ter plaatse van de winning wel een weerstandbiedende laag aanwezig, maar niet in de gehele 25-jaarszone. Een ander gemeenschappelijk kenmerk is, vanzelfsprekend, het onttrekken van aerob grondwater. Deze situatie wordt gevonden op de stuwwallen, op de oude Maasterrassen en op de mergelgebieden van Zuid-Limburg.

2.6 Toekomstige situatie

Uit de voorgaande paragraaf is gebleken dat de voor nitraat kwetsbare winningen (geheel of gedeelte-

lijk) aerobisch grondwater onttrekken uit het eerste watervoerend pakket die niet zijn afgedekt door een weerstandbiedende laag. Het is dus mogelijk een indruk van de toekomstige situatie te verkrijgen door een indeling te maken van alle winningen op grond van geohydrologie, geohydrochemie en de mate van aanwezigheid van bronnen van nitraat binnen de onderscheiden beschermingszones.

In dit onderzoek is de aanwezigheid van nitraatbronnen beperkt tot de aanwezigheid van maisteelt. De belangrijkste overweging hierbij is de snelle stijging van de nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater op enkele winningen omgeven door mais, terwijl de teelt van mais in Nederland op grote schaal daarentegen een recent verschijnsel is. De problemen betreffen niet de maisteelt op zichzelf, maar de in de praktijk daarmee gepaard gaande drijfmestgiften in gebieden met niet-grondgebonden veeteelt.

Tevens wordt uitgegaan van het huidige bodemgebruik. Hierdoor wordt geen rekening gehouden met de afstand van de potentiële bron van nitraat tot de winning; het nitraat is nog onderweg naar de winning. Zoals reeds aangegeven behoeft de aanwezigheid van aerobie geen volledig uitsluitsel te geven over het optreden van denitrificatie.

Ook de gehanteerde omvang van de beschermingszones valt niet altijd samen met de 10- en 25-jaarszone. In verschillende provincies waren al beschermingszones ingesteld vóór dat de VEWIN-RID Commissie Bescherming Waterwingebieden voorstelde de omvang van deze zones te baseren op verblijftijden. Om toch enig inzicht in de mogelijke omvang van het nitraatprobleem te verkrijgen, is, ondanks de genoemde bezwaren, een en ander in tabel 2.3 samengevat.

Type winning	Aantal winningen waarbij \geq ca. 3 % van de oppervlakte van één der beschermingszones door maisteelt wordt ingenomen					
	60 dagen		10 jaar		25 jaar	
	aeroob	anaeroob	aeroob	anaeroob	aeroob	anaeroob
A1	2	-	9	5	4	2
A2*	-	-	1	-	-	1
A2	-	-	-	5	-	-
A3*	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	1	-	-
A4*	-	-	-	-	-	-
A4	-	-	-	-	-	-
B1*	-	-	2	1	-	-
B1	-	-	-	-	-	-
B2*	-	-	2	5	-	-
B2	-	-	-	1	-	-
B3*	-	-	-	1	-	-
B3	-	-	-	3	-	1
B4*	-	-	-	-	-	1
B4	-	-	-	4	-	1

Tabel 2.3 - Aantal winningen waarbij meer dan ca. 3 % van één der beschermingszones door maisteelt wordt ingenomen, onderverdeeld naar geohydrologie (winning uit meest ondiepe of dieper pakket en aanwezigheid van een afdekkende laag) en geohydrochemie (mate van aerobie)

Een * geeft aan dat de afdekkende laag niet over het gehele 25 jaars beschermingsgebied aanwezig is. Om dubbeltellingen te voorkomen is, zodra een winning van links naar rechts positief scoorde, van verdere beschouwing afgezien.

Voorlopig wordt aangenomen dat winningen behorend tot de A1, A2* en A2 en de B1*, B1 en B2* categorie gevoelig zijn voor verontreiniging door nitraat. De nitraatconcentratie die het onttrokken grondwater uiteindelijk zal bereiken is niet aan te geven. Dit is te zeer afhankelijk van de lokale situatie: totale oppervlakte van de maispercelen binnen het intrekgebied, de zwaarte en het tijdstip van de bemesting op deze percelen, de positie van dit perceel ten opzichte van de winning, het optreden van denitrificatie etc..

Op basis van de in tabel 2.3 verzamelde gegevens dient op 20 winningen met een stijgende nitraatconcentratie rekening te worden gehouden. Op 19 winningen zal niet de nitraatconcentratie zelf stijgen maar zal, ten gevolge van de nitraataanvoer, de concentratie van andere parameters toenemen. Nogmaals zij hier gesteld dat, zoals reeds uiteengezet, de genoemde aantallen als een orde van grootte dienen te worden gezien en dat de uiteindelijke nitraatconcentraties niet, zonder nader onderzoek, zijn aan te geven.

2.7

Evaluatie

- a. Gebaseerd op de gegevens van 1981 werd op geen van de winningen van de Nederlandse waterleidingbedrijven de norm voor nitraat (50 mg/l) in het gezamenlijk onttrokken grondwater overschreden. Wel werd op meerdere winningen deze norm in één of meer putten overschreden.
- b. Op acht winningen werd de richtwaarde voor nitraat (25 mg/l) in het onttrokken grondwater overschreden. Bij drie winningen wordt een aanmerkelijk gedeelte van de beschermingszones ingenomen door bewoning, bij twee winningen door maisteelt en bij één winning door bewoning en maisteelt. Twee winningen zijn gelegen in Zuid-Limburg, dat hier vanwege zijn afwijkende geologische opbouw apart wordt onderscheiden.
- c. Naast de twee winningen waar de richtwaarde wordt overschreden komen in Zuid-Limburg meerdere winningen voor waar deze waarde dicht wordt benaderd. De nitraatconcentratie in het onttrokken grondwater in Zuid-Limburg fluctueert sterk in de tijd, maar een langzame stijging lijkt

aanwezig. De oorzaak van deze fluctuaties is onbekend.

Om te kunnen komen tot prognoses over het verloop van de nitraatconcentratie is nader onderzoek noodzakelijk.

- d. De bronnen van nitraat binnen bewoning zijn niet duidelijk (riolering?). Om de invloed van bewoning op de nitraatconcentratie te achterhalen is verder onderzoek noodzakelijk. Dit geldt ook voor winningen, zonder een tot nu toe aanwijsbare bron van nitraat met een duidelijk verhoogde nitraatconcentratie (dat wil zeggen 10 à 25 mg/l).
- e. Op beide winningen omgeven door mais stijgt de nitraatconcentratie snel. Verwacht mag worden dat binnenkort de norm voor nitraat zal worden overschreden. De problemen worden niet veroorzaakt door de maisteelt op zich, maar moeten worden toegeschreven aan de hoge drijfmestgiften die op maispercelen in gebieden met niet grondgebonden veeteelt worden gegeven. Mais wordt in Nederland sedert een tiental jaren op grote schaal verbouwd. Er dient daarom rekening mee te worden gehouden dat op veel plaatsen het nitraat afkomstig van de toegediende drijfmest op maispercelen de winning nog niet heeft bereikt. De bedreiging van de grondwaterkwaliteit door nitraat afkomstig van maispercelen wordt het meest acuut geacht. Om inzicht te verkrijgen over het aantal winningen dat met nitraatproblemen te maken zal krijgen, op welke termijn en welke nitraatconcentraties daarbij uiteindelijk bereikt kunnen worden, is nader onderzoek noodzakelijk.
- f. Om alvast enig inzicht te verkrijgen in de mogelijke omvang van het nitraatprobleem is nagegaan van hoeveel winningen een aanmerkelijk gedeelte

van de oppervlakte van de beschermingszones wordt ingenomen door maisteelt en waar een afdekkende laag (nagenoeg) ontbreekt. Dit blijkt het geval op 39 winningen. Aan dit getal mag niet meer dan een indicatieve waarde worden toegekend aangezien de beschermingszones op zeer uiteenlopende manieren zijn bepaald en niet in alle gevallen bekend is welke betekenis aan de afdekkende laag mag worden toegekend. Bovendien behoeft niet op alle maispercelen sprake te zijn van het op grote schaal uitrijden van drijfmest. Op 20 van deze winningen wordt aeroob water onttrokken, hier zal dus na verloop van tijd de nitraatconcentratie stijgen. Op de overige 19 winningen wordt anaeroob water onttrokken, hier zal dus nitraatreductie optreden en zal het onttrokken water geen nitraat bevatten.

- g. Bovengenoemd aantal winningen is exclusief de winningen in Zuid-Limburg. Aangezien ook op winningen omgeven door bewoning het onttrokken grondwater hoge nitraatconcentraties kan bevatten wordt er voorlopig van uit gegaan dat op 25 % van de Nederlandse winningen, direct (dat wil zeggen door nitraat zelf) dan wel indirect (dat wil zeggen door de reactieprodukten ten gevolge van het optreden van denitrificatie in de bodem), problemen met nitraat kunnen ontstaan.
- h. Zoals vermeld zal op winningen, die anaeroob grondwater onttrekken, denitrificatie optreden. Deze denitrificatie treedt op onder invloed van organisch materiaal of sulfiden, die van nature in de bodem of het watervoerend pakket aanwezig zijn. Organisch materiaal en sulfiden zijn in eindige hoeveelheden aanwezig. Voor informatie omtrent de tijdsduur waarin denitrificatie zal

optreden is nader onderzoek noodzakelijk.

Bij denitrificatie onder invloed van sulfiden wordt sulfaat gevormd. Het is niet onmogelijk dat hierbij de norm voor sulfaat in drinkwater wordt overschreden. Naast denitrificatie kunnen ook nog allerlei volg- en nevenreacties plaatsvinden, waarbij de kwaliteit van het onttrokken water aanmerkelijk kan veranderen. Hierbij kan gedacht worden aan de pH en kleur en aan de concentraties van ijzer, ammonium, hardheid etc.. Nader onderzoek naar de aard en omvang van deze processen is noodzakelijk.

- i. In het ondiepe grondwater onder bossen met oud naaldhout worden ook hoge nitraatconcentraties gerapporteerd. Tot nu toe wordt ervan uitgegaan dat het onttrokken grondwater afkomstig van bossen weinig nitraat bevat en daarom kan worden gebruikt om het aandeel bouwland binnen het in-trekgebied te "compenseren". Om dit uitgangspunt te onderbouwen is nader onderzoek noodzakelijk.

2.8 Geraadpleegde literatuur

Appelo, C.A.J., G.J.W. Krajenbrink, C.C.D.F. van Ree en L. Vasák (1982): Beïnvloeding van de grondwaterkwaliteit in het infiltratiegebied van de Noordwestelijke Veluwe, Bodembescherming 11, Ministerie van VROM, 144 p.

Aurand, K., U. Hasselbarth und R. Wolter (1982): Nitrat- und Nitritgehalte von Trinkwässern in der Bundesrepublik Deutschland, in F. Selenka (Ed.): Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern, DFG, Mitt. III, Kommission für Wasserforschung, Verlag Chemie

Bots, W.C.P.M., A. Breeuwsma en W. van Duijvenbooden (1979): Voorbeelden van bodemmilieus in Nederland. H 2.3. Handboek voor Milieubeheer, IV Bodembescherming, Vermande Zonen, IJmuiden

Bruyn, J. (1984): Drinkwaterkwaliteit en bemesting: nitraatproblemen in Oost-Gelderland, H₂O 17(22) 502-505

Curatorium Landbouwemissie (1980): Rapport over emissies vanuit de landbouw, Ministerie van Landbouw en Visserij

Delavalle, M. (1983): Prevention de l'enrichissement des eaux souterraines en nitrates d'origine agricole, Proc. Groundwater in water resources planning, Koblenz, 28 aug. - 3 sept. 1983. IAHS Publication 142, vol. II 1005-1014

Duijvenbooden, W. van and J.P.G. Loch (1983) Nitrate in the Netherlands, a serious threat to groundwater, Aqua (2) 59-60

Hahn, J. (1980): Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit durch anthropogene Einflüsse in Norddeutschen Lockergesteinsgebieten, Geol. Jb. C27, 3-43

Huet, H. van (1983): Kwantificering en modellering van de stikstofhuishouding in de bodem na bemesting, ICW Nota 1426

Kanfi, Y., D. Ronen and M. Magaritz, (1983): Nitrate trends in the coastal plain aquifer of Israël, J. Hydr. 66, 331-341

Kolenbrander, G.J. (1981): Stikstof als potentiële verontreinigingsbron. H 7.1.2 in Handboek voor Milieubeheer. Deel IV, Bodembescherming. Vermande Zonen, IJmuiden

Kölle, W. (1982): Auswirkungen der Nitratbelastung in einem reduzierenden Grundwasserleiter. DVGW Schriftenreihe Wasser nr. 31, 109-129. DVGW-Eschborn

Kölle, W. and D. Schreeck, (1982): Effect of agricultural activity on the quality of groundwater in a reducing underground, Int. Symp. IAH "Impact of agricultural activities on groundwater". Prague, vol. XVI, part 2, 191-202.

Lammers, H.W. (1983): Gevolgen van het gebruik van organische mest op bouwland, Consulentenschap voor Bodemaangelegenheden in de Landbouw, Wageningen, 44 p.

Landreau, A. (1983): Les nitrates dans les eaux souterraines. Eau, ind. nuisances (71), 45-51

Obermann, P. (1982): Contamination of groundwater in the lower Rhine region (FRG) due to agricultural activities. Int. Symp. IAH "Impact of agricultural activities on groundwater", Prague, vol. XVI, part 2, 285-297

Obermann, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung, Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 2e Auflage

Obermann, P. und Bundermann, G. (1982): Untersuchungen über Grundwasserveränderungen durch Nitrat infolge landwirtschaftlicher Nutzung, in F. Selenka (Ed) "Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässer", DFG, Mitteilung III. Verlag Chemie

Oosterom, H.P. (1982): Samenstelling van het bovenste grondwater onder landbouwpercelen en enkele bospercelen, ICW Nota 1385

Oosterom, H.P. en J.H.W.M. van Schijndel (1979): De chemische samenstelling van het bovenste grondwater bij natuurlijke begroeiingen op kalkarme zandgrond (maart 1978), ICW Nota 1075.

Oosterom, H.P. (1978): Onderzoek naar de uitspoeling van mineralen bij bouwland op kalkarme zandgrond (oktober 1975-november 1977), ICW Nota 1074

Rohmann, U. (1982): Nitratprobleme in der Trinkwasserversorgung, Herkunft, Bedeutung, Lösungsmöglichkeiten, DVGW Landesgruppe Rheinland-Pfalz, Arbeitstagung, 13 oktober 1982, Trier.

Rijtema, P.E. (1982): Effects of regional management on N-pollution in areas with intensive agriculture. ICW-Report 4, Wageningen, 11 p.

Steenvoorden, J.H.A.M. (1976): Nitrogen, phosphate and biocides in groundwater as influenced by soil factors and agriculture, Verslagen en Mededelingen Commissie voor Hydrologisch Onderzoek TNO nr. 21, p. 52-69

VEWIN (1982): De uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek 1981, VEWIN, Rijswijk

Waterleidingbesluit (1984): Wijziging van het Waterleidingbesluit (1960, Stb. 345)

Wilkinson, W.B. and L.A. Greene, (1982): The water industry and the nitrogen cycle, Phil Trans R. Soc. Lond. B. 296, 459-475

Young, C.P., E.S. Hall and D.B. Oakes, (1976): Nitrate in groundwater, studies in the Chalk near Winchester, Hampshire, WRC, Tech. Report, 31

3 GEZONDHEIDSASPECTEN VAN NITRAAT

3.1 Inleiding

Over de mogelijk nadelige gevolgen voor de gezondheid van hoge nitraatgehalten in voeding en drinkwater is veel gezegd en geschreven. Daarbij heeft de aandacht zich aanvankelijk gericht op de nadelige invloed van nitraat op de gezondheid van babies (methemoglobinemie). Met name de laatste jaren is veel aandacht besteed aan de mogelijke relatie tussen nitraatinname en het ontstaan van maagkanker als gevolg van vorming in de menselijke maag van (althans voor proefdieren) kankerverwekkende nitroverbindingen.

Dit gegeven, en het feit dat de nitraatinname in Nederland in vergelijking met de normen van de Wereldgezondheidsorganisatie aan de hoge kant is, zijn voor de overheid aanleiding geweest naar verlaging van nitraatgehalten in groenten te streven. In dit hoofdstuk over de gezondheidsaspecten van nitraat, nitriet en N-nitroverbindingen komen achtereenvolgens aan de orde:

- aanwezigheid in voedingsmiddelen en drinkwater
- belasting van de mens
- toxische effecten
- normstelling.

Tot slot zullen enkele conclusies worden getrokken.

3.2 Aanwezigheid in voedingsmiddelen en drinkwater

3.2.1 Nitraat

Nitraat, grondstof voor de vorming van eiwitten, komt van nature voor in alle gewassen. Het gehalte kan sterk variëren en is afhankelijk van onder an-

dere ras en teeltomstandigheden (bemesting, licht, temperatuur). Producten van dierlijke oorsprong hebben, vergeleken met groenten, een laag nitraatgehalte. Tabel 1 geeft een indruk van het voorkomen van nitraat in een aantal min of meer nitraatrijke levensmiddelen [1,2].

Tabel 1 - Nitraatgehaltes van enkele levensmiddelen

Levensmiddel	mg NO ₃ /kg produkt	
	spreiding	gemiddelde
Aardappel	8- 330	130
Peulvruchten	6- 60	-
Boerekool	110-1100	530
Savoyekool	40-1800	850
Rode kool	175-1800	320
Witte kool	0- 800	275
Spruitjes	0- 170	40
Wortelen	25- 980	60
Tomaten	0- 18	6
Bloemkool*		
- volle grond	600-1600	970
- kas	800-6600	3500
Spinazie*		
- volle grond	190-4500	2400
- kas	900-6700	3300
Sla*		
- volle grond	230-4500	1800
- kas	900-3300	2200
Andijvie*		
- volle grond	150-3900	1600
Postelein	1600-6700	5000
Bieten	490-6700	3000
Vlees- en eiprodukten	6- 36	-

* Gegevens Keuringsdienst van Waren 1979-1981

Tabel 2 geeft een overzicht van de aanwezigheid van nitraatgehaltes in het door de Nederlandse waterleidingbedrijven geleverde drinkwater. De gegevens hebben betrekking op het jaar 1981 en zijn afkomstig van de VEWIN (Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland) [3].

Tabel 2 - Nitraatgehaltes in Nederlands drinkwater 1981

0-10 mg/l	84,8 %
10-25 mg/l	12,8 %
25-35 mg/l	2,0 %
35-50 mg/l	0,4 %

Totaal 257 pompstations

In uit privéwinningen afkomstig water kunnen echter veel hogere gehalten voorkomen. Zo bleek bij een in Oost-Gelderland uitgevoerd onderzoek 62 % van de in totaal 324 onderzochte monsters meer dan 50 mg/l nitraat te bevatten met een maximum van 370 mg/l [4]. In hoeverre dergelijk water voor consumptie gebruikt wordt is niet duidelijk.

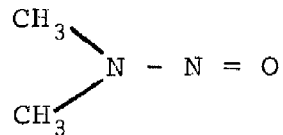
3.2.2 Nitriet

Nitriet komt van nature nauwelijks in gewassen voor maar kan als gevolg van bacteriële omzetting van nitraat echter wel in ("slecht bewaarde") levensmiddelen aanwezig zijn. Bovendien wordt nitriet (evenals overigens nitraat) vaak als conserveringsmiddel aan vleeswaren toegevoegd.

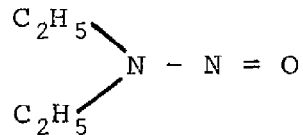
In door Nederlandse waterleidingbedrijven geleverd drinkwater liggen de gehalten praktisch altijd beneden de 0,05 mg/l.

3.2.3 N-nitrosoverbindingen

Slechts van enkele vluchtige N-nitrosoverbindingen zoals onder andere dimethylnitrosamine en diëthyl-nitrosamine is bekend in welke hoeveelheden ze in voedingsmiddelen voorkomen.



dimethylnitrosamine



diëthylnitrosamine

Met name in vleeswaren (nitriet en nitraat worden als conserveringsmiddel toegevoegd) en vis (veel vissoorten bevatten aanzienlijke hoeveelheden nitroseerbare amines zoals bijvoorbeeld dimethyl- en trimethylamine) worden soms relatief hoge (tot enkele tientallen microgrammen per kilogram) gehalten aan genoemde nitrosamines aangetroffen [5].

In het verleden gold dit ook voor bier. Ten einde het gehalte nitrosamines in bier te verlagen is een grenswaarde van 0,5 µg/l vastgesteld.

N-nitrosoverbindingen zijn ook aangetroffen in sigarettenrook [5].

Beroepsmatige blootstelling komt voor in onder andere de rubberindustrie en leerlooierijen [6].

3.3 Belasting van de mens

3.3.1 Nitraat

Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne komt op basis van analyses in 24-uursvoeding (201 duplicaatmonsters van 24-uursmaaltijden,

inclusief dranken en water) tot een gemiddelde nitraatinname van 109 mg nitraat per dag [2,7]. Deze waarde komt goed overeen met de door het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek TNO gevonden waarde van 98 mg bij 16-18 jarige jongens (analyse van 126 verschillende voedingsmiddelen). Tevens is gebleken dat 60-70 % van de nitraatinname van de gemiddelde Nederlander uit groenten afkomstig is.

In de meeste Europese landen bedraagt de gemiddelde nitraatinname omstreeks 40-140 mg per persoon per dag [8]. In extreme gevallen komen waarden van 400-500 mg voor. De Wereldgezondheidsorganisatie heeft voor nitraat een ADI ("Acceptable Daily Intake", de hoeveelheid die de mens dagelijks gedurende zijn gehele leven kan innemen zonder dat dit schadelijk is voor zijn gezondheid) vastgesteld van 3,65 mg NO_3 per kg lichaamsgewicht [10]. Voor iemand met een lichaamsgewicht van 60 kg betekent dit een dagelijkse inname van ten hoogste 220 mg NO_3 . [zie ook 3.6.1].

Uit voornoemd RIVM-onderzoek is gebleken dat 83 % van de onderzochte personen dagelijks minder dan de ADI innam, ruim 16 % tot 2 x de ADI en een kleine 2 % meer dan 2 x de ADI. Met name grote eters van bladgroenten (onder andere vegetariërs) krijgen regelmatig meer dan de ADI binnen (zie ook tabel 1). Aangezien het bij de ADI om levenslange dagelijkse inname gaat behoeven incidentele overschrijdingen overigens bepaald niet direct risico's voor de gezondheid op te leveren. Dit geldt met name voor gevallen waarin over- en onderschrijdingen elkaar regelmatig afwisselen en uitmiddelen tot een waarde beneden of in de buurt van de ADI.

In de meeste Europese landen draagt drinkwater niet meer dan 30 % bij aan de totale dagelijkse inname

van nitraat. Wanneer echter het nitraatgehalte in drinkwater meer bedraagt dan 50 mg/l kan deze bijdrage aanzienlijk hoger zijn [8].

De bijdrage van door de Nederlandse waterleidingbedrijven gedistribueerd drinkwater aan de totale dagelijkse inname van nitraat bedraagt voor het merendeel der pompstations minder dan 10 %, maar kan in enkele locaties in Limburg en Oost-Gelderland oplopen tot ongeveer 40 %.

In geval van uit privéwinningen afkomstig water dat voor consumptie gebruikt wordt kan deze bijdrage zeer aanzienlijk zijn en de inname via voedingsmiddelen ruimschoots overtreffen.

3.3.2 Nitriet

De dagelijkse inname van nitriet (zoals door het RIVM in 24-uursvoeding bepaald) bedraagt in Nederland gemiddeld 5 mg per persoon (range 1-40) [2].

De door de Wereldgezondheidsorganisatie vastgestelde ADI bedraagt 0,13 mg NO_2 -ion per kg lichaamsgewicht [10], hetgeen voor een volwassen persoon (60 kg) ongeveer 8 mg per dag inhoudt. Ook hier geldt dat bladgroente-etters de ADI regelmatig zullen overschrijden.

Naast voedsel en water levert ook in het organisme zelf, als gevolg van bacteriële omzetting, uit nitraat gevormd nitriet een belangrijke bijdrage aan de totale nitrietbelasting. Deze omzetting vindt met name in de mondholte (speeksel) plaats. Via voeding en drinkwater opgenomen nitraat draagt op deze wijze zeer aanzienlijk bij aan de totale belasting van de mens met nitriet (zie ook 3.4.2).

3.3.3 N-nitrosoverbindingen

Slechts voor dimethylnitrosamine staan gegevens ter beschikking met betrekking tot aanwezigheid in 24-uursvoeding. Op basis van analyse van 100 monsters kwam het RIV in 1978 [2] tot een waarde van 0-4,4 μg (mediaan: 0,23 μg) in deze voeding.

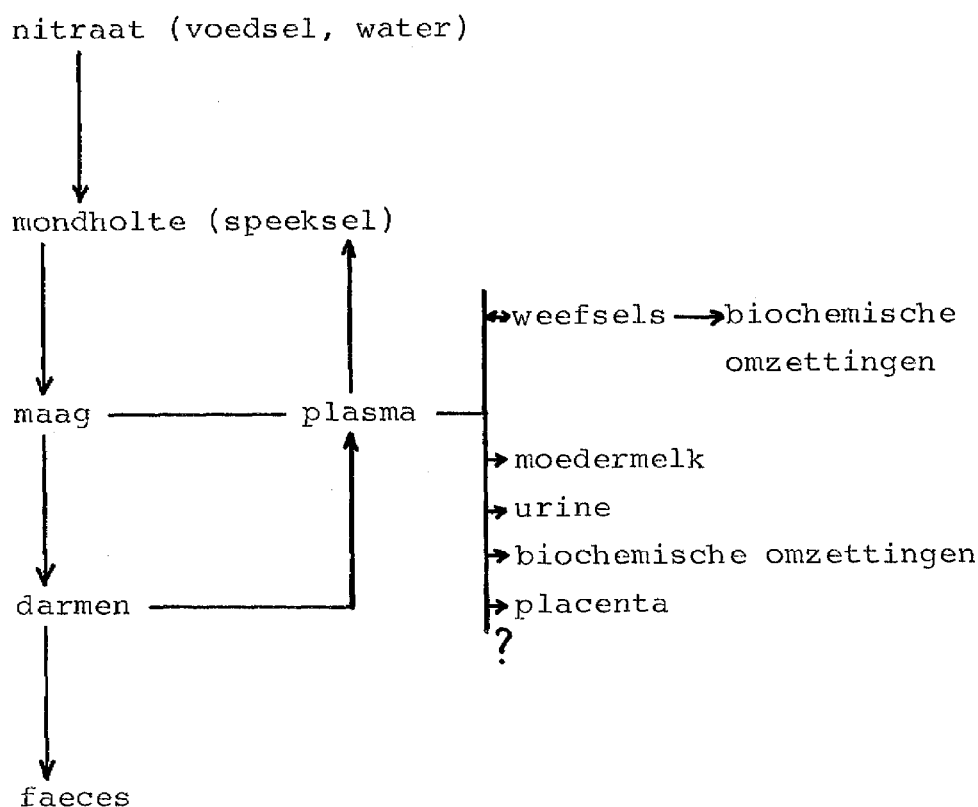
West-Duitse onderzoekers komen tot een gemiddelde dagelijkse inname van vluchtige nitrosamines van 1 μg [5]. De voor de gemiddelde Amerikaan vastgestelde waarde ligt in dezelfde orde van grootte [9, 5]. Sigarettenrokers zijn blootgesteld aan aanzienlijk hogere waarden (de rook van 1 sigaret bevat ongeveer 1 μg nitrosamines).

Op het aandeel van endogeen gevormde nitrosamines aan de totale belasting van de mens wordt ingegaan in 3.4.3.2.

3.4 Metabolisme

3.4.1 Transportroutes in het lichaam

Figuur 1 geeft een aan Hartman [11] ontleend schema van de belangrijkste transportroutes voor nitraat en nitriet in het menselijk lichaam.



Figuur 1 - Belangrijkste transportroutes voor NO_3^- en NO_2^- in het menselijk lichaam

Toelichting [11]:

- Via de mond ingenomen nitraat komt via de maag in de dunne darm terecht en vandaar in de bloedbaan. De plasma-nitraatconcentratie bedraagt (gemiddeld over 24 uur) ongeveer 2,5 mg/l maar kan oplopen tot 120 mg/l. Het nitrietgehalte van het plasma is verwaarloosbaar klein.
- Uit dierexperimenten is gebleken dat nitraat in de meeste weefsels (inclusief de hersenen) voorkomt.
- Speeksel kan aanzienlijke hoeveelheden nitraat en (als gevolg van bacteriële omzetting) nitriet bevatten (zie ook 3.4.2).
- Naast direct uit voedsel en drinkwater afkomstig nitraat bevat de maag "kringloopnitraat", afkom-

stig uit speeksel en uit het plasma.

- Uit een beperkt onderzoek is gebleken dat de hoeveelheid nitraat in moedermelk sterk afhangt van de inname van nitraat door de moeder [22].
- Over het nitraatgehalte in de placenta (moederkoek) is vrijwel niets bekend.
- De nitraat-nitrietomzettingen die in het lichaam plaatsvinden zijn vrijwel volledig het gevolg van bacteriële werking in mondholte en maagdarmkanaal.
- Nitraat wordt hoofdzakelijk via de urine uitgescheiden. Via water opgenomen nitraat wordt binnen 3 ½ uur voor ongeveer 75 % uitgescheiden. Uit groenten opgenomen nitraat binnen 7 tot 13 uur [12]. Bij ouderen verloopt de uitscheiding waarschijnlijk trager, hetgeen een hogere omzetting tot nitriet ten gevolge heeft.

3.4.2 Omzetting nitraat in nitriet

Nitraat wordt in het organisme (mens, zoogdieren) via bacteriële reductie gedeeltelijk omgezet in nitriet. Dit proces vindt hoofdzakelijk in de mondholte (speeksel) plaats.

Vastgesteld is [7,13,14] dat ongeveer 25 % van het via voedsel en water opgenomen nitraat in het speeksel terecht komt. Hiervan wordt ongeveer 20 % omgezet in nitriet, hetgeen inhoudt dat circa 5 % van alle opgenomen nitraat in de mondholte omgezet wordt in nitriet.

Eén en ander heeft tot gevolg dat het de maag binnekomende nitriet voor 80 % bestaat uit in het speeksel, als gevolg van bacteriële reductie van nitraat, gevormd nitriet.

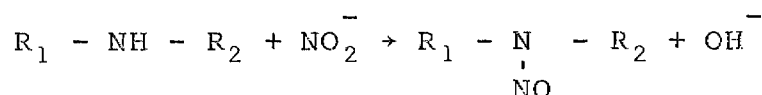
Ook in de maag kan nitraat tot nitriet worden omgezet via bacteriële reductie. Dit gebeurt echter al-

leen in neutraal milieu, en wel met name bij pasgeborenen die van nature nog geen of nauwelijks maagzuur hebben en bij mensen die als gevolg van een maagaandoening geen of weinig maagsap produceren. In het laatste geval kan de totale nitrietbelasting oplopen tot 60 mg per dag [29].

3.4.3 Vorming N-nitrosoverbindingen

3.4.3.1 Modelexperimenten [15]

Nitrosaminen worden vooral gevormd als gevolg van reactie tussen nitriet en secundaire amines. Primaire amines reageren niet, tertiaire in beperkte mate (er moet eerst een dealkyleringsstap plaatsvinden). In algemene vorm luidt de reactie:



De reactiesnelheid hangt onder andere af van de aard van de substituenten R_1 en R_2 en van de zuurgraad. Een te lage pH is enerzijds ongunstig, aangezien aminezouten gevormd kunnen worden die slechts traag met nitriet reageren, anderzijds gunstig omdat uit nitriet dan gemakkelijker het (fysiologisch gezien) eigenlijke nitroseerbare species N_2O_3 gevormd wordt. Het pH-optimum voor dialkylamines ligt in de buurt van $pH = 3$.

De snelheid waarmee de reactie plaatsvindt (althans wat de secundaire alifatische amines betreft) is evenredig met het kwadraat van de nitrietconcentratie. Voor tertiaire amines zelfs met de derde macht van de nitrietconcentratie! Dit betekent dat een geringe toename in nitrietconcentratie een relatief groot effect op de reactiesnelheid heeft.

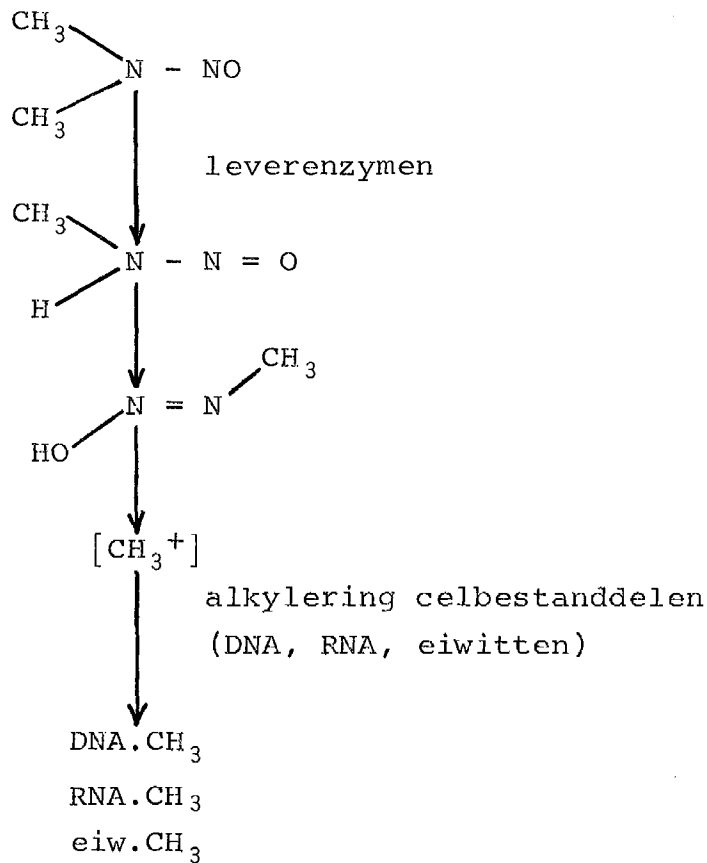
Aromatische amines (N-methylaniline, morfoline)

zijn wegens hun geringere protonenaffiniteit (minder kans op vorming van weinig reactieve aminezouten) makkelijker te nitroseren dan alifatische amines.

Nitrosamines zijn in waterig milieu betrekkelijk stabiel.

De omzetting in reactieve radicalen, de eigenlijke carcinogene agentia, geschiedt door een enzymcomplex dat in de meeste dierlijke weefsels voorkomt maar vooral in de lever. Voor dimethylnitrosamine verloopt deze omzetting volgens navolgend schema [6]:

Figuur 2 - Vorming van methylradicalen uit dimethylnitrosamine in het organisme



Alkylering van DNA is de eerste stap in een proces dat uiteindelijk kan leiden tot de vorming van kwaadaardige gezwellen.

Als gevolg van de, overigens begrijpelijke, interesse van onderzoekers in de wijze waarop omzetting van nitrosaminen tot de eigenlijke reactieve species plaatsvindt is lange tijd weinig aandacht geschonken aan ontgiftingsreacties. Dat dergelijke reacties wel degelijk plaatsvinden blijkt uit de recentelijk gerapporteerde enzymatische detoxificatie (ontgiftiging) van nitrosamines [6].

Amides kunnen met nitriet reageren tot nitrosamides. De reactie verloop sneller naarmate de pH lager is (optimum pH = 1).

Het eigenlijke nitroseerbare species is hier $H_2NO_2^+$. De reactiesnelheid is recht evenredig met de nitrietconcentratie.

Nitrosamiden ontleden in waterig milieu snel tot reactieve stoffen.

De vorming van N-nitrosoverbindingen wordt versneld door zout en thiocynaat (CNS^-), een bestanddeel van speeksel (verhoogd bij rokers!) en maagsap. Vitamine C, aminozuren (lysine), globine (in vlees) en vitamine E remmen de vorming van N-nitrosoverbindingen. De eerstgenoemde drie stoffen vangen nitriet weg [16], terwijl vitamine E de nitroseringsreactie remt [17].

Aangetoond is dat vitamine C de vorming van tumoren voorkomt bij proefdieren die een mengsel van amines en nitriet toegediend kregen.

3.4.3.2 Vorming in het organisme

3.4.3.2.1 Proefdieren [15]

In vivo (intacte organismen) nitrosaminevorming is bij proefdieren uitgebreid onderzocht. De reactie vindt vanwege de gunstige pH, vooral in de maag plaats. Vergeleken met modelmatig onderzoek, is de in vivo situatie tamelijk complex. Dient men proefdieren bijvoorbeeld eerst (met behulp van een maag-sonde) nitriet toe en vervolgens een nitroseerbaar amine, dan ontstaan in de maag veel minder nitrosamines dan in het omgekeerde geval [18] of bij gelijktijdige toediening [19].

Ook in speeksel komen N-nitrosoverbindingen voor [60].

3.4.3.2.2 De mens

Dat endogene nitrosaminevorming ook in het menselijk lichaam plaatsvindt is uit verschillende onderzoeken gebleken.

Zo troffen Oshima en Bartsch in de urine van vrijwilligers, die het aminozuur proline in combinatie met een hoeveelheid nitraat (in de vorm van bietensap) toegediend hadden gekregen, de stof N-nitrosoproline aan, een niet carcinogeen nitrosamine [20]. Het gehalte aan deze verbinding bleek recht evenredig met de opgenomen hoeveelheid proline, en evenredig met het kwadraat van de opgenomen hoeveelheid nitraat. Gelijktijdige toediening van vitamine C remde de uitscheiding van N-nitrosoproline met 80 %.

Onlangs is op het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek CIVO-TNO in Zeist een onderzoek verricht naar de in vivo-vorming van dimethylnitrosamine in het maagsap van 25 vrijwilligers [21] als gevolg van het nuttigen van maaltijden met verschillende

"eiwitbronnen" en "nitraatbronnen". Hierbij bleken maaltijden samengesteld uit combinaties van een visgerecht (vis bevat een hoog gehalte nitroseerbare verbindingen, [23]) en een nitraatrijke groente dit gehalte in het maagsap te doen toenemen (tot maximaal 30 µg/kg maagsap, 2 uur na de maaltijd). Deze toename was bij benadering evenredig met het nitraatgehalte in de groenten en werd gedeeltelijk geremd door gelijktijdige inname van vitamine C. Daarentegen hadden maaltijden bestaande uit combinaties van vlees- of eigerechten en een nitraatrijke groente nauwelijks of geen effect op het gehalte dimethylnitrosamine in het maagsap.

3.5 Toxische effecten

3.5.1 Methemoglobinemie

Methemoglobinemie is de aanwezigheid in het bloed van methemoglobine, een oxydatieprodukt van het zuurstofbindende bloedeiwit hemoglobine. Methemoglobine kan onder andere ontstaan als gevolg van een reactie tussen hemoglobine en nitriet, waarbij het in het hemoglobine aanwezige Fe(II) wordt geoxydeerd tot Fe(III). In tegenstelling tot hemoglobine, is methemoglobine niet in staat zuurstof reversibel te binden zodat zuurstoftekort kan ontstaan.

De vorming van methemoglobine is een reversibele (omkeerbare) reactie. Onder normale omstandigheden is ongeveer 2 % van het hemoglobine in de vorm van methemoglobine aanwezig [24]. Bij 10 % methemoglobine is er sprake van cyanose (blauwzucht), blauwe verkleuring van huid en slijmvliezen, als gevolg van zuurstoftekort in de weefsels. Dit tekort kan bestreden worden door toediening van methyleenblauw

of vitamine C [25]. Bij 50 % of meer methemoglobine is geen herstel van het zuurstoftransport meer mogelijk.

Het voorkomen van methemoglobinemie bij babies wier flesvoeding met nitraatrijk water bereid was vormt één van de weinige voorbeelden waarin vaststaat dat drinkwater de veroorzaker van de ziekte was [26]. Het feit dat met name babies een risicogroep vormen is onder andere te wijten aan:

- hun geringe bloedvolume
- een, op basis van het lichaamsgewicht, hoge waterinname.
- Een relatief hoog percentage gemakkelijk oxideerbaar foetaal hemoglobine, gekoppeld aan een relatief lage activiteit van het enzym (NADH methemoglobine reductase) dat methemoglobine weer tot hemoglobine kan omzetten.
- Een, vooral bij met rundermelk gevoede kinderen, hoge pH in de maag, leidend tot een hoge concentratie aan bacteriën die nitraat in nitriet kunnen omzetten.

Sinds 1945 zijn in de wereldliteratuur 2000 door nitraatrijk water veroorzaakte gevallen van methemoglobinemie bij kinderen gerapporteerd, waarvan 8 % met dodelijke afloop [25,27].

In vrijwel alle gevallen ging het om uit privéwoningen afkomstig of met bacteriën verontreinigd water in met name ontwikkelingslanden.

In de literatuur bestaat veel onduidelijkheid over de nitraatgehaltenes in drinkwater die tot vergiftigingsverschijnselen aanleiding gegeven hebben [30]. In een aantal gevallen is zelfs helemaal niet bekend om welke concentraties het ging of zijn de op-

gegeven waarden, vanwege het feit dat pas watermonsters genomen werden enige tijd na waarneming van vergiftigingsverschijnselen, misleidend. Ook de bijdrage van nitraat en nitriet uit levensmiddelen (met name bladgroenten) is een onzekere factor in het geheel.

In de meerderheid van de gevallen ging het echter om gehalten in het water van 100 mg/l nitraat en hoger en zelden om concentraties kleiner dan 50 mg/l [25,26,27], reden voor de Wereldgezondheidsorganisatie om voor drinkwater een richtwaarde van 50 mg/l aan te bevelen [28].

3.5.2 Overige toxische effecten

Volwassenen zouden tijdelijk zeer hoge doseringen nitraat kunnen verdragen zonder nadelige gevolgen voor de gezondheid. Zo is melding gemaakt van mensen die zeven gram per dag gedurende vijf maanden als diureticum (urinedrijvend middel) kregen toegediend zonder waarneembare gezondheidsschade (31, 32). Over de lange termijneffecten van dergelijke hoge (sub)acute doseringen is niets bekend.

Mogelijk aan nitraat toe te schrijven effecten op het centrale zenuwstelsel bij de mens zijn gerapporteerd door Petukhov en Ivanov (33). Bij 39 Russische kinderen die dagelijks aan drinkwater met een nitraatgehalte van 105 mg/l waren blootgesteld constateerden zij een, in vergelijking tot een controlegroep met een gehalte van 8 mg/l, vertraagde reactie op auditieve en visuele prikkels. Bepaling van het methemoglobinegehalte in het bloed van beide groepen wees uit dat het bloed van de hoge nitraatgroep 5,3 % methemoglobine bevatte en dat van de controlegroep minder dan 2 %. Aangezien een me-

themoglobinegehalte kleiner dan 10 % over het algemeen als klinisch irrelevant wordt beschouwd is, alvorens definitieve conclusies te kunnen trekken met betrekking tot mogelijke effecten van nitraat op het centrale zenuwstelsel, nader onderzoek noodzakelijk.

Door een aantal onderzoekers is een mogelijk nadelig effect van chronische blootstelling aan drinkwater met een hoog nitraatgehalte op het cardiovasculaire systeem (hart en bloedvaten) gesuggereerd. Zo wordt het significant hogere risico op verhoogde bloeddruk bij inwoners van Colorado (VS) door Morton et al (34) in verband gebracht met de hoge nitraatgehaltenes in het drinkwater van deze Amerikaanse staat. Deze waarneming wordt bevestigd door Malmberg et al (35). Daarentegen waren sterfte aan hart- en vaatziekten en nitraatgehaltenes in drinkwater in een Britse studie juist negatief gecorreleerd (36).

3.5.3 Rol bij het ontstaan van kanker

Nitraat speelt mogelijkerwijze, via vorming in de maag van N-nitrosoverbindingen, een rol bij het ontstaan van maagkanker. Alvorens hier nader op in te gaan zal eerst iets worden verteld over de resultaten van het onderzoek naar de carcinogene werking van N-nitrosoverbindingen bij proefdieren.

3.5.3.1 Onderzoek bij proefdieren [6]

Van de meer dan 300 verschillende N-nitrosoverbindingen die onderzocht zijn bleek ongeveer 90 % kankerverwekkend. Tumorstichting treedt daarbij met name op in: hersenen en centrale zenuwstelsel, mondhol-

te, slokdarm, maag, darmen, luchtpijp, longen, lever, nieren, urineblaas, alvleesklier, bloedvormend apparaat, hart en huid. De opvallende orgaanspecificiteit van de carcinogene werking hangt hoofdzakelijk af van de chemische structuur van de betreffende verbinding.

N-nitrosoverbindingen zijn kankerverwekkend bij 39 verschillende diersoorten, van vis en slang tot mensaap; tot nog toe is geen enkele diersoort resistent gebleken.

De voor tumorvorming noodzakelijke dosis is laag. Reeds bij doseringen van ongeveer 1 mg/kg treedt vorming van kwaadaardige gezwellen op.

3.5.3.2 Carcinogeniteit bij de mens [6]

Voor carcinogene werking van N-nitrosoverbindingen bij de mens bestaan slechts indirecte aanwijzingen. Behalve op de grote overeenkomsten in metabolisme van deze verbindingen bij mens en dier berusten deze op in de literatuur beschreven gevallen van acute leukemie na behandeling van hersentumoren met N-nitrosoourea-derivaten.

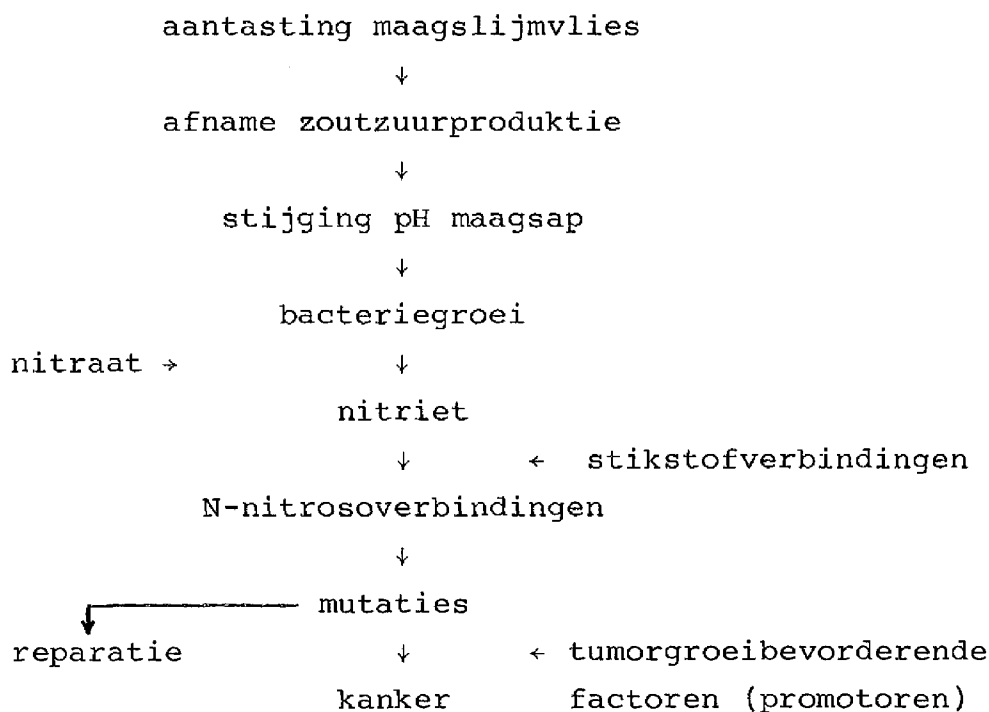
Veel is geschreven over de mogelijke rol van in de maag uit nitraat gevormde N-nitrosoverbindingen bij het ontstaan van maagkanker.

Maagkanker

Ten aanzien van het ontstaan van dit type kanker bestaan verschillende hypothesen. Volgens de meest geaccepteerde theorie van Correa [38] begint het proces met degeneratieve veranderingen in het maagslijmvlies. Er zijn aanwijzingen dat sterk gezouten voedingsmiddelen (zoals sommige Japanse groenten in het zuur) hierbij een rol spelen. Het slijmvlies verliest als gevolg van deze veranderingen zijn be-

scherming tegen agressieve componenten van de maaginhoud. Tegelijkertijd neemt de zuurgraad van het maagsap af waardoor zich nitraatreducerende bacteriën kunnen ontwikkelen met als gevolg dat de vorming van kankerverwekkende N-nitrosoverbindingen wordt gestimuleerd. Of, in schema:

Figuur 3 - Model voor het ontstaan van maagkanker



Voor deze hypothese bestaan verschillende aanwijzingen. Bij patiënten met een aangetast maagslijmvlies, maagkanker of maagzweren is een sterke correlatie gevonden tussen de pH van het maagsap en concentraties nitriet, N-nitrosoverbindingen en het aantal bacteriën [39]. Wanneer ratten met een hoog zoutdieet gevoed werden ontstonden meer tumoren dan op een controlevoeding [40]. Keukenzout verhoogt de penetratie van carcinogene stoffen in de maagwand van proefdieren [41].

Veel epidemiologisch onderzoek is gedaan naar de factoren die bij het ontstaan van maagkanker een rol spelen. In een onlangs verschenen rapport van de studiegroep "Voeding en kanker" van de Nederlandse Vereniging voor Voedingsleer en Levensmiddelen-technologie [42] over voeding en maagkanker worden deze onderverdeeld in persoonsgebonden-, omgevings- en voedingsfactoren.

Persoonsgebonden factoren

Vastgesteld is dat personen met atrofische gastritis (gedegeneerd maagslijmvlies) een verhoogde kans op maagkanker hebben. Of maagzweren voor maagkanker disponeren is onbekend. De betekenis van erfelijke factoren is onduidelijk. Vrijwel overal ter wereld komt maagkanker meer bij mannen voor dan bij vrouwen.

Omgevingsfactoren

Verschillende beroepen zijn in verband gebracht met maagkanker: onder andere mijnbouw, metaalbewerking, houtbewerking en rubberindustrie.

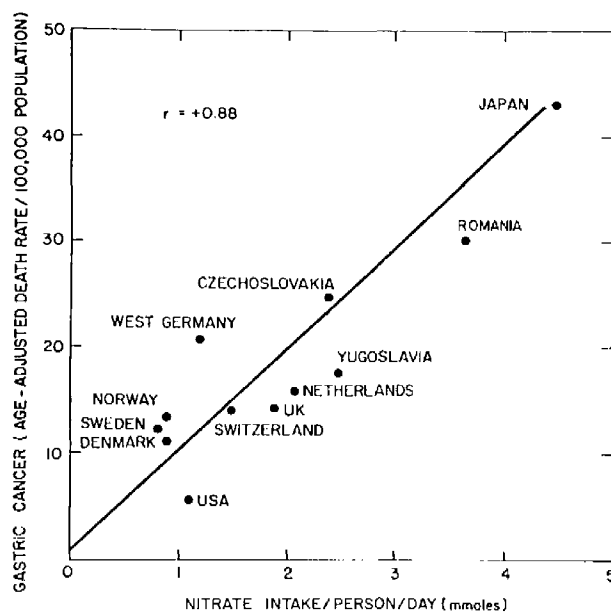
Ook sociaal-economische factoren spelen een rol. Zo is overal ter wereld het risico op maagkanker het hoogst bij arme bevolkingsgroepen (als gevolg van een aan slechte mondhygiëne te wijten hoge concentratie nitraatreducerende bacteriën in het speeksel?).

Op het verband tussen nitraatgehaltes in drinkwater en maagkanker wordt afzonderlijk ingegaan.

Voedingsfactoren

Tal van onderzoekingen zijn gedaan naar het verband tussen voeding en het optreden van maagkanker (voor overzichten [29, 42 en 43]). Daarbij is gebleken dat sommige voedingsbestanddelen positief en andere ne-

gatief geassocieerd zijn. Tot de eerste groep behoren nitraat, nitriet, N-nitrosoverbindingen en nitroseerbare verbindingen. In een recente publicatie wordt door Hartman voor een twaalftal landen een opmerkelijk hoge correlatie ($r = 0,88$) aangetoond tussen nitraatopname en maagkankersterfte.



Figuur 4 - Relatie tussen maagkankersterfte en nitraatinname voor 12 landen (1 mmol = 62 mg) [29]

In het eerdergenoemde rapport van de Nederlandse Vereniging voor Voedingsleer en Levensmiddelen technologie [42] wordt er overigens op gewezen dat de resultaten van dergelijke zogenoemde ecologische correlatiestudies weinig zeggen over oorzaak en gevolg, onder andere omdat andere met maagkanker geassocieerde factoren doorgaans niet onderzocht zijn.

Ook de Wereldgezondheidsorganisatie heeft er recentelijk [8] op gewezen dat epidemiologische studies

waarin het optreden van sterfte als gevolg van maagkanker bij totale bevolkingen in verband wordt gebracht met nitraatexpositie-schattingen weinig geschikt zijn om oorzakelijke verbanden aan te tonen. Aanbevolen wordt om in toekomstige studies de totale nitraatinnname van afzonderlijke individuen te meten.

Dalende sterfte

Evenals in de meeste andere landen is de sterfte ten gevolge van maagkanker in Nederland sinds 1950 zeer sterk dalende. Voor mannen daalde de sterfte van 45 per 100.000 in 1950 naar 20 in 1980. Voor vrouwen van 32 naar 8 [42,55].

Deze daling kan niet volledig toegeschreven worden aan verbeterde therapeutische mogelijkheden en diagnostiek van maagaandoeningen. Aangenomen moet daarom worden dat ook de incidentie (optreden, vóórkomen) van maagkanker is afgenomen.

Nitraat in drinkwater en maagkanker

Onder andere Fraser heeft zich tamelijk uitgebreid beziggehouden met de relatie tussen nitraatgehalten in drinkwater en het optreden van maagkanker [25, 27]. Op basis van de tegenstrijdige resultaten van door haarzelf en anderen verricht onderzoek [44 tot en met 51] concludeert zij dat voor een dergelijk verband geen overtuigend bewijs bestaat. Zwak punt in de meeste van de gedane onderzoeken is volgens haar het ontbreken van informatie omtrent de bijdrage van drinkwater aan de totale dagelijkse nitraatbelasting.

Uit recentelijk door haarzelf en medewerkers in Norfolk (Engeland) uitgevoerd onderzoek is gebleken, dat bij nitraatconcentraties in drinkwater tot 50 mg/l 30 %, bij concentraties van 50-100 mg/l

70 % en bij concentraties hoger dan 100 mg/l 80 % van de totale dagelijkse inname van nitraat afkomstig was uit drinkwater. Eerder genoemde studies naar het verband tussen nitraat in drinkwater en het optreden van maagkanker zijn echter praktisch allemaal uitgevoerd in een concentratierange tot 50 mg/l. Hieruit kan worden geconcludeerd (aldus Fraser) dat bij een normaal westers dieet drinkwater dat maximaal 50 mg/l nitraat bevat maximaal 30 % aan de totale dagelijkse inname van nitraat bijdraagt en dat voedsel de belangrijkste nitraatbron is [52].

In het summary report van de in maart 1984 in Kopenhagen gehouden WHO-meeting over de gezondheidsaspecten van nitraat in drinkwater worden de volgende conclusies getrokken [8]:

- er is geen overtuigend bewijs voor een relatie tussen maagkanker en nitraatgehalten in drinkwater beneden de 50 mg/l;
- er zijn geen duidelijke epidemiologische aanwijzingen voor een verband tussen maagkanker en drinkwater dat hogere nitraatgehaltes bevat, maar een dergelijk verband kan, als gevolg van de ontoereikendheid van de beschikbare gegevens, niet worden uitgesloten.

3.6 Normstelling

3.6.1 Acceptable Daily Intake

Zoals vermeld in 3.3.1 heeft de Wereldgezondheidsorganisatie voor nitraat een ADI vastgesteld van ongeveer 4 mg NO₃ per kg lichaamsgewicht.

Deze waarde is gebaseerd op de resultaten van een in 1950 uitgevoerde chronische studie bij ratten

[56] welk een no-effect-level opleverde van 500 mg/kg natriumnitraat.

Deling door een veiligheidsfactor van 100 leidt tot een ADI van 5 mg/kg natriumnitraat. Bij een gemiddeld lichaamsgewicht van 60 kg betekent dit een dagelijkse inname van ten hoogste 220 mg nitraat.

De ADI van ongeveer 0,1 mg nitriet per kg lichaamsgewicht is eveneens gebaseerd op de resultaten van chronische (gedurende minimaal 90 % van de levensduur) studies bij ratten [57]. Toepassing van een factor 500 op de gevonden no-effect-level van ongeveer 100 mg/kg levert een ADI van 0,2 mg/kg natriumnitriet.

Voor een volwassene houdt dit een maximale dagelijkse inname van ongeveer 8 mg nitriet in.

Aangetekend dient te worden dat het hier, vanwege de kans op nitrosaminevorming, om een tijdelijke ADI gaat. Tweede voetnoot van de WHO is dat zuigelingenvoeding, met het oog op het risico van methemoglobinemie, geen toegevoegd nitriet behoort te bevatten.

3.6.2 Gehaltes in voedingsmiddelen

Ten einde de belasting van de mens met nitraat en nitriet zo laag mogelijk te houden zijn in het verleden in het kader van de Warenwet reeds eisen gesteld aan gehalten in vleeswaren (respectievelijk 300 en 130 mg/kg).

Gezien echter de, in vergelijking tot de normen van de Wereldgezondheidsorganisatie, te hoge belasting met nitraat en nitriet (zie 3.3) en vanwege de mogelijke relatie tussen nitraatopname en het ontstaan van maagkanker (zie 3.5.3.2) heeft de Nederlandse overheid besloten tot maatregelen om genoemde belasting verder te verlagen.

Aangezien met name bladgroenten in belangrijke mate bijdragen aan de dagelijkse inname van nitraat zijn daarom maximale waarden vastgesteld voor nitraatgehaltenes in een aantal bladgroenten. Deze luiden voor gewassen onder glas 5000 mg/kg, en voor de volle grond 4000 mg/kg. Het ligt in de bedoeling om, afhankelijk van de resultaten van nader onderzoek (toxicologisch ten aanzien van de effecten en landbouwkundig ten aanzien van de mogelijkheden) deze grenswaarden in de loop der tijd verder te verlagen.

Wat nitrosamines betreft bestaan er grenswaarden voor bier (0,5 µg/l) en voor de afgifte uit baby-spenen.

3.6.3 Drinkwater

In tabel 3 zijn de drinkwaternormen voor nitraat en nitriet bijeengebracht van de Wereldgezondheidsorganisatie (WHO), de EG, de Nederlandse overheid (Waterleidingbesluit) en de VEWIN.

Tabel 3 - Drinkwaternormen voor nitraat en nitriet

	nitraat (mg/l)		nitriet mg/l	
	RN	MTC	RN	MTC
	*			
(1) WHO (1984)	10(als N)	-	-	-
(2) EG (1980)	25	50	-	0,1
(3) Waterleiding- besluit	oud (1960)	100	-	0,1
	nieuw (1984)	50	-	0,1
(4) VEWIN-aan- bevelingen	oud (1960)	-	-	-
	concept nieuw (1984)	25	-	0,05

* ≈ 44 ng/l NO₃⁻

RN = Richtniveau

MTC = Max. Toelaatbare Conc.

Opmerkingen bij de tabel:

- (1) Het betreft hier zogenaamde "guideline values". De nitraatnorm is ondergebracht in tabel II van de guidelines die de "inorganic constituents of health significance" bevat. Uit de toelichting blijkt dat de waarde van 10 mg/l nitraat-N gebaseerd is op het feit dat bij deze en lagere concentraties geen bewezen gevallen van methemoglobinemie (zie 3.5.1) zijn gerapporteerd.
- (2) De vermelde normen zijn afkomstig uit bijlage 1, tabel C (waarin "parameters betreffende ongewenste stoffen") van de betreffende EG-richtlijn.
- (3) De genoemde waarden staan vermeld in tabel III van het nieuwe Waterleidingbesluit waarin parameters die onder bepaalde omstandigheden (uitzonderlijke weersomstandigheden, natuurlijke gesteldheid en de structuur van de bodem en de invloed daarvan op het water) mogen worden overschreden. Overigens is nitraat van een zodanige toxicologische betekenis dat een ont-heffing niet aannemelijk is [53].
- (4) De concept-aanbeveling voor nitriet luidt 0,05 mg/l, omdat er bij dat gehalte al sprake is van onvolledige nitrificatie in filters van productiebedrijven van drinkwater [54].

Buitenland

Met het oog op de "theoretische mogelijkheid van een verband tussen nitraatname en maagkanker" heeft The Joint Committee on Medical Aspects of Water Quality in Engeland onlangs [58] het volgende aanbevolen:

- a. de nitraatconcentratie in door waterleidingbedrijven geleverd drinkwater mag maximaal 100 mg/l bedragen. Aanbevolen wordt een gehalte van

beneden de 50 mg/l.

- b. Bij overschrijding van het 50 mg/l-niveau dienen de gezondheidsautoriteiten en artsen in het betreffende gebied gewaarschuwd te worden met als opdracht extra alert te zijn op het voorkomen van methemoglobinemie bij kinderen.

Wanneer het nitraatgehalte boven de 100 mg/l stijgt dient nitraatarm water verschaft te worden ter bereiding van babyvoeding.

3.6.4 Drinkwater bestemd voor dierlijke consumptie [59]

Een volwassen rund kan ongeveer 50 à 60 gram NO_3^- per dag opnemen zonder risico's. Wanneer het voer rijkelijk veel NO_3^- bevat (zoals jong gras, stoppelknollen, etc.) moet rekening gehouden worden met een aanzienlijke opname van nitraat uit voer, zodat het drinkwater (bijna) geen nitraat meer mag bevatten (zie voorbeeld).

Voorbeeld:

maximale nitraatopname van een rund met een pensinhoud van 60 à 70 liter: 50 gram nitraat per 24 uur.
ruwvoeropname : 12 kg droge stof per dag.
drinkwateropname : 50 liter per dag.

nitraatgehalte in voer (%)	toegestane nitraatgehalte in drinkwater (mg/l)
0,25	100
0,30	100
0,35	100
0,40	40
0,45	0
0,50	0

Kuilvoer van normaal gras bevat 0,05 tot 0,25 % ds (= droge stof) nitraat, gras bevat 0,3 tot 4,5 % ds nitraat (jong gras bevat veel nitraat), stoppelknollen bevatten 1,0 tot 3,0 % droge stof nitraat.

3.7 Samenvatting en conclusies

1. Met name bladgroenten dragen in belangrijke mate bij aan de dagelijkse belasting van de mens met nitraat. De bijdrage van door de waterleidingbedrijven geleverd drinkwater bedraagt in het algemeen minder dan 10 %, maar kan in een aantal gevallen oplopen tot ongeveer 40 %.
2. De door de Wereldgezondheidsorganisatie vastgestelde Acceptable Daily Intake (ADI) voor nitraat wordt door personen die dagelijks veel bladgroenten eten nogal eens overschreden.
3. Nitraat zelf is voor de mens weinig toxisch.
4. Via water en voeding opgenomen en als gevolg van bacteriële omzetting uit nitraat gevormd nitriet kan met hemoglobine (het zuurstofbindend bloed-eiwit) reageren tot methemoglobine waardoor ademnood ("blauwe babies") kan ontstaan. Een drinkwaternorm voor nitraat van maximaal 50 mg/l werkt met betrekking tot het ontstaan van deze ziekte voldoende preventief.
5. Uit nitriet en bepaalde stikstofverbindingen (amines, amides) kunnen voor proefdieren kanker-
verwekkende N-nitrosoverbindingen worden gevormd. Vastgesteld is dat deze verbindingen ook in het menselijk lichaam gevormd worden.
6. Er is geen overtuigend bewijs voor een verband tussen het optreden van maagkanker en het consumeren van drinkwater met een nitraatgehalte kleiner of gelijk aan 50 mg/l (Maximaal Toelaatbare Concentratie Waterleidingbesluit).

3.8

Literatuur

1. Aldershoff, W.G., *Bedrijfsontwikkeling* 13, 273-280 (1982).
2. Staarink, T., *Het contaminantenboekje* (1982).
3. VEWIN (1982), *De uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek 1981*. VEWIN, Rijswijk.
4. *Gegevens ter beschikking gesteld door de Stichting Waterlaboratorium Oost*.
5. Scanlan, R.A., *Cancer Res. (suppl.)* 43, 2435-2440 (1983).
6. Preussmann, R., *Naturwissenschaften* 71, 25-30 (1984).
7. Stephany, R.W. and Schuller, P.L., *Oncology* 37, 203-210 (1980).
8. *Summary Report WHO-meeting Copenhagen, 5-9 maart 1984*.
9. *Nat. Ac. of Sciences: The health effects of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. Part I*, Washington DC: Nat. Ac. Press (1983), pp. 1-544.
10. *World Health Organisation, WHO Food Additives Series no. 5* (1974).

11. Hartman, P.E., Nitrates and nitrites. In de Serres and Hollander (eds.): "Chemical Mutagens", vol. 7. New York: Plen. Press, pp. 211-294 (1982).
12. Selenka, F.: Nitrat- und Nitritaufnahme durch Wasser und Lebensmittel. In Selenka, F.: Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, pp. 115-127 (1982).
13. Spiegelhalder, B., Eisenbrand, G. and Preussmann, R., Food Cosmet. Toxicol. 14, 545-548 (1976).
14. Eisenbrand, G., Spiegelhalder, B. and Preussmann, R., Oncology 37, 227-231 (1981).
15. Sander, J.: Endogene Nitrosaminentstehung. In Selenka, F.: Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, pp. 149-156 (1982).
16. Raaymakers, J.E.A.M. en Wieriks, J., Chem. Mag. blz. 287 (1980).
17. Newmark, H.L. and Mergens, W.J.: Blocking nitrosamine formation using ascorbic acid and α -tocopherol. In: Bruce, P., Correa and Lippin (red.): Gastrointestinal cancer: endogenous factors. Branbury Report 7, Cold Spring Laboratory, p. 285 (1981).
18. Epstein, S.S.: In vivo studies on interactions between secondary amines and nitrites or nitrates. In: Bogovski, P., Preussmann, R., Walker, E.A. and Davis, W., N-Nitroso compounds.

- Analysis and formation. IARC Scientific Publ. 3, Lyon (1972).
19. Sander, J., Z. Krebsforsch. 76, 93-96 (1971).
 20. Oshima, H. and Bartsch, H., Cancer Res. 41, 3658-3662 (1981).
 21. Groenen, P.G.J., CIVO-TNO, persoonlijke mededeling (1984).
 22. Mondelinge mededeling Hoofdinspectie Levensmiddelen (1984).
 23. Thaler, H., Dts. med. Wschr. 47, 1740 (1976).
 24. Toussaint, W. und Würkert, K.: Methämoglobinämie in Säuglingsalter. In Selenka, F: Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, pp. 137-142 (1982).
 25. Fraser, P. and Chilvers, C., Science of the Tot. Environ. 18, 103-116 (1981).
 26. Report by the: International Standing Committee on Water Quality and Treatment. Nitrate in Water Supplies, Aqua 1, 5-24 (1974).
 27. Fraser, P: Epidemiology and water quality. A WRC conference on: environmental protection: standards compliance and costs. Keele (1983).
 28. World Health Organization, Guidelines for drinking water quality (1983).
 29. Hartman, P.E., Environm. Mutagen. 5, 111-121 (1983).

30. Borneff, M., Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 172, 59-66 (1980).
31. Keith, N.M., Whelan, M. and Bannick, E.G.; Arch. Int. Med. 46 797-832 (1930)
32. Froeling, P.G.A.M. and Prenen, H.; Neth, J.; Med. 20 26-27 (1977)
33. Petukhov, N.J. and Ivanov, A.V., Hyg. Sanit. 35, 29-32 (1970)
34. Morton, W.E., Am. J. Publ. Hlth. 61, 1371-1378, (1971)
35. Malberg, J.W., Savage, E.P. and Osteryoung, J., Env. Poll, 15, 155-160 (1978)
36. Pocock, S.J., Shaper, A.G., Cook, D.G., Packham, R.F., Lacey, R.F., Powell, P. and Russell, P.F., Brit. Med. J. 280, 1243-1249 (1980).
37. IARC Monograph 17 (1978)
38. Correa, P., Haenszell, W. and Cuello, C., Lancet 11, 58 (1975).
39. Reed, P.I., Haines, K., Smith, P.L.R. et al, Lancet, 11, 550 (1981)
40. Tatematsu, M., Takahashi, M., Fukushima, S., e.a., J. Nat. Cancer Inst. 55, 101 (1975).
41. Capoferro, R. and Togersen, O., Scand. J. Gastroenterol. 9, 343 (1974).

42. v. Faassen, A. en Pieters, J.J.L., Voeding 44, 378-420 (1983).
43. Mirvish, S., J. Nat. Cancer Inst. 71, 631-647 (1983).
44. Davies, J.M., Brit. J. Cancer 41, 438-445 (1980).
45. Beresford, S.A.A., Int. J. Epidemiol. 10, 103-115 (1981).
46. Beresford, S.A.A., Int. J. Epidemiol. (in press).
47. Zaldivar, R. and Wetterstrand, W.H., Z. Krebsforsch. 92, 227-234 (1978).
48. Juhasz, L., Hill, M.J. and Nagy, G., JARC Sc. Publ. 31, 619-623 (1980).
49. Amadori, D., Ravaioli, A., etc., Tumori 66, 145-152 (1980).
50. Jensen, O.M., Ecotox. and Env. Safety 6, 258-267 (1982).
51. Vincent, P., Dubois, G. and Leclerc, H., Rev. Epidém et Santé Publiq. 31, 199-207 (1983).
52. Chilvers, C., Inskip, H., Caygill, C., Bortholomew, B., Fraser, P. and Hill, M., Submitted for publication.
53. Trouwborst, T., H₂O 16, 557-561 (1983).

54. Van Winkelen, J.C., *H₂O* 16, 474-476 (1983).
55. Hoogendoorn, D., *Ned. Tijdschr. Geneesk.* 127, 1661-1668 (1983).
56. WHO Food Additives Series, 1974, no. 5.
57. WHO Food Additives Series, 1976, no. 10.
58. *Water Bulletin*, 19 april 1984, 6-7.
59. Mogelijkheden voor onderzoek en normaalwaarden, uitgave Stichting Gezondheidszorg voor Dieren, 1983.
60. Hart, J. and Walters, C.L., *Food Chem. Toxic.* 21, 749-753 (1983).

4 DENITRIFICATIE DOOR BACTERIEN

4.1 Inleiding

4.1.1 Algemeen

Dit hoofdstuk gaat in op enkele microbiologische achtergronden van de denitrificatie door bacteriën. Hierbij is de nadruk gelegd op aspecten die van belang zijn bij het optreden en het toepassen van het denitrificatieproces bij de bereiding van drinkwater. De geohydrologische en procestechnologische aspecten van de denitrificatie door bacteriën komen in de hoofdstukken 2 en 6 aan de orde.

4.1.2 Denitrificatie en denitrificerende bacteriën

Anorganische en organische stikstofverbindingen zijn belangrijk in de stofwisseling van micro-organismen, planten, dieren en de mens. Organische stikstofverbindingen vormen essentiële bouwstenen van het levend materiaal. Voor de synthese (assimilatie) van deze bouwstenen nemen micro-organismen en hogere planten onder meer anorganische stikstofverbindingen op, en wel met name nitraat (NO_3), ammoniak (NH_3) en stikstofgas (N_2). Microbiologische afbraakprocessen maken uit organische stof weer ammoniak vrij.

Anorganische stikstofverbindingen spelen tevens een belangrijke rol bij oxydatieprocessen (dissimilatie) waarmee levende organismen energie produceren. Ammoniak en ook nitriet kunnen als energiebron (waterstofdonor, electronendonor) dienen voor de zogenaamde nitrificerende bacteriën. Bij dit proces treedt zuurstof als electronenacceptor op en worden nitriet en nitraat gevormd. Bij lage zuurstofspan-

ning en in afwezigheid van zuurstof worden nitraat en nitriet door een groot aantal bacterietypen als elektronenacceptor benut. Organische en bepaalde anorganische verbindingen fungeren hierbij als electronendonor. Nitraat en nitriet worden onder deze omstandigheden in stikstofgas omgezet. Dit proces wordt denitrificatie genoemd. De opname van nitraat als stikstofbron voor de synthese van biomassa valt als zodanig niet onder het begrip denitrificatie. Dit geldt ook voor omzetting van nitraat in ammoniak.

Voor een schematische weergave van de processen waarbij de verschillende anorganische stikstofverbindingen zijn betrokken, de zogenaamde "stikstofcyclus", wordt verwezen naar figuur 2.1 van hoofdstuk 2.

Bacteriën die nitraat onder anaerobe omstandigheden benutten als electronenacceptor komen wijd verbreid voor in de natuur (water en bodem). Deze denitrificerende bacteriën kunnen worden onderscheiden naar de aard van de energiebron. Chemoheterotrofe denitrificerende bacteriën gebruiken organische verbindingen als energiebron en tevens als koolstofbron voor de vorming van het celmateriaal. Chemo-autotrofe denitrificerende bacteriën gebruiken bepaalde anorganische verbindingen (waaronder sulfide, zwavel en thiosulfaat maar ook waterstofgas) als energiebron. Voor de synthese van het celmateriaal wordt met de gewonnen energie kooldioxide (CO_2) uit het milieu opgenomen. In tabel 1 is een aantal belangrijke bacterietypen opgesomd die nitraat kunnen omzetten in stikstofgas.

Tabel 1 - Enkele soorten denitrificerende bacteriën

<u>Geslacht/soort</u>	<u>Aard energiebron</u>
<u>Pseudomonas fluorescens</u>	organische stof
<u>Pseudomonas putida</u>	"
<u>Pseudomonas aeruginosa</u>	"
<u>Pseudomonas stutzeri</u>	"
<u>Pseudomonas denitrificans</u>	"
<u>Pseudomonas mendocina</u>	"
<u>Pseudomas sp. div.</u>	"
<u>Micrococcus denitrificans</u>	"
<u>Bacillus spp.</u>	"
<u>Alcaligenes spp.</u>	"
<u>Hyphomicrobium spp.</u>	" (methanol)
<u>Thiobacillus denitrificans</u>	anorganische ver- binding ($S^=$, S^0 , $S_2O_3^=$)
<u>Thiomicrospira denitrificans</u> ^a	" " "

^aBeschreven door Timmer-Ten Hoor (1977)

4.1.3 Denitrificatie in bodem en water

Omzetting van nitraat in stikstofgas door bacteriën is een algemeen op het grensvlak van bodem en water optredend proces. Voorwaarde hierbij is enerzijds dat het milieu ter plaatse zuurstofarm of zuurstofloos is en tevens dat voldoende energiebronnen (anorganisch en/of organisch) en nitraat aanwezig zijn. In relatie tot de drinkwatervoorziening zijn vooral de denitrificatieprocessen van belang die optreden bij bodempassage van het water (waaronder duininfiltratie en oeverfiltratie) en bij opslag van water in spaarbekkens. In meer algemene zin zijn denitrificatieprocessen van belang bij agrari-

sche activiteit en bij de behandeling van afvalwater.

Bacteriën die nitraat in stikstofgas kunnen omzetten zijn frequent aanwezig in zuurstofhoudend drinkwater. Een groot deel (40-60 %) van de vertegenwoordigers van de soorten Pseudomonas fluorescens en P. putida kan onder geschikte omstandigheden (anaerobie) denitrificeren. Deze bacteriesoorten omvatten tenminste 16 denitrificerende biotypen (Van der Kooij, 1977; 1979). Fluorescerende pseudomonassen aanwezig in drinkwater bereid uit aerob grondwater (zonder behandeling) behoren vrijwel alle tot denitrificerende biotypen hetgeen erop wijst dat in dit water tijdens verblijf in de bodem denitrificatie optreedt. Het koloniegetal bepaald bij 37 °C van deze drinkwatertypen is in het algemeen laag (< 1/ml) maar bestaat vrijwel geheel uit denitrificerende bacteriën. Bij duininfiltratie en bij oeverfiltratie treedt afhankelijk van de bodemgesteldheid een belangrijke nitraatverwijdering door denitrificatie op. De mate van denitrificatie wordt bepaald door de aanwezigheid van veenlagen in de bodem. Kölle en medewerkers (1983) namen een sterke denitrificatie waar in grondwater waarbij sulfiden werden omgezet in sulfaat.

Als gevolg van het zuurstofverbruik in het sediment van oppervlaktewater bevindt zich bovenin de bodemlaag een zone waarin denitrificatie optreedt. De voor de denitrificatie benodigde energiebronnen zijn ten dele afkomstig uit het diepere sediment waarin anaerobe processen optreden. Tevens kunnen in het water aanwezige verbindingen (waaronder nitraat) worden opgenomen. Van Kessel (1976) vond dat met name koolhydraten, azijnzuur en sulfide als energiebronnen voor denitrificatie in de bodem dienst doen. Bacteriën behorende tot de geslachten

Pseudomonas en Alcaligenes waren de sterkst vertegenwoordigde denitrificeerders; Thiobacillus denitrificans kon niet worden aangetoond. Denitrificatieprocessen in de bodem van een kanaal waarop nitraathoudend effluent van een afvalwaterzuiveringsinstallatie werd geloosd bleken een aanzienlijke reductie (circa 60 %) van het in het water aanwezige nitraat te bewerkstelligen (Van Kessel 1976).

Op grond van waarnemingen aan kolommen gevuld met sediment kwamen Johnston en medewerkers (1972/1973) tot de conclusie dat in voedselarme meren weliswaar denitrificatie in het sediment optreedt, doch dat het effect hiervan op het nitraatgehalte van het water zeer gering is.

Met betrekking tot agrarische activiteit is vooral denitrificatie in weidegronden van belang. Woldendorp (1963) toonde aan dat circa 40 % van de toegediende nitraat (kunstmest) verdween door denitrificatie. Hierbij treden eveneens bacteriën van het geslacht Pseudomonas op de voorgrond. Organische stoffen afgescheiden door wortels van planten dienen als energiebron bij het denitrificatieproces. Bij de afvalwaterbehandeling wordt aan nitraatverwijdering door denitrificatieprocessen aandacht besteed omdat nitraat een rol speelt bij het eutrofieringsproces en omdat nitraat ten dele de plaats van zuurstof als electronenacceptor zou kunnen innemen (Klapwijk, 1978).

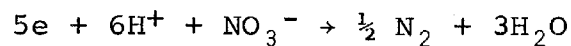
4.2 De reductie van nitraat tot stikstofgas

4.2.1 Enzymen en tussenprodukten

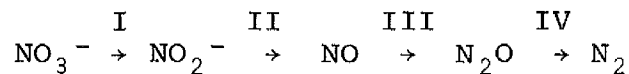
Vele bacteriesoorten gebruiken nitraat als stikstofbron voor de opbouw (assimilatie) van celmateriaal. Assimilatieve enzymsystemen die nitraat re-

duceren tot ammoniak spelen hierbij een rol. Deze assimilatieve enzymen zullen in dit bestek verder buiten beschouwing blijven. Denitrificerende bacteriën reduceren nitraat ten behoeve van de ademhaling (dissimilatie) tot stikstofgas. Deze dissimilatieve nitraatreductie verloopt via een keten van reacties waarbij de in het nitraat aanwezige stikstofatoom wordt gereduceerd van N^{5+} tot N^0 .

De vergelijking luidt:



De keten van reacties kan als volgt worden weergegeven:



De reacties I tot en met IV vinden plaats onder invloed van de dissimilatieve enzymen nitraatreductase (I), nitrietreductase (II), stikstofoxidereductase (III) en distikstofoxidereductase (IV). Over het precieze verloop van de stappen II en III bestaat onduidelijkheid. Hollocher (1982) veronderstelt dat nitriet zich met het enzym nitrietreductase verbindt, waarna via een aantal tussenstappen, waarbij de stikstofverbinding enzymgebonden blijft, distikstofoxyde (N_2O) wordt gevormd. Stikstofoxide (NO) is echter als tussenprodukt herhaaldelijk waargenomen, onder meer bij een denitrificerende stam van het geslacht Alcaligenes (Krul, 1976). Bovendien is het enzym stikstofoxidereductase (III) geïsoleerd uit een denitrificerend bacterietype. De veronderstelling van Hollocher geldt dus zeker niet voor alle denitrificerende bacterietypen. Acetyleen onderdrukt de werking van het enzym distikstofoxidereductase (IV) waardoor N_2O zich ophoopt. Ook

zonder gebruik van acetyleen is N_2O echter aantoonbaar. De hoeveelheden NO en N_2O zijn echter in vergelijking met het stikstofgas zeer gering en vaak zelfs niet of nauwelijks aantoonbaar.

In het algemeen kan worden gesteld dat de vorming van nitraatreductase en de activiteit van dit dissimilatieve enzym worden geremd door de aanwezigheid van zuurstof. Vorming en activiteit zijn daarentegen maximaal in een anaeroob nitraathoudend milieu. Sommige bacteriesoorten vormen het dissimilatieve nitraatreductase ook in aanwezigheid van zuurstof. Dit is onder meer aangetoond voor een aantal stammen geïsoleerd uit actief slib, waaronder een stam van het geslacht Alcaligenes (Krul, 1976, 1977). Ook het chemo-autotrofe organisme Thiomicrospira denitrificans vormt bij een lage zuurstofspanning dissimilatief nitraatreductase (Timmer-Ten Hoor, 1977). Daarentegen bleek geen van de uit drinkwater afkomstige denitrificerende stammen van de soort Pseudomonas fluorescens in staat onder aerobe omstandigheden het enzym nitraatreductase te vormen. De nitraatreductase-activiteit van een onder aerobe omstandigheden gekweekte Alcaligenes stam bedroeg onder aerobe omstandigheden nog 20 % van de activiteit onder anaerobe omstandigheden. Bacteriën zoals deze Alcaligenes stam kunnen, wanneer plotseling anaerobie ontstaat, bijdragen aan een toename van de nitrietconcentratie in het milieu, te meer daar het enzym nitrietreductase onder aerobe omstandigheden niet wordt gevormd (Krul, 1977). Een tijdelijke toename van de concentratie zou ook het gevolg kunnen zijn van de remming van het enzym nitrietreductase door nitraat (Nieuwstad en Van Barneveld, 1979). Timmermans en Van Haute, (1983) vonden echter dat een Hyphomicrobium soort die kan groeien op methanol en nitraat (electronen-

acceptor) nitriet twee maal sneller opnam dan nitraat. Ze concluderen hieruit dat dit organisme geen toename van de concentratie van nitriet kan veroorzaken. Ook Betlach en Tiedje (1981) verklaarden het al dan niet stijgen van nitrietconcentraties door middel van verschillen in snelheden tussen reductie van nitraat tot nitriet en de verdere reductie van nitriet. Bacteriën behorende tot de soorten P. fluorescens en P. alcaligenes produceerden steeds duidelijke hoeveelheden nitriet bij de denitrificatie omdat nitriet sneller werd gevormd dan afgebroken. Een denitrificerende Flavobacterium soort daarentegen veroorzaakte geen toename van de nitrietconcentratie. Uit het genoemde onderzoek bleek bovendien dat nitraat bij de onderzochte bacteriën de reductie van nitriet remde noch stimuleerde.

Op grond van het bovenstaande kan worden geconcludeerd dat talrijke enzymatische processen een rol spelen bij de denitrificatie. De wijze waarop deze processen verlopen kan van organisme tot organisme sterk verschillen.

4.2.2 De invloed van de nitraatconcentratie op de nitrificatiesnelheid

Betlach en Tiedje (1981) constateerden dat de nitraatconcentratie waarbij de denitrificatiesnelheid van enkele reïncultures de helft van de maximale waarde bedroeg beneden 1 mg nitraat per liter lag. Voor nitriet bleek deze concentratie tussen 0,25 en 0,55 mg per liter te variëren voor enkele reïncultures van bacteriën van de geslachten Pseudomonas en Flavobacterium. Timmermans en Van Haute (1983) vonden dat nitraatconcentraties boven 1 mg per liter bij een denitrificerende Hyphomicrobium soort

evenmin van invloed waren op de denitrificatiesnelheid. Bij enkele milligrammen nitraat is de denitrificatiesnelheid onafhankelijk van de nitraatconcentratie (nulde orde reactie).

De snelheid waarmee bacteriën organische verbindingen opnemen, en dus ook de snelheid waarmee bacteriën groeien is afhankelijk van de concentratie van deze verbindingen. Vastgesteld is dat bij methanolconcentraties boven 1 mg/l de opnamesnelheid van deze verbinding reeds maximaal is en dus ook de denitrificatiesnelheid (Timmermans en Van Haute, 1983). Van een denitrificerende stam van de soort Pseudomonas fluorescens is vastgesteld dat de substraatconcentratie, waarbij de groeisnelheid de helft van de maximale waarde bedraagt, voor een aantal carbonzuren en aminozuren ligt tussen 0,01 en 0,1 mg organische koolstof/l (Van der Kooij et al. 1982). Deze concentraties worden vooral bepaald door de substraattransportsystemen. Vermoedelijk zijn de transportsystemen onder aerobe en denitrificerende omstandigheden identiek. Er zijn dus aanwijzingen dat de denitrificatiesnelheid bij concentraties aan organische stoffen boven 1 mg per liter eveneens maximaal is. Voorwaarde is uiteraard wel dat de aanvoer van deze organische stoffen naar de biomassa zodanig is dat concentraties boven 1 mg/l overal worden gehandhaafd. Ook aan de aanvoer van nitraat wordt deze eis gesteld.

In hoeverre ook de chemo-autotrofe bacteriën bij lage nitraat en energiebron concentraties nog sterk kunnen denitrificeren is onduidelijk.

4.3 Energie- en koolstofbronnen voor denitrificerende bacteriën

4.3.1 Algemeen

Een groot aantal organische en anorganische verbindingen kan dienen als energiebron voor denitrificerende bacteriën. De organische verbindingen doen tevens dienst als koolstofbron. Chemo-autotrofe denitrificerende bacteriën gebruiken kooldioxide voor de synthese van celmateriaal. Onder denitrificerende omstandigheden is de verscheidenheid aan verbindingen die als energiebron dienst kunnen doen echter geringer dan onder aerobe omstandigheden. Zo kan Pseudomonas denitrificans in aanwezigheid van zuurstof wel groeien op onder meer glucose, lactaat, succinaat, acetaat en citraat en een aantal aminozuren; onder denitrificerende omstandigheden treedt alleen groei op met aminozuren (Koike and Hattori, 1975a). Veel aromatische verbindingen zijn onder denitrificerende omstandigheden niet of nauwelijks afbreekbaar (Bouwer and McCarty, 1983). Een aantal van dergelijke verbindingen waaronder antranilzuur, ftaalzuur, benzoëzuur en fenol worden wel door bepaalde denitrificerende bacteriën, hetzij in reincultuur hetzij in mengcultuur, in aanwezigheid van nitraat omgezet (Braun and Gibson, 1984; Aftring and Taylor, 1981; Bakker, 1977). Een verbinding als methaan kan alleen in aanwezigheid van zuurstof als energiebron dienst doen. Methanol daarentegen wordt volledig afgebroken onder denitrificerende omstandigheden. Hierbij treedt altijd een Hyphomicrobium soort op de voorgrond. Pseudomonas fluorescens en P. aeruginosa groeien onder denitrificerende omstandigheden goed met aminozuren maar ook met carbonzuren waaronder lactaat, acetaat

en citraat. Voor de chemo-autotrofe bacteriesoorten Thiobacillus denitrificans en Thiomicrospira denitrificans zijn zwavel en bepaalde zwavelhoudende verbindingen zoals sulfide (S^{2-}) en thiosulfaat ($S_2O_3^{2-}$) goede energiebronnen. Ook waterstofgas kan voor bepaalde chemo-autotrofe bacteriën als energiebron dienen.

4.3.2 Vorming van biomassa bij denitrificatie

De overdracht van electronen van de energiebron naar de electronenacceptor (bijvoorbeeld zuurstof of nitraat) verloopt via een keten van reacties. Hierbij nemen bepaalde enzymen waaronder coenzymen en cytochromen een centrale plaats in. De bij deze reacties vrijkomende energie wordt voor een deel opgeslagen in het energierijke adenosinetrifosfaat (ATP). Een deel van de vrijkomende energie gaat echter in de vorm van warmte verloren.

Op grond van thermodynamische overwegingen berekende McCarty (1972), dat per hoeveelheid energiebron bij reductie van nitraat tot stikstofgas circa 90 % van de hoeveelheid energie gevormd in aanwezigheid van zuurstof zou kunnen worden verkregen. Ondanks dit zeer geringe theoretische verschil in energieproductie blijkt dat reïncultures van denitrificerende bacteriën circa 40 % minder biomassa produceren per hoeveelheid energiebron dan bij aerobe groei (tabel 2). Diverse onderzoekers waaronder Koike en Hattori (1975a en b) en Timmer-Ten Hoor (1977) concluderen dat de opslag van energie in de vorm van ATP bij denitrificatie minder efficiënt is dan bij aerobe groei. Minder ATP leidt vervolgens tot een geringere produktie van celmateriaal. Een overmaat aan organische energiebron kan onder denitrificerende omstandigheden tot de vorming van tus-

Tabel 2 - Biomassaproductie per hoeveelheid energiebron onder denitrificerende en
aerobe omstandigheden

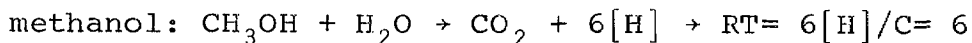
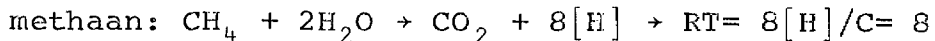
Energiebron	Electronen-acceptor	Organisme	Biomassa (g droge stof per g energiebron)	Referentie
Methanol	NO_3^-	<u>Hyphomicrobium</u> sp	0,25	Timmermans en Van Haute (1983)
Methanol	O_2	"	0,41	Meiberg (1979)
Glutamaat (Na)	NO_3^-	<u>Pseudomonas</u> <u>denitrificans</u>	0,20	Koike and Hattori (1975a)
Glutamaat (Na)	O_2	"	0,38	"
Thiosulfaat (Na)	NO_3^-	<u>Thiobacillus</u> <u>denitrificans</u>	0,056	Timmer-Ten Hoor (1977)
Thiosulfaat (Na)	O_2	"	0,080	"
Thiosulfaat (Na)	NO_3^-	<u>Thiomicrospira</u> <u>denitrificans</u>	0,032	"
Thiosulfaat (Na)	O_2	"	0,047	"

senprodukten leiden. Koike en Hattori (1975a, b) vonden dat P. denitrificans onder deze omstandigheden succinaat en acetaat vormt uit glutamaat. Daar deze afbraakprodukten niet werden benut leidde dit tot een lage biomassaproduktie.

Opmerkelijk is dat Klapwijk (1978) bij een gemengde populatie (actief slib) geen verschil in biomassa-productie per hoeveelheid energie/koolstofbron waarnam bij groei onder aerobe respectievelijk denitrificerende omstandigheden. Van belang is hierbij dat de endogene ademhaling van het aerobe slib ruim tweemaal sterker was dan van het denitrificerende slib. Dit kan volgens Klapwijk een gevolg zijn van de afwezigheid van biomassa consumerende hogere organismen en het onvermogen van denitrificerende bacteriën om bepaalde celcomponenten te verademen.

Voor de energie-inhoud van een bepaalde organische verbinding is de reductietoestand (RT) een goede indicatie. Deze reductietoestand is gedefinieerd als het aantal elektronen (of waterstofatomen) dat per koolstofatoom beschikbaar is voor oxidatie. De reductietoestand van een organische verbinding is recht evenredig met de verbrandingswaarde (per atoom) (Roels, 1979).

Methaan en methanol hebben RT-waarden van 8 respectievelijk 6 hetgeen met onderstaande vergelijkingen kan worden aangetoond:



In tabel 3 is voor een aantal organische verbindingen de reductietoestand aangegeven. Tevens is bere-

Tabel 3 - De stochiometrisch benodigde hoeveelheid energiebron voor de reductie van 1 mg nitraat tot stikstofgas

Energiebron	Reductie-toestand ^a	mg energiebron/ mg nitraat
Methaan ^b	8	0,16
Methanol	6	0,43
Ethanol	6	0,31
Fenol	4,7	0,27
Azijnzuur	4	0,60
Glucose	4	0,60
Antranilzuur	4	0,38
Barnsteenzuur	3,5	0,68
Asparaginezuur	3	0,89
Fumaarzuur	3	0,78
Citroenzuur	3	0,86
Glutaminezuur	2,4	0,99
Mierezuur ^c	2	1,85
Oxaalzuur ^c	1	3,63
Sulfide (H)		0,34
Thiosulfaat (H)		1,15
Zwavel		0,43

^a Reductietoestand: aantal electronen dat per C atoom van de betreffende verbinding beschikbaar is voor overdracht op zuurstof of nitraat

^b geen bruikbare energiebron voor denitrificerende bacteriën

^c mogelijk geen bruikbare energiebron voor denitrificerende bacteriën

kend hoeveel van de betreffende verbinding door omzetting van 1 mg nitraat in stikstofgas volledig kan worden geoxideerd tot CO_2 en H_2O (en eventueel NH_3). Duidelijk komt uit deze tabel naar voren dat bij een hoge reductietoestand van een organische stof een relatief geringe hoeveelheid van de betreffende verbinding nodig is voor reductie van 1 mg nitraat.

Onder aerobe omstandigheden kan maximaal 50 à 60 % van de in de organische verbinding aanwezige koolstof in celmateriaal worden omgezet. Ervan uitgaande dat bij denitrificerende bacteriën een 40 % lagere opbrengst wordt bereikt, betekent dit dat onder deze omstandigheden circa 30 à 35 % van de aangeboden organische koolstof in celmateriaal wordt omgezet. De vorming van celmateriaal uit de aangeboden organische stof heeft tot gevolg dat voor de reductie van 1 mg nitraat tot stikstofgas circa 1,4 maal meer van de organische energiebron nodig is dan is aangegeven in tabel 3. Per mg nitraat die in stikstofgas wordt omgezet is dus $0,43 \times 1,4 = 0,6$ mg methanol nodig. Deze waarde komt goed overeen met de door Timmermans en Van Haute (1983) en Gauntlett and Craft (1979) experimenteel vastgestelde waarde. Het gebruik van een gering deel (6-8 %) van het nitraat als stikstofbron voor de opbouw van het celmateriaal leidt tot een iets lagere waarde dan de op bovengenoemde wijze berekende hoeveelheid.

Ook bij chemo-autotrofe bacteriën wordt een deel van de door oxidatie van de energiebron verkregen energie benut voor de synthese van celmateriaal. Timmer-Ten Hoor (1977) stelde vast dat bij Thiobacillus denitrificans en Thiomicrospira denitrificans circa 10 à 20 % van de verkregen energie werd gebruikt voor de opbouw van celmateriaal onder op-

name van kooldioxide. Daar de bouwstenen voor het celmateriaal niet door de energiebron worden geleverd komen de in tabel 3 genoemde hoeveelheden zwavel, sulfide en thiosulfaat overeen met de in werkelijkheid vastgestelde verbruiken.

Met behulp van bovenstaande redenering, de in tabel 3 vermelde gegevens en de aanname dat biomassa voor circa 50 % uit koolstof bestaat kan worden berekend hoeveel biomassa maximaal wordt gevormd bij de omzetting van 1 mg nitraat in stikstofgas. Een aantal berekende waarden zijn vermeld in tabel 4 te zamen met de experimenteel gevonden waarden. Voor de chemo-autotrofe denitrificerende bacteriën zijn alleen de waargenomen hoeveelheden biomassa vermeld.

Tabel 4 - Biomassaproduktie per hoeveelheid in stikstofgas omgezette nitraat

Energiebron	Produktie aan biomassa (mg droge stof per mg nitraat)		
	Berekend ^a	Gemeten	Referentie
Methaan ^b	0,10	-	
Methanol	0,13	0,14	Timmermans en Van Haute (1983)
Ethanol	0,13		
Fenol	0,17		
Azijnzuur	0,20		
Glucose	0,20		
Barnsteenzuur	0,26		
Citroenzuur	0,32		
Glutaminezuur	0,33	0,29-0,45	Koike and Hattori (1975)
Sulfide		0,06-0,09	Timmer-Ten Hoor (1977)
Thiosulfaat		0,06-0,11	

^a Berekening gebaseerd op gegevens vermeld in tabel 3 onder de aannamen dat 35 % van de koolstof wordt geassimileerd en dat 50 % van de biomassa (droge stof) uit koolstof bestaat

^b Geen directe omzetting door denitrificerende bacteriën mogelijk

Uit tabel 4 blijkt dat de biomassaproductie sterk verschilt per energie/koolstofbron. Dit was ook te verwachten gezien de duidelijke verschillen in organische stof verbruik per mg verwijderd nitraat. Er dient echter op te worden gewezen dat in de praktijk (bijvoorbeeld in een wervelbed, in een denitrificerend actief slibstelsysteem of in de bodem) in het algemeen geringere hoeveelheden biomassa zullen worden gevormd. Dit omdat het aanbod aan energiebron/koolstofbron per hoeveelheid biomassa in dergelijke systemen zodanig is dat een groot deel ervan wordt verbruikt voor de endogene ademhaling. Als gevolg hiervan zal ook het verbruik aan energie/koolstofbron per mg verwijderd nitraat vaak lager zijn dan de in tabel 3 aangegeven waarden vermenigvuldigd met een factor 1,4. Op dit aspect wordt in dit hoofdstuk niet nader ingegaan.

4.4 Enkele microbiologische aspecten van de nitraatverwijdering met denitrificerende bacteriën

4.4.1 Algemeen

Denitrificatieprocessen in de bodem en bij de waterbehandeling kunnen worden toegepast voor de eliminatie van nitraat uit het water. Voor de geohydrologische en procestechnologische aspecten van dergelijke processen zij verwezen naar de hoofdstukken 2 en 6 van deze mededeling. Hieronder komen enkele microbiologische aspecten aan de orde.

4.4.2 Denitrificatiesnelheid

De snelheid van denitrificatie is onafhankelijk van de nitraatconcentratie en van de concentratie van de organische energiebron mits deze concentraties

bij de denitrificerende biomassa steeds hoger zijn dan circa 1 mg per liter (zie 4.2.2). In de praktijk zal echter zelfs indien een energiebron wordt gedoseerd ten minste in een deel van de reactor of plaatselijk in de bodem de denitrificatiesnelheid worden bepaald door de in relatie tot de hoeveelheid biomassa beperkte beschikbaarheid van deze energiebron. De hoeveelheid nitraat die per tijds-eenheid in stikstofgas kan worden omgezet is uiteraard afhankelijk van de hoeveelheid denitrificerende biomassa. Per combinatie van bacterietype en energiebron kunnen in dit opzicht aanzienlijke verschillen bestaan. Uit tabel 4 kan worden afgeleid dat bij vorming van 1 mg biomassa (droge stof) circa 2 à 7 mg nitraat wordt omgezet bij chemoheterotrofe bacteriën en 9 à 16 mg door chemo-autotrofe bacteriën. Indien de hoeveelheid biomassa zich in enkele uren verdubbelt dan is de denitrificatiesnelheid maximaal en bedraagt circa 1 à 3 mg nitraat per mg droge stof per uur (voor chemo-heterotrofe bacteriën). Onder deze omstandigheden wordt zeer veel biomassa gevormd. Indien de biomassa-aanwas beperkt wordt gehouden (en een slijbleeftijd van enkele dagen wordt bereikt) dan kunnen voor de denitrificatiesnelheid waarden van circa 30 tot 100 mg nitraat per g biomassa (d.s.) per uur worden berekend. Enkele in de literatuur vermelde denitrificatiesnelheden zijn: circa 3 mg nitraat per g droge stof per uur bij de endogene ademhaling van denitrificerend actief slib (Klapwijk, 1978); 11 mg nitraat per g droge stof per uur voor de endogene ademhaling van een denitrificerende Hyphomicrobium soort (Timmermans en Van Haute, 1983); 11-33 mg nitraat per g droge stof per uur voor denitrificerend actief slib gevoed met caseïne, lactose of gelatine (Klapwijk, 1978) en 110 mg nitraat per g droge stof

per uur voor een denitrificerende Hyphomicrobium soort. Gautlett and Craft (1979) vonden dat de denitrificatiesnelheid 42 mg nitraat per g droge stof (biomassa) per uur bedroeg (bij 12-14 °C) in een geëxpandeerd bed en 120 mg nitraat per g droge stof (biomassa) per uur in een wervelbed reactor.

De denitrificatiesnelheid wordt behalve door de hoeveelheid aangevoerde energiebron per hoeveelheid biomassa, tevens bepaald door een aantal andere factoren, waaronder temperatuur en pH. In het algemeen geldt dat binnen zekere grenzen een temperatuurtoename van 10 °C leidt tot een verdubbeling van de activiteit (en groeisnelheid) van micro-organismen. Bij de denitrificerende Hyphomicrobium soort bleek de invloed van de temperatuur groter; bij een toename van 10 °C (bijvoorbeeld van 15 naar 25 °C) neemt de denitrificatiesnelheid met een factor 3,3 toe (Timmermans en Van Haute, 1983). Anderen vonden eveneens ten minste een verdubbeling van de denitrificatiesnelheid bij een temperatuurverhoging van 10 °C (tussen 5 en 20 °C) in reactors die werden gevoed met nitraathoudend water en methanol als energiebron (Gauntlett and Craft, 1979). Halmø en Einhjellen (1980) vonden dat een bij een lage temperatuur (5 °C) gekweekte denitrificerende biomassa bij temperaturen tussen 0 en 17 °C 1,5 à 4 maal sneller denitrificeerde dan een bij 20 °C gekweekte biomassa. Dit effect moet vooral worden geweten aan een verschil in populatiesamenstelling van de verkregen biomassa. Denitrificatiesnelheden werden door genoemde onderzoekers niet vermeld.

Ook de pH van het milieu is van invloed op de denitrificatiesnelheid. Bij pH = 8 was de denitrificatiesnelheid van de denitrificerende Hyphomicrobium soort gevoed met methanol het grootst (bijna 2 maal groter dan bij pH 7). Nieuwstad en Van Barneveld

concluderen eveneens dat de optimum pH voor denitrificatie tussen 7 en 9 ligt.

Reeds eerder is vermeld dat de aanwezigheid van zuurstof de denitrificatie sterk verlaagd en tevens tot nitrietvorming kan leiden.

4.4.3 Fosfaatbehoefte

In tabel 4 is aangegeven dat per mg verwijderde nitraat met behulp van methanol ongeveer 0,13 mg biomassa (droge stof, d.s.) wordt geproduceerd.

Voor de brutosamenstelling van deze biomassa kan de formule $C_5 H_7 NO_2 P_{1/30}$ worden gehanteerd. Hieruit blijkt dat circa 1 gew. % van de droge stof uit fosfor bestaat. Deze fosfor wordt als fosfaat (PO_4^{3-}) opgenomen. Voor de verwijdering van 1 mg nitraat is dus een hoeveelheid fosfor nodig van $0,13 \times 0,01 \times \frac{95}{31} = 0,004$ mg PO_4^{3-} . Voor de verwijdering van 50 mg nitraat per liter water is 0,2 mg PO_4^{3-} nodig. Dit fosfaat dient goed opneembaar te zijn, dus het liefst in de vorm van orthofosfaat voor te komen. Uit het Statistisch Overzicht van de VEWIN (1983) blijkt dat het fosfaatgehalte van het grondwater meestal slechts enkele honderdsten van milligrammen (of minder) bedraagt. Afhankelijk van het plaatselijke fosfaatgehalte en de te verwijderen hoeveelheid nitraat kan op grond van bovenstaande gegevens worden berekend hoeveel fosfaat moet worden gedoseerd. Uiteraard is het wenselijk om meer te doseren dan de berekende hoeveelheid.

4.4.4 Slibproductie

Bij de verwijdering van nitraat met behulp van bacteriën wordt biomassa gevormd. In tabel 4 is aangegeven dat de biomassaproductie bij gebruik van me-

thanol lager is dan bij gebruik van de andere genoemde organische energiebronnen. Bij een hoeveelheid te verwijderen nitraat van 50 mg/l wordt 6,5 mg biomassa (d.s.) gevormd. Bij een produktie van 100 m³/uur levert dit 15,6 kg d.s. per dag op. De gevormde biomassa bevat veel water (in de cellen circa 80 %) en tevens komt deze biomassa met water vrij. Mogelijk kan door bezinking (of flotatie) een slib met een droge stofgehalte van 2 à 3 % worden bereikt. Dit betekent dat bij een produktiecapaciteit van 100 m³/uur 0,5-0,8 m³ slibhoudend water per dag wordt verkregen. Op jaarbasis: 200 à 300 m³.

Daar bij gebruik van methanol als energiebron nageenog een monocultuur van Hyphomicrobium ontstaat, is het verkregen slib, mede gezien de aard van het te behandelen water, in hygiënisch opzicht van goede kwaliteit. Voor dit slib kan mogelijk een agrarische bestemming worden gevonden. Tevens kan wellicht dit slib met bij de afvalwaterzuivering toegepaste slibbehandelingstechnieken verder worden verwerkt. Voor bezwaren verbonden aan de slibproduktie wordt verwezen naar hoofdstuk 6.

4.4.5 Ondergrondse nitraatverwijdering

Indien voor de nitraatverwijdering nitraathoudend water na dosering van een energiebron (bijvoorbeeld methanol) in de bodem wordt geleid, kan verstopping van de bodem optreden door gevormde biomassa. Voor de verwijdering van 50 mg nitraat per liter is ten minste 28 mg methanol per liter nodig (10,5 mg methanol C) exclusief de hoeveelheid benodigd voor eliminatie van zuurstof. Uit nog niet gepubliceerd laboratoriumonderzoek naar verstopping van filters door bacteriegroei is gebleken dat bij oppervlakte-

belastingen die hoger zijn dan 0,1 g gemakkelijk afbreekbare organische koolstof per m² per uur verstoppingen optreden. Hierbij bedroeg de schijnbare filtratiesnelheid 5 m/uur en was de korreldiameter 0,8-1,2 mm. Onder aanname dat genoemde grenswaarde voor de oppervlaktebelasting tevens van toepassing is bij infiltratie van nitraathoudend water kan worden berekend dat de infiltratiesnelheid van bovengenoemd water geringer dient te zijn dan 1 cm per uur. Voor infiltratie van 100 m³/uur is dan een infiltrerend oppervlak van 10.000 m² (één hectare) nodig. Hogere infiltratiesnelheden kunnen wellicht worden toegepast indien het water in een grindhoudend pakket wordt geïnfiltreerd.

Bij ondergrondse biologische nitraatverwijdering is uiteraard eveneens fosfaat nodig. Indien dosering hiervan achterwege wordt gelaten, dan kan door fosfaatgebrek slechts een deel van de biomassa direct aan het infiltrerend oppervlak worden gevormd. Afhankelijk van de mate waarin de bodem opneembaar fosfaat bevat kan op theoretische gronden een meer over de diepte verdeelde biomassaproductie worden verwacht. Wellicht treden verstoppingsproblemen bij lage fosfaatgehalten in het water hierdoor minder snel op dan bij hogere fosfaatgehalten. Nader onderzoek naar de toelaatbare oppervlaktebelasting onder verschillende omstandigheden is echter gewenst. Tevens dient hierbij op de rol van stikstofgas te worden gelet.

4.5 Conclusies en aanbevelingen

1. Een grote verscheidenheid van bacteriën is in staat om nitraat onder anaerobe omstandigheden als elektronenacceptor te benutten. Hierbij wordt stikstofgas gevormd. Voor deze omzetting

is een energiebron (electronendonor) nodig. Als zodanig kunnen een aantal organische en anorganische verbindingen dienst doen. Tevens is een koolstofbron nodig voor de vorming van biomassa (organische koolstof CO_2) en moet voldoende fosfaat in opneembare vorm in het water aanwezig zijn.

2. De hoeveelheid energiebron die nodig is voor de omzetting van een bepaalde hoeveelheid nitraat in stikstofgas is afhankelijk van de aard van de energiebron. Van organische stoffen in een hoge reductietoestand (bijvoorbeeld methanol, ethanol) is minder nodig dan van organische stoffen in een lagere reductietoestand, (bijvoorbeeld glucose, azijnzuur). Ook de hoeveelheid biomassa die per hoeveelheid verwijderde nitraat wordt gevormd is afhankelijk van de toegediende energiebron. Denitrificerende bacteriën die anorganische verbindingen als energiebron benutten vormen geringere hoeveelheden biomassa dan bacteriën die organische verbindingen benutten.
3. Alleen Hyphomicrobium soorten zijn in staat om methanol te benutten als energiebron bij het denitrificatieproces. Het gebruik van methanol leidt dus, in tegenstelling tot het gebruik van andere organische stoffen (bijvoorbeeld azijnzuur), tot de ontwikkeling van een monocultuur. Vele eigenschappen van het betreffende organisme, waaronder denitrificatiesnelheid bij verschillende temperaturen en de snelheid van nitrietopname zijn bekend. Deze gegevens pleiten te zamen met het feit dat de biomassaproductie bij gebruik van methanol relatief gering is voor toepassing van deze verbinding bij de biologische nitraatverwijdering.
4. Ondergrondse nitraatverwijdering kan worden be-

lemmerd door verstopping van de bodem ten gevolge van biomassa-ontwikkeling. In een proefopzet kan worden nagegaan beneden welke organische oppervlaktebelastingen bij diverse korreldiameters geen verstopping optreedt.

5. Bij denitrificatieprocessen met behulp van anorganische verbindingen wordt minder biomassa gevormd dan wanneer organische stoffen worden toegepast. Onduidelijk is nog in hoeverre de bij denitrificatie gevormde biomassa een zodanig probleem vormt dat hiervoor de keuze eerder op chemo-autotrofe dan op chemo-heterotrofe processen zal vallen. Tevens is onduidelijk in hoeverre denitrificatieprocessen met anorganische energiebronnen goed functioneren, onder meer met betrekking tot de denitrificatiesnelheid en de vorming van nitriet. Door middel van nader literatuuronderzoek en contacten met onderzoekers kan worden nagegaan of processen met chemo-autotrofe denitrificerende bacteriën voor oriënterend onderzoek in aanmerking komen.
6. De noodzaak en aard van in het kader van de nitraatproblematiek uit te voeren microbiologisch onderzoek wordt bepaald door de keuze die wordt gemaakt met betrekking tot het proces waarmee nitraat wordt verwijderd.

4.6

Literatuur

Aftring, R.P. and B.F. Taylor, 1981. Aerobic and anaerobic catabolism of phtalic acid by a nitrate-respiring bacterium. Arch. Microbiol. 130: 101-104.

Bakker, G., 1977. Degradation of aromatic compounds by micro-organisms in dissimilatory nitrate reduction. Dissertatie, Delft.

Betlach, M.R. and Tiedje, J.M., 1981. Kinetic explanation for accumulation of nitrate, nitric oxide and nitrous oxide during bacterial denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 42: 1074-1084.

Bouwer, E.J. and McCarty, P.L., 1983. Transformations of halogenated organic compounds under denitrification conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 1295-1299.

Braun, K. and Gibson, D.T., 1984. Anaerobic degradation of 2-aminobenzoate (anthranilic acid) by denitrifying bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 48: 102-107.

Gauntlett, R.B. and Craft, D.G., 1979. Biological removal of nitrate from river water. Technical report TR 98, Water Research Centre.

Halmø, G. and Eimhjellen, K., 1981. Low temperature removal of nitrate by bacterial denitrification. *Water Res.* 15: 989-998.

Hollocher, T.C., 1982. The pathway of nitrogen and reducing enzymes of denitrification. *Antonie van Leeuwenhoek* 48: 531-544.

Johnston, D.W., Holding, A.J. and McCluskie, J.E., 1972/73. Preliminary comparative studies on denitrification and methane production in Loch Leven, Kinross and other fresh water lakes. *Proc. R.S.E. (B)* 74, 8, 123-133.

Kessel, J.F. van, 1976. Influence of denitrification in aquatic sediments on the nitrogen content of natural waters. *Dissertatie, Wageningen.*

Klapwijk, A., 1978. Eliminatie van stikstof uit afvalwater door denitrificatie. Dissertatie, Wageningen.

Koike, I. and A. Hattori, 1975a. Growth yield of a denitrifying bacterium, Pseudomonas denitrificans, under aerobic and denitrifying conditions. J. Gen. Microbiol. 88: 1-10.

Koike, I. and Hattori, A., 1975b. Energy yield of denitrification: an estimate from growth yield in continuous cultures of Pseudomonas denitrificans under nitrate-, nitrite- and nitrous oxide-limited conditions. J. Gen. Microbiol. 88: 11-19.

Kölle, W., P. Werner, O. Strebel und J. Böttcher, 1983. Denitrification in einem reduzierenden Grundwasserleiter. Vom Wasser, 61: 125-147.

Kooij, D. van der, A. Visser and J.P. Oranje, 1982. Multiplication of fluorescent pseudomonads at low substrate concentrations in tap water. Antonie van Leeuwenhoek 48: 229-243.

Kooij, D. van der, 1979. Characterization and classification of fluorescent pseudomonads from tap water and surface water. Antonie van Leeuwenhoek 45: 225-240.

Kooij, D. van der, 1977. The occurrence of Pseudomonas spp. in surface water and in tap water as determined on citrale media. Antonie van Leeuwenhoek 43: 187-197.

Krul, J.M., 1976. Dissimilatory nitrate and nitrite reduction under aerobic conditions by an aerobical-

ly and anaerobically grown Alcaligenes sp. and by activated sludge. J. Appl. Bacteriol. 40: 245-260.

Krul, J.M. and Veeningen, R., 1977. The synthesis of the dissimilatory nitrate reductase under aerobic conditions in a number of denitrifying bacteria isolated from activated sludge and drinking water. Water Res. 11: 39-43.

Meiberg, J.B.M., 1979. Metabolism of methylated amines in Hyphomicrobium spp. Dissertatie, Meppel.

McCarty, P.L., 1972. Energetics of organic matter degradation. p. 91-118: Water Pollution Microbiology, (ed. R. Mitchell) Wiley Interscience.

Nieuwstad, Th.J. en Barneveld, G. van, 1979. Ervaringen met denitrificatie in een gefluïdiseerd bed op laboratoriumschaal. H₂O, 12: 430-436.

Roels, J.A., 1979. Thermodynamische aspecten van groei en produktvorming in micro-organismen. Polytechnisch Tijdschrift, Procestechniek 34: 742-749.

Timmermans, P. and Haute, A. van, 1983. Denitrification with methanol. Fundamental study on the growth and denitrification capacity of Hyphomicrobium sp. Water Res. 17: 1249-1255.

Timmer-Ten Hoor, A., 1979. Denitrificerende kleurloze zwavelbacteriën. Dissertatie, Groningen.

VEWIN, 1981. De uitkomsten van het fysisch en chemisch onderzoek 1981.

Woldendorp, J.W., 1963. The influence of living plants on denitrification. Dissertatie. Wageningen.

5 PREVENTIEVE EN ANDERE, NIET ZUIVERINGSTECHNISCHE, MAATREGELEN

5.1 Inleiding

Bestrijding aan de bron is de meest doeltreffende aanpak bij preventie van verontreiniging. Dit is ook uit milieuhygiënisch oogpunt de meest acceptabele oplossing.

Zoals uit het volgende hoofdstuk zal blijken is de verwijdering van nitraat uit het grondwater gecompliceerd en kostbaar. Naast verwijdering beschikken de waterleidingbedrijven nog over andere mogelijkheden om aan de gestelde norm met betrekking tot nitraat te voldoen.

In dit hoofdstuk zullen de mogelijkheden worden besproken om drinkwater af te leveren dat voldoet aan de normen zonder een aanvullende zuivering. Hierbij kan onderscheid gemaakt worden in overheidsmaatregelen, maatregelen door waterleidingbedrijven en landbouwkundige maatregelen.

5.2 Maatregelen te nemen door de overheid

Door de overheid zouden normen gesteld kunnen worden aan de concentratie van nitraat in het ondiepe grondwater, bijvoorbeeld een concentratie die niet overschreden mag worden (Van Soest, 1984). Deze normen zouden gesteld kunnen worden door de rijksoverheid in de Wet op de Bodembescherming (1982/83) of in de Meststoffenwet (1983/84) of door de provinciale overheid in het kader van een provinciale verordening bescherming waterwingebieden.

Over een maximale concentratie, die uit milieubeheers oogpunt acceptabel zou zijn kunnen wij geen uitspraak doen. Uit het oogpunt van de drinkwater-

bereiding zou deze concentratie zodanig behoren te zijn dat geen aanvullende zuivering noodzakelijk is, dat wil zeggen 25 mg/l. Deze waarde is gelijk aan de richtwaarde in de concept-Aanbevelingen van de VEWIN, zoals deze is overgenomen uit de EG-richtlijnen. De vertaling van deze norm naar een bemestings- en/of teeltregime lijkt ons nog wel enige studie te vergen.

Voor de invoering van overheidsmaatregelen is een voldoende groot maatschappelijk draagvlak noodzakelijk. Hiervoor is voorlichting in zijn algemeenheid en aan de landbouw in het bijzonder noodzakelijk.

5.3 Maatregelen te nemen door de waterleidingbedrijven

De maatregelen die door waterleidingbedrijven kunnen worden genomen liggen op preventief en op curatief terrein.

De waterleidingbedrijven kunnen preventief werken door de aankoop van grond of door het sluiten van beheersovereenkomsten met de eigenaren/gebruikers van landbouwgronden, die rondom de winningen zijn gelegen.

Door de VEWIN-RID Commissie Bescherming Waterwingebieden (1981) is aanbevolen dat de waterleidingbedrijven de zogenaamde bacteriologische zone (dit is de 60 dagen (of 1-jaars) isochroon van het toestromende grondwater in het watervoerend pakket) in eigendom verwerven. Dit gebied omvat het puttenveld en is daarom uitermate kwetsbaar voor verontreiniging door bacteriën of virussen. De kans om binnen de 10- of 25-jaarsbeschermingszones op grote schaal landbouwgronden te verwerven, moet echter niet groot worden geacht.

Het is ook mogelijk beheersovereenkomsten met eigenaren/gebruikers van landbouwgronden af te sluiten.

Hierbij wordt contractueel het gebruik van landbouwgronden vastgelegd, bijvoorbeeld met betrekking tot de aard, de hoeveelheid en het tijdstip van bemesting, het gebruik van bestrijdingsmiddelen, etc..

Voor de waterleidingbedrijven staan op het gebied van de winning van grondwater en de bereiding daarvan tot drinkwater enige mogelijkheden open. Bij de winning kan gedacht worden aan een gehele of gedeeltelijke verplaatsing. Hierbij dient de mogelijkheid van winning van grondwater zonder nitraat op grotere diepte ter plaatse van de bestaande winning of in de omgeving ervan aanwezig te zijn.

Bij de bereiding van drinkwater kan gedacht worden aan de menging van water afkomstig van verschillende winningen waarbij het water afkomstig van de ene zuivering weinig nitraat bevat en de andere veel (Bruyn, 1984). Voor deze menging zijn extra reinwaterkelders en transportleidingen nodig. Bij het uitgangspunt kunnen vraagtekens gezet worden aangezien deze methode veel lijkt op het opvullen van normen.

De kosten om op deze wijze aan de nitraatnorm te voldoen zullen zeer variabel zijn. Veel zal bepaald worden door de specifieke situatie. Daarom is afgezien van het maken van een schatting van de kosten.

5.4 Maatregelen te nemen door de landbouw

Ook vanuit landbouwkundige kant kunnen maatregelen worden genomen. Hierbij kan gedacht worden aan de Mestbank, grotere mestopslag en zuivering.

De Mestbank bemiddelt bij het vervoer van stalmest van gebieden met een overschot naar gebieden met een tekort. In hoeverre bij deze overheveling in het bijzonder aandacht kan worden gegeven aan de

omgeving van waterwingebieden dient nader onderzocht te worden.

In vele gevallen wordt stalmest in het najaar, winter en voorjaar op het land uitgereden. De gift in het najaar is vanuit oogpunt van bemesting niet noodzakelijk en uit oogpunt van grondwaterverontreiniging ongewenst. Door een grotere mestopslag is het mogelijk deze najaarsgift te voorkomen. Indien de gift die oorspronkelijk in het najaar werd gegeven vervolgens ook in het voorjaar wordt gegeven zal deze hoeveelheid nitraat deels door het gewas worden opgenomen en deels naar het grondwater uitspoelen. Hoe het op deze wijze te behalen voordeel met betrekking tot een verkleining van de nitraatuitspoeling zich verhoudt tot de kosten is niet bekend.

Een andere mogelijkheid zou zijn de stalmest te verwerken op een rioolwaterzuiveringsinstallatie. De ervaringen die hiermee te Elspeet met kalverdrijfmest zijn opgedaan zijn gunstig. Anaerobe vergisting biedt geen oplossing (Krajenbrink, 1983).

In de BRD zijn de volgende maatregelen binnen de beschermingszones op landbouwkundig gebied voorgesteld: maximum aan de stikstofbemesting, verbod voor het uitrijden van drijfmest van oktober tot en met februari, maximum aan de drijfmestgift, verbod voor het scheuren van weiland, geen verdere uitbreiding van intensieve teelten en bestaande intensieve teelten worden vergunningplichtig (Sunkel, 1979, Wasserschutzgebietsverordnung Mussum, 1982). Deze maatregelen zijn het strengst in zone II, dit is in dit geval een strook van 100 m rond de winning, en minder streng in zone IIIA.

5.5 Evaluatie

Voorkoming van verontreiniging is de meest doeltreffende oplossing van de problemen met nitraat. Dit zou kunnen gebeuren door het stellen van regels, bijvoorbeeld in het kader van de Wet op de Bodembescherming of de Meststoffenwet.

De waterleidingbedrijven staan slechts geringe mogelijkheden ter beschikking: verplaatsing van de winning, menging van water afkomstig van verschillende winningen en het sluiten van beheersovereenkomsten met landbouwers in de omgeving van de winning.

Ook aan landbouwkundige kant bestaan weinig mogelijkheden: de Mestbank die bemiddelt bij de afvoer van mest of verwerken op een rioolwaterzuiveringsinstallatie.

In de Bondsrepubliek Duitsland zijn al vergaande maatregelen voorgesteld.

5.6 Geraadpleegde literatuur

Bruyn, J. (1984): Drinkwaterkwaliteit en bemesting: nitraatproblemen in Oost-Gelderland, *H₂O* 17(22), 502-505.

Commissie Bescherming Waterwingebieden (1981): Richtlijnen en aanbevelingen voor de bescherming van waterwingebieden, VEWIN/RID.

Krajenbrink, G.J.W. (1983): Waterwingebieden en bemesting, N.V. Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland, Doetinchem, 56 p.

Soest, J.J. van (1984): Juridische aspecten van de verontreiniging van het grondwater door (over-)be-

mesting, H₂O 17(22), 500-501, 505.

Sunkel (1979): Nitratauswaschung im landwirtschaftlich genutzten Wasserschutzgebiet Mussum, Ztschr. Pflanzenernahrung Bodenkunde, 142, 207-218.

Wasserschutzgebietsverordnung Mussum vom 22 juli 1982, Ordnungsbehördliche Verordnung zur Festsetzung des Wasserschutzgebieten für das Einzugsgebiet der Wassergewinnungsanlage des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt GmbH.

Wet op de Bodembescherming (1982/83): Voorlopig Indicatief Meerjarenprogramma Bodem, Tweede Kamer, zitting 1982-1983, 17600 hoofdstuk XI, nr. 130.

Meststoffenwet (1983/84): Tweede Kamer, vergaderjaar 1983-1984, 18271, nrs. 1-3.

6 BEHANDELING

6.1 Inleiding

Nitraatverwijdering treedt van nature op onder andere bij infiltratie van oppervlaktewater in de duinen en tijdens opslag in spaarbekkens. In grondwater vindt dit proces, afhankelijk van de samenstelling van de bodem, eveneens plaats.

Bovengrondse verwijdering van nitraat wordt echter nog door geen van de waterleidingbedrijven in Nederland op praktijkschaal toegepast. Van één bedrijf in Nederland, te weten een bierbrouwerij, is bekend dat het ionenwisseling toepast daar nitraat een storende invloed heeft op het brouwproces. In Engeland is bij de Anglian Water Authority sinds 1982 een demonstratie installatie, met een capaciteit van 100 m³/h in bedrijf (1, 2). Deze installatie bestaat uit een wervelbed. Methanol wordt gedoseerd voor de biologische omzetting van nitraat tot stikstof. In Frankrijk (Eragny) is sinds kort eveneens een demonstratie-installatie in bedrijf met een vast bed en een capaciteit van 80 m³/h (3). Ethanol wordt gedoseerd voor de biologische reductie van het nitraat.

Een aantal bedrijven in de Verenigde Staten past ionwisseling voor het verwijderen van nitraat.

Voor de verwijdering van nitraat uit afvalwater zijn in de praktijk aanzienlijk meer installaties in bedrijf. In Nederland is dit onder meer het geval bij DSM te Geleen, (4). Wervelbedinstallaties zijn onder andere in de Verenigde Staten in bedrijf.

Installaties voor de verwijdering van nitraat uit drinkwater zijn dan ook schaars in de wereld. Ook het onderzoek dat met behulp van proefinstallaties

is uitgevoerd is beperkt. In Nederland zijn momenteel 2 proefinstallaties in bedrijf namelijk bij de Duinwaterleiding van 's-GRAVENHAGE te Brakel en de N.V. Waterleiding Maatschappij LIMBURG te Reuver. Het onderzoek te Brakel richt zich op de behandeling van rivierwater en dat te Reuver op de behandeling van grondwater. In Engeland wordt bij de WRC sinds 1974 onderzoek uitgevoerd, hetgeen momenteel plaatsvindt in samenwerking met de Anglian Water Authority.

Sinds kort is bij het Engler Bunte Institut te Karlsruhe eveneens een onderzoek gestart.

Hiernaast zijn proefinstallaties in bedrijf, onder andere bij het Waterleidingbedrijf van Mönchen Gladbach, waarbij de toepassing van hyperfiltratie wordt geëvalueerd. In de Verenigde Staten is door de EPA onderzoek uitgevoerd naar het toepassen van ionenwisseling (5).

De processen die momenteel bij de bereiding van drinkwater in aanmerking komen zijn, zoals uit het voorgaande is af te leiden:

- ionenwisseling;
- hyperfiltratie;
- biologische denitrificatie.

Ook kan nitraat door middel van electro-dialyse en flashverdamping worden verwijderd, doch deze methoden komen vanwege hun gecompliceerdheid en kosten niet in aanmerking. In de toekomst kunnen de volgende processen mogelijk zover worden ontwikkeld dat toepassing tot de mogelijkheden gaat behoren:

- chemische reductie;
- denitrificatie door middel van geïmmobiliseerde enzymen.

Chemische reductie bevindt zich in het stadium van oriënterende laboratoriumexperimenten. Denitrifi-

catie met enzymen is nog in het stadium van gedachtenexperimenten.

6.2 Ionenwisseling

6.2.1 Inleiding

Ionenwisseling is oorspronkelijk ontwikkeld voor ontharding en demineralisatie ten behoeve van de bereiding van industriewater. Voor ontharding worden kationenwisselaars gebruikt en voor demineralisatie worden combinaties van kationen- en anionenwisselaars toegepast. De anionenwisselaar verwijdert hierbij naast chloride en sulfaat ook nitraat. De beide wisselaars moeten na uitputting geregeneerd worden, respectievelijk met zoutzuur en natronloog. Voor de verwijdering van nitraat, dat als anion in het water is opgelost, komt uiteraard uitsluitend anionenwisseling in aanmerking.

6.2.2 Principe

Anionenwisselaars bestaan uit onoplosbare vaste polymeren (bijvoorbeeld styreen, acrylaat) die als drager dienen voor anionen-uitwisselende groepen. De wisselaars zijn in de vorm van bolletjes beschikbaar. Voor de verwijdering van nitraat worden sterk basische ionenwisselaars toegepast, waarvan quaternaire ammoniumgroepen het actieve deel vormen. Na regeneratie met een zoutoplossing (NaCl) is de wisselaar in de vorm:

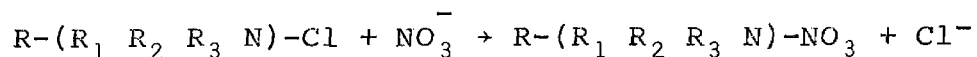
$R - (R_1, R_2, R_3, N)-Cl$ voorhanden,

waarin:

R = polymeer (bijv. styreen, acrylaat)

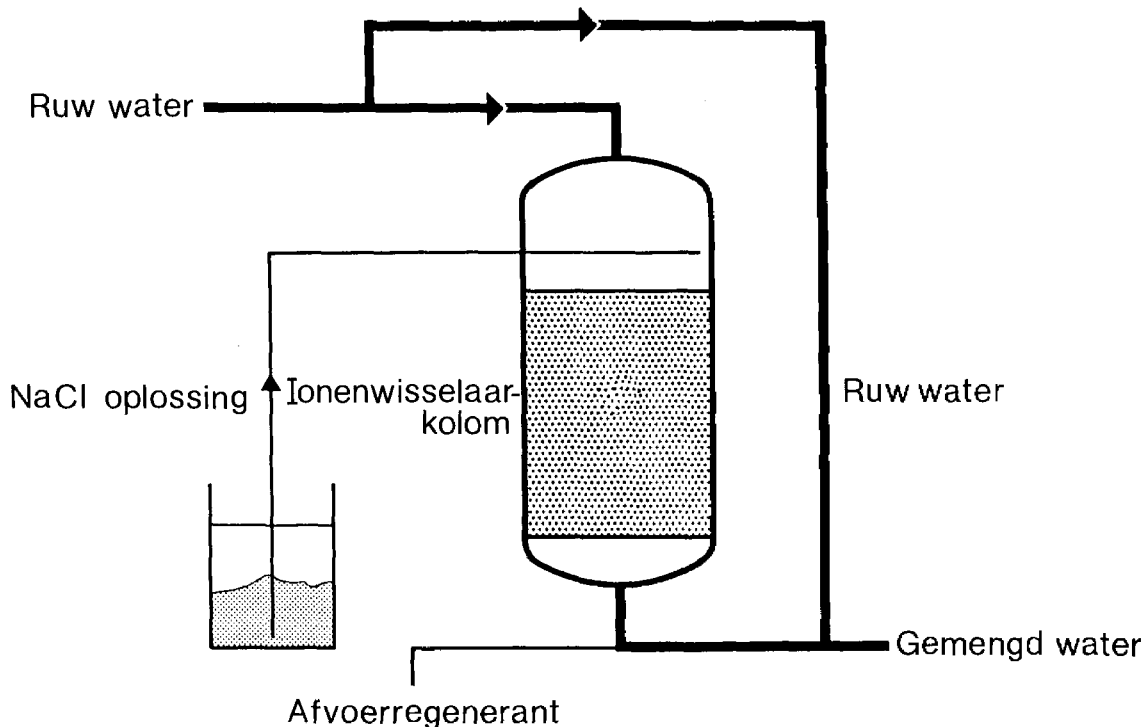
$R_1 R_2 R_3$ = organische groepen bijv. alifaten, alcoholen

Bij het ionenwisselingsproces wordt het chloride-ion bijvoorbeeld gewisseld voor het nitraat-ion



Doordat het proces uitgevoerd wordt in een kolom is de spreiding in de verblijftijd gering en wordt de capaciteit van de ionenwisselaar in hoge mate benut. Zodra de ionenwisselaar is uitgeput dient deze bijvoorbeeld met een 10 % oplossing van NaCl geregenereerd te worden.

In de praktijk zijn naast nitraationen ook waterstofcarbonaat- en sulfaationen aanwezig, welke concurreren met nitraat om zich te binden aan de ionenwisselaar. Welke ionen preferent worden gebonden hangt af van de verhouding van de concentraties en de selectiviteit van de ionenwisselaar.



22001 01 40

Figuur 1 - Schema installatie met anionenwisselaar

6.2.3 Verandering waterkwaliteit

Bij wisseling van nitraat tegen chloride wordt het chloridegehalte in principe in dezelfde mate verhoogd als nitraat wordt verlaagd (in mmol/l). Dit betekent bijvoorbeeld dat bij een verlaging van het nitraatgehalte van 50 mg/l tot 0 mg/l het chloridegehalte stijgt met 29 mg/l.

Wanneer tevens sulfaat aanwezig is dan blijkt sulfaat door de ionenwisselaars selectief gebonden te worden ten opzichte van nitraat. Het sulfaat wordt dus eerst verwijderd waarbij de equivalente hoeveelheid chloride aan het water wordt toegevoegd ($1 \text{ mmol SO}_4^{2-} \equiv 2 \text{ mmol Cl}^-$).

Hierdoor kan het chloridegehalte belangrijk worden verhoogd, waardoor de corrosieve eigenschappen van het water kunnen toenemen.

Dit probleem kan worden verminderd door bijvoorbeeld ionenwisselaars met een grotere selectiviteit voor nitraat te gebruiken. De selectiviteit van de beschikbare ionenwisselaars is echter nog onvoldoende om dit probleem geheel op te kunnen lossen. Het probleem kan wel op andere wijze worden opgelost, namelijk door na de regeneratie met een zoutoplossing (NaCl) opnieuw te regenereren met natriumwaterstofcarbonaat (NaHCO_3). Hierdoor stijgt bij het verwijderen van nitraat, het waterstofcarbonaatgehalte in plaats van het chloridegehalte. Indien het te behandelen water in evenwicht is met calciumcarbonaat kan toename van het hydrocarbonaatgehalte aanleiding geven tot kalkafzetting.

Een nadeel van de laatstgenoemde methode is dat extra regeneratie met waterstofcarbonaat kosten met zich brengt.

Door Gros is met behulp van een proefinstallatie het volgende resultaat geboekt, bij respectievelijk

regeneratie met een zoutoplossing en met een zoutoplossing gevolgd door een waterstofcarbonaatoplossing (6).

parameter	ruw water	behandeld water	
		NaCl regeneratie	NaCl+NaHCO ₃ regeneratie
NO ₃	50 mg/l	2 mg/l	1,5 mg/l
Cl ⁻	23 mg/l	87 mg/l	29 mg/l
SO ₄ ²⁻	18 mg/l	1 mg/l	1 mg/l
HCO ₃	2,9 mmol/l	2,6 mmol/l	3,5 mmol/l
pH	7,2	7,2	7,4

Een methode waarbij de ionenwisselaar geregeneerd wordt met koolstof dioxide, kan eveneens een oplossing bieden. Dit proces bevindt zich echter nog in een ontwikkelingsstadium (7).

6.2.4 Lozing regenerant

Bij het onderzoek van Gros zijn bij de regeneraties de volgende hoeveelheden chemicaliën gebruikt.

NaCl-oplossing	11 kg NaCl/kg NO ₃ ⁻
NaCl + NaHCO ₃ -oplossing	11 kg NaCl/kg NO ₃ ⁻ 7 kg NaHCO ₃ /kg NO ₃ ⁻

De hoeveelheid zouten die bijvoorbeeld geloosd dienen te worden bij een capaciteit van 500.000 m³/jaar (circa 50 m³/h) bedraagt voor het bovengenoemde voorbeeld:

Regeneratie met	lozing ton per jaar			
	NaCl	NaNO ₃	NaSO ₄	NaHCO ₃
NaCl-opl. (264 ton/jaar)	234	33	16	12
NaCl+NaHCO ₃ ⁻ opl. (264+184 ton/jaar)	234	33	16	72

Hergebruik van regenerant kan de lozing van zouten belangrijk verminderen. Hiertoe dient het nitraat uit de regenerantoplossing te worden verwijderd, bijvoorbeeld door middel van biologische denitrificatie zoals door de Landbouw Hogeschool te Wageningen wordt voorgesteld. Dit proces bevindt zich echter nog in een zeer pril stadium van ontwikkeling.

6.2.5 Nabehandeling

De nabehandeling welke eventueel noodzakelijk is betreft conditionering, verwijdering van ongewenste verbindingen, verlaging van het kiemgetal.

- Door het verwijderen van nitraat kan de pH, het waterstofcarbonaatgehalte en het chloridegehalte in een aantal gevallen veranderen. Het kan zijn dat er na menging met water dat niet behandeld is, een acceptabele watersamenstelling ontstaat. Is dit niet het geval dan dient een aan de watersamenstelling aangepaste conditionering te worden toegepast.
- Verwijdering van ongewenste stoffen kan nodig zijn wanneer brokstukken van de quaternaire ammoniumgroepen van de anionenwisselaar vrijkomen.

Bekend is namelijk dat de ionenwisselaars langzaam ontleden. De vrijkomende verbindingen zijn mogelijk uit oogpunt van volksgezondheid ongewenst (8).

- Verlaging van het kiemgetal kan nodig zijn indien de richtlijnen van het waterleidingbesluit worden overschreden. Is dit het geval dan dient nagegaan te worden of de procesvoering zodanig is aan te passen, dat dit euvel ondervangen wordt. Lukt dit niet, dan kan bijvoorbeeld desinfectie met ultraviolet licht of chloordioxyde een oplossing vormen.

6.3 Hyperfiltratie

6.3.1 Inleiding

Hyperfiltratie is ontwikkeld met het doel water met een laag zoutgehalte te produceren uit brak of zout water. Op dit moment is de geïnstalleerde capaciteit van de hyperfiltratie-installaties in de gehele wereld circa $1,5 \cdot 10^6$ m³/dag. Ook in Nederland is reeds enige jaren een aantal installaties in bedrijf voor het bereiden van proceswater.

Aangezien nitraat eveneens een zoutrest is kan dit ion ook door hyperfiltratie worden verwijderd. In de praktijk wordt dit proces (nog) niet voor de nitraatverwijdering toegepast.

6.3.2 Principe

Bij hyperfiltratie wordt water door een membraan geperst dat zodanige eigenschappen heeft dat het water kan passeren en het grootste gedeelte van de ionen wordt tegengehouden. Afhankelijk van de aard van de ionen en het type membraan wordt 90 tot 99,5 % tegengehouden.

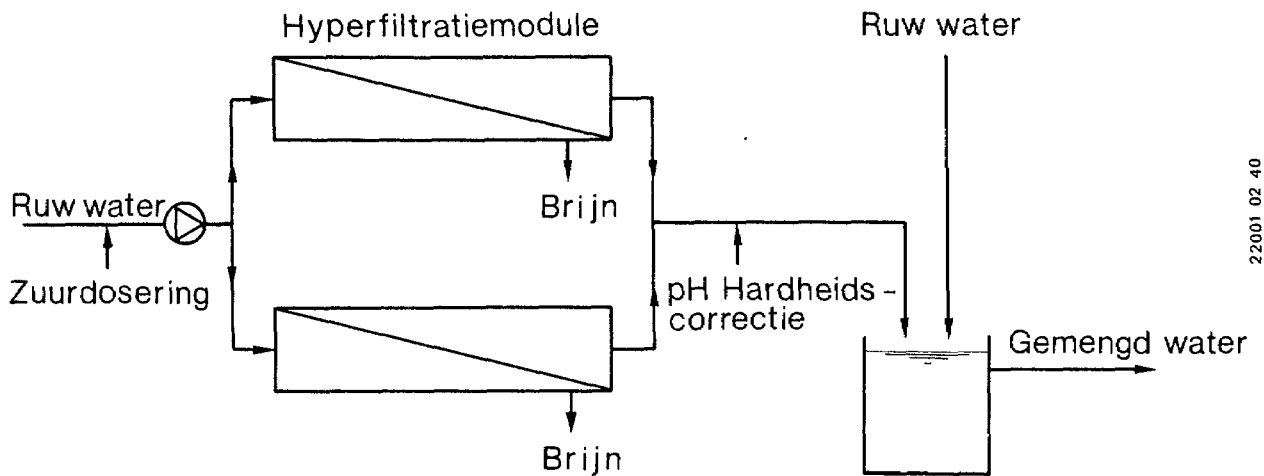
Door de hoge weerstand van het membraan is een betrekkelijk hoge druk nodig (1,4 tot 7,0 MPa) om tot een acceptable produktie te komen (9).

In de praktijk komen uit kostenoverweging membranen die nitraat voor circa 90 % verwijderen het meest in aanmerking.

Bij hyperfiltratie wordt ca. 75-90 % van het water in produkt omgezet. Het resterende water, de zogenaamde brijn mag niet verder worden geconcentreerd om vervuiling van de membranen te beperken.

In figuur 2 is het principe van een hyperfiltratie geschetst.

Er wordt van uitgegaan dat de voorbehandeling indien nodig bij nitraathoudend grondwater ter verwijdering van Fe (II) en Mn (II) met behulp van bestaande processen, zoals beluchting gevolgd door snelfiltratie, afdoende is om membraanvervuiling te voorkomen.



22001 02 40

Figuur 2 - Schema van een hyperfiltratie-installatie

6.3.3 Verandering waterkwaliteit

Bij hyperfiltratie met een opbrengst van 75 % van het te behandelen water wordt circa 90 % van het nitraat verwijderd. Andere ionen zoals chloride en sulfaat worden relatief beter verwijderd. Doordat meestal zuur wordt toegevoegd zal de pH van het produkt lager zijn. Het waterstofcarbonaatgehalte wordt eveneens sterk verlaagd terwijl het koolstofdioxidegehalte sterk toeneemt.

Experimenten uitgevoerd door Gros et al (6), met spiraal gewonden membranen, leverden de volgende kwaliteitsverandering

Parameter	Ruw water	Behandeld water
NO_3^-	50 mg/l	7 mg/l
Cl^-	23 mg/l	3 mg/l
$\text{SO}_4^{=}$	18 mg/l	3 mg/l
HCO_3^-	2,9 mmol/l	0,1 mmol
Ca^{2+}	3,3 mmol/l	0,1 mmol/l
pH	7,2	4,6

6.3.4 Lozing brijn

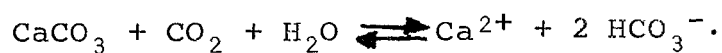
Het deel van het behandelde water waarin de zouten zijn geconcentreerd dient afgevoerd te worden. De hoeveelheid zouten die geloosd dient te worden, bedraagt voor het bovengenoemde voorbeeld bij een capaciteit van 500.000 m³/jaar (circa 50 m³/h) en een dosering van 2,8 mmol HCl/l.

Parameter	Lozing (ton per jaar)
NO ₃ ⁻	22
Cl ⁻	59
SO ₄ ²⁻	7
Ca ²⁺	64
Na ⁺ (geschat)	11
Totaal	163 ton per jaar

Wanneer 75 % van het behandelde water wordt omgezet in produkt dan worden de bovenstaande hoeveelheden zout geloosd in 170.000 m³ brijn. Dit komt overeen met circa 1 g zouten per liter.

6.3.5 Nabehandeling

Het water na hyperfiltratie heeft een lage pH en een hoog koolstofdioxidegehalte, terwijl de hardheid laag is. Dit betekent dat een nabehandeling noodzakelijk is. Een elegante methode hiervoor is nat- of droogfiltratie over kalksteen. Voor het bovengenoemde voorbeeld kan droogfiltratie over kalksteen toegepast te worden, waarbij een deel van het koolstofdioxide wordt verwijderd door de beluchting in het droogfilter, om de toename van de hardheid te beperken (10). In de volgende vergelijking wordt het verband tussen het koolstofdioxidegehalte en de hardheid die ontstaat door reactie met kalksteen weergegeven.



Wordt de hardheid ingesteld op 1,5 mmol/l dan re-

sulteert dit in 3 mmol HCO_3^- /l. Om dit te bereiken dient het koolstofdioxidegehalte van circa 125 mg/l tot 65 mg/l te worden verlaagd, hetgeen met tegenstroombeluchting in het droogfilter kan worden gerealiseerd.

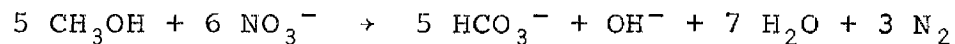
6.4 Biologische denitrificatie

6.4.1 Principe

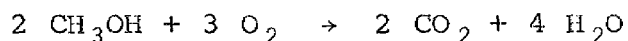
In deze paragraaf wordt het principe van de biologische denitrificatie kort weergegeven. Zie voor een uitvoeriger behandeling hoofdstuk 4. Nitraat kan onder anaërobe omstandigheden door bacteriën in stikstof worden omgezet. Heterotrofe bacteriën kunnen dit door gebruik te maken van organische stoffen.

De belangrijkste verbindingen die voor gebruik bij technische processen in aanmerking komen zijn acetaat, ethanol, methanol, humusverbindingen. Ook worden methaan, propanol en melasse als koolstofbron voorgesteld (11, 15, 16).

De denitrificatie-reactie met methanol wordt in de volgende vergelijking weergegeven.



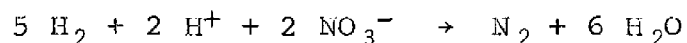
Theoretisch is 0,43 mg methanol nodig voor reductie van 1 mg nitraat. Deze hoeveelheid moet worden verhoogd met circa 30 % om aan de groeibehoeftte van de bacteriën (vorming biomassa) te voldoen. In totaal is dus 0,57 mg methanol per mg nitraat nodig (10). Hiernaast kan methanol ook worden gebruikt nodig voor het anaeroob maken van het water hetgeen, eerst moet gebeuren.



Voor het verwijderen van 10 mg O₂/l is tenminste 7 mg methanol per liter nodig.

Autotrofe bacteriën zijn eveneens in staat nitraat te reduceren, bijvoorbeeld Thiobacillus denitrificans welke gebruik maakt van zwavel (3).

Ook kan waterstof als reducerende stof worden gebruikt (6). In de volgende vergelijking is de denitrificatiereactie met waterstof weergegeven.



De vorming van biomassa is bij toepassing van autotrofe bacteriën belangrijk minder dan bij heterotrofe bacteriën. Zowel autotrofe als heterotrofe bacteriën hebben fosfaat nodig als essentiële element voor hun groei. Indien fosfaat in het te behandelen water in onvoldoende mate aanwezig is, dient dit toegevoegd te worden.

6.4.2 Systemen

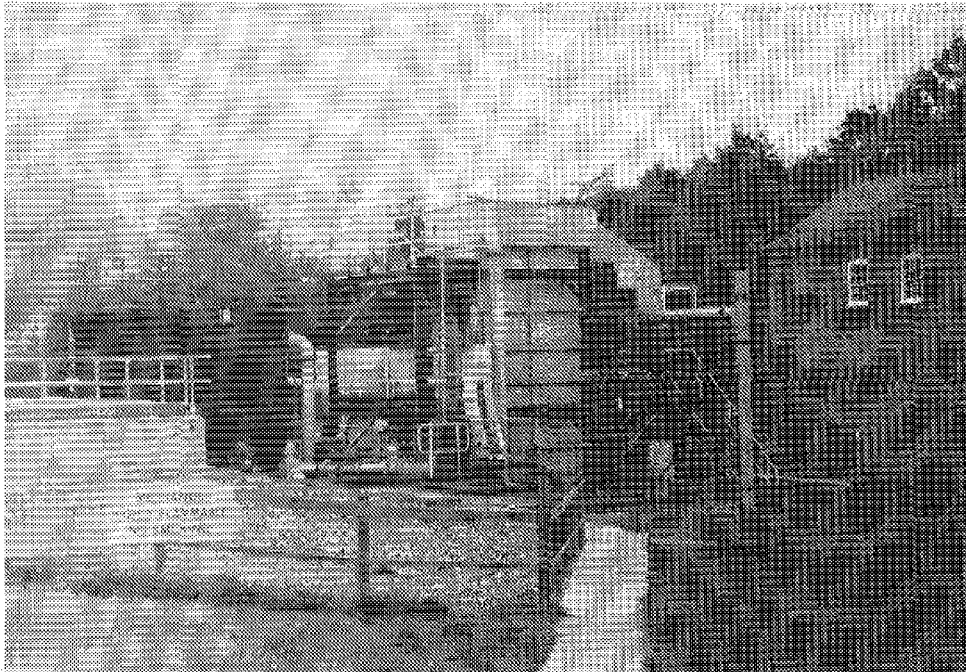
De snelheid waarmee bacteriën nitraat omzetten is beperkt. Het is daarom nodig zodanige condities te scheppen dat het proces praktisch toepasbaar wordt. Dit houdt in dat in de installaties een groot oppervlak wordt aangebracht waarop de bacteriën zich kunnen hechten. Ook moet de stroming zo verlopen dat de stofoverdrachtsnelheid op een voldoende hoog niveau wordt gebracht. Hiertoe zijn de volgende uitvoeringsvormen voor een reactor ontwikkeld:

- wervel bed (gefluidiseerd)
- zwevend bed (opwaarts of neerwaarts doorstroomd met materiaal dat lichter is dan water)

- geëxpandeerd bed (opwaarts doorstroomd)
- vast bed (neerwaarts doorstroomd)
- geprofileerde lamellen.

Wervelbed

De eerste demonstratie-installatie (100 m³/h) in Europa, gebaseerd op biologische denitrificatie ten behoeve van de bereiding van drinkwater, welke in Engeland (Anglian Water Authority/WRC) in bedrijf is, is gebaseerd op een wervel bed met zand (0,4 mm) (2) (zie figuur 3).



Figuur 3 - Demonstratie installatie gebaseerd op een wervelbed bij de Anglian Water Authority

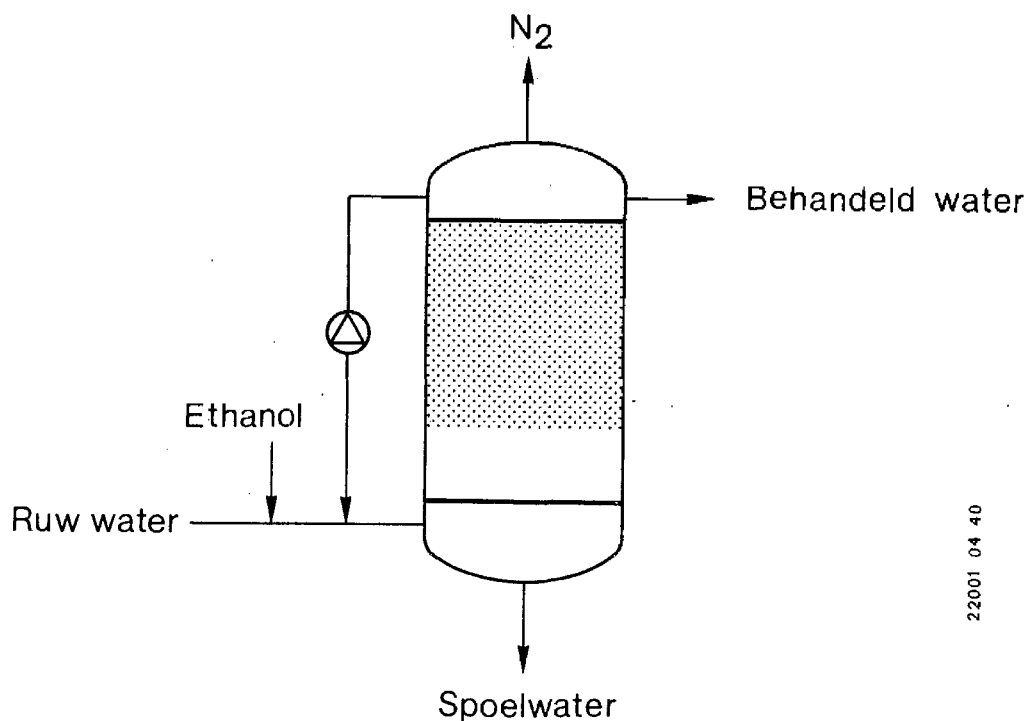
Bij een snelheid van 20 m/h wordt het nitraatgehalte van circa 100 mg/l verlaagd tot 25 mg/l en lager bij een bedhoogte van 4 m en een temperatuur hoger dan 2 °C. Als koolstofbron wordt bij deze installatie methanol toegepast. De dosering hiervan wordt op een zodanig niveau ingesteld, dat in het ef-

fluent minder dan 0,2 mg/l aanwezig is. Experimenten met azijnzuur leverden bij eerder uitgevoerde experimenten ernstige verstoppingsproblemen op ten gevolge van de sterke vorming van biomassa. De biomassa welke ook bij de dosering van methanol optreedt wordt periodiek van een deel van het zand verwijderd door verpompen met een centrifugaalpomp. Vanwege het gering fosfaatgehalte van het ruwe oppervlaktewater wordt 1,5 mg PO_4^{3-} /l gedoseerd.

Zwevend bed

Een zwevend bed bestaat uit polystyreenkorrels die lichter zijn dan water.

Het proces kan zowel in opwaartse als neerwaartse richting worden bedreven. Tot nu toe is dit systeem slechts in de vorm van een proefinstallatie uitgevoerd door Preussag (Duitsland). Dit proces is bekend onder de naam Denipor (13). Hierbij is onder andere methanol als koolstofbron toegepast.



22001 04 40

Figuur 4 - Schema installatie met een zwevend bed

Geëxpandeerd bed

Met een geëxpandeerd bed is in een proefinstallatie geëxperimenteerd door onder andere de WRC (1, 12). Hierbij is zand (1 tot 2 mm) als dragermateriaal toegepast met een bedhoogte van 1,5 m. De toelaatbare snelheid is echter aanzienlijk lager (maximum 12 m/h) dan bij een wervel bed (20 m/h). Als koolstofbron is methanol gebruikt. De gevormde biomassa wordt verwijderd door een frequent uitgevoerde spoeling (elke 6 à 12 uur).

Vast bed

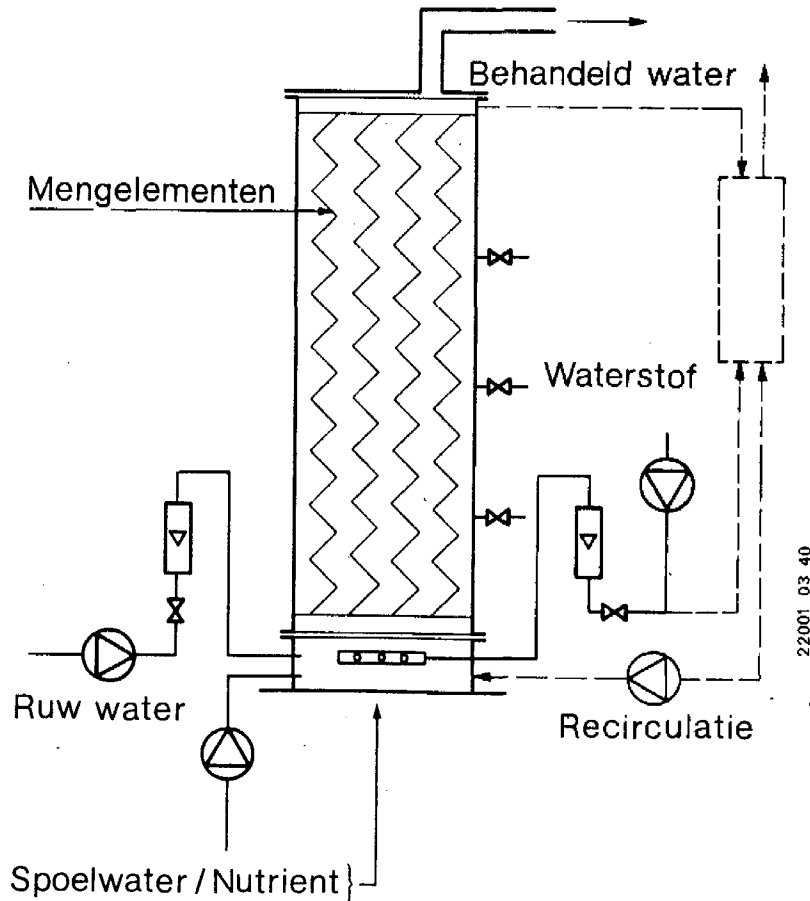
In een vast bed wordt bijvoorbeeld een poreus keramisch materiaal met een diameter tot 10 mm toegepast, bij een neerwaartse filtratiesnelheid van 10 m/h. In Eragny (Frankrijk) is een demonstratieinstallatie gebouwd (80 m³/h) gebaseerd op het principe van een vast bed (3).

Als koolstofbron wordt hier ethanol toegepast. De extra gevormde biomassa wordt door spoeling met water verwijderd.

Een vast bed, bestaande uit zwavel en kalksteen, is op laboratoriumschaal beproefd voor de nitraatverwijdering. Het systeem maakt gebruik van de oxydatie van zwavel door autotrofe bacteriën. (Ecole National Supérieure de Chimie de Rennes) (3). Bij een filtratiesnelheid van 1 m/h en een temperatuur van 15 °C werd een redelijke omzettingssnelheid bereikt. De extra gevormde biomassa wordt verwijderd door spoelen met water. De spoelfrequentie is minder dan bij heterotrofe denitrificatie, omdat er een aanzienlijk geringere hoeveelheid biomassa wordt gevormd. Door dit proces neemt het sulfaatgehalte van het water toe.

Geprofileerde lamellen

Bij dit systeem worden geprofileerde lamellen gebruikt als drager voor de autotrofe bacteriën. De lamellen doen tevens dienst bij de menging van water en waterstof dat als reductiemiddel dienst doet. De relatief geringe hoeveelheid extra gevormde biomassa wordt verwijderd door de lamellen met een lage frequentie te spoelen. De hoeveelheid slib die verwerkt en/of afgevoerd moet worden is aanzienlijk minder dan bij heterotrofe denitrificatie. Sulzer (Zwitserland) heeft een dergelijk systeem ontwikkeld (16).



Figuur 5 - Schema installatie met geprofileerde lamellen

6.4.3 Verandering waterkwaliteit

Bij biologische denitrificatieprocessen wordt het nitraatgehalte van het behandelde water bepaald door het gekozen systeem, het ontwerp van de installatie en de toegepaste procesvoering. In het algemeen wordt volledige nitraatverwijdering niet nagestreefd, daar dit een overmaat aan koolstofbron (bijvoorbeeld methanol) vergt, welke de nabehandeling extra belast.

Naast een verlaging van het nitraatgehalte treden er veranderingen op in het waterstofcarbonaatgehalte, de pH, de troebelingsgraad en het nitrietgehalte.

Bij heterotrofe denitrificatie neemt het waterstofcarbonaatgehalte en de pH toe. Bij autotrofe denitrificatie wordt de pH verlaagd. Nitriet ontstaat zowel bij heterotrofe als bij autotrofe denitrificatie. Bij denitrificatie met waterstof ontstaat relatief veel nitriet. Bij de demonstratie-installatie van de Anglian Water Authority is gebleken dat na stilstand van de reactor en veroudering van de biomassa sterke nitrietvorming optreedt (2). De troebeling neemt bij een hoge troebelingsgraad van het ruwe water af. Bij een geringe troebeling van het ruwe water neemt deze echter toe ten gevolge van het uitspoelen van biomassa. De vorming van nitrosaminen door heterotrofe bacteriën is niet aangetoond (3). Een beoordeling van beide processen met behulp van de Amestest kan mogelijk nuttige informatie opleveren over het toxicologische aspect. Te verwachten is dat de hoeveelheid biologisch afbreekbare organische stof na de denitrificatie relatief hoog kan zijn. Ook het aantal bacteriën in het behandelde water is waarschijnlijk hoger dan gewenst. Over de vorming van reuk- en smaakstoffen

zijn geen gegevens bekend. Gezien de bovengenoemde (mogelijke) invloed van biologische denitrificatieprocessen op de waterkwaliteit is het nodig een nabehandeling toe te passen.

Beluchting en snelfiltratie worden noodzakelijk geacht voor het verlagen van de troebeling, het verwijderen van nitriet, de overmaat van de koolstofbron en (mogelijk) gevormd biologisch afbreekbaar organisch materiaal. Hiernaast wordt in verschillende publikaties de inzet van actieve-kool-filtratie uit veiligheidsoverwegingen noodzakelijk geacht (3, 6). Ook de eventuele vorming van reuk en smaakstoffen kan hiertoe een aanleiding vormen (2).

Bacteriologische eisen kunnen desinfectie noodzakelijk maken.

Bij toepassing van autotrofe denitrificatie is verhoging van de pH nodig. Hiertoe kan het proces bijvoorbeeld worden gecombineerd met filtratie over kalksteen (zwavel/kalksteen) of kan volstaan worden met een dosering van natronloog.

Het effect van denitrificatie in combinatie met nabehandeling wordt geïllustreerd met de resultaten die verkregen zijn met proefinstallaties:

a) Eragny

Dit proces omvat:

- filtratie over keramisch materiaal na dosering van ethanol en fosfaat;
- koolfiltratie;
- beluchting;
- filtratie over zand;
- desinfectie.

In de volgende tabel is het effect van de behandeling weergegeven.

Parameter	Ruw water	Behandeld water
TOC	1,1 mg/l	1,0 mg/l
NO ₃ ⁻	60 mg/l	30 mg/l
NO ₂ ⁻	0,05 mg/l	0,05 mg/l
pH	7,2	7,5
HCO ₃ ⁻	2,8 mmol/l	3,0 mmol/l

b) Het door Sulzer ontwikkelde proces (6), waarbij gebruik wordt gemaakt van waterstof, omvat inclusief nabehandeling:

- denitrificatie in een lamellenreactor;
- beluchting
- dubbellaagsfiltratie;
- actief-kool-filtratie.

Het effect van dit proces blijkt uit de volgende tabel.

Parameter	Ruw water	Behandeld water
NO ₃ ⁻	50 mg/l	5 mg/l
HCO ₃ ⁻	2,9 mmol/l	2,7 mmol/l
KMnO ₄ -verbruik	2,2 mg/l	1,8 mg/l
NO ₂ ⁻	-	-
pH	7,2	7,5

Bij beide processen wordt nitriet gevormd, hetgeen tijdens de nabehandeling in een snelfilter wordt verwijderd.

6.4.4 Slib en spoelwater

Bij heterotrofe denitrificatie wordt circa 30 % van de toegevoegde koolstofbron omgezet in biomassa. Deze biomassa bevat veel water en is zeer volumineus.

Bij de Anglian Water Authority wordt het slib ingedikt tot circa 3 % vaste stof. Hierna wordt het slib als organische meststof in de landbouw gebruikt. Een probleem hierbij is dat het slib niet is gestabiliseerd. Hierdoor ontstaat na een verblijf van enkele dagen op het bedrijf ernstige stankoverlast (2).

De indruk bestaat dat aan de slibverwerking nog nauwelijks aandacht is besteed. Bij de Anglian Water Authority, waar wel slibverwerking wordt toegepast, blijken zich onvoorziene problemen voor te doen.

Bij autotrofe denitrificatie is de vorming van biomassa minder, zodat hierbij de omvang van het slib en spoelwaterprobleem minder is (6).

6.5 Kosten

De kosten die verbonden zijn aan het verwijderen van nitraat zijn niet nauwkeurig en betrouwbaar te schatten, daar er weinig installaties op praktisch-schaal in bedrijf zijn.

Informatie uit de literatuur over kosten is beperkt en nauwelijks met elkaar vergelijkbaar, daar de uitgangspunten vaak sterk verschillen. Zo is in de meeste voorbeelden de aankoop van de grond, aanleg bestrating en andere voorzieningen niet meegerekend. De kosten die hieraan verbonden zijn kunnen echter zeer aanzienlijk zijn. Ook zijn de kosten voor de voor- en nabehandeling meestal niet bij de

beschouwing betrokken. De kosten voor de slibverwerking zijn in een aantal gevallen wel meegerekend. In de praktijk worden de kosten in belangrijke mate beïnvloed door de omvang van de produktie en de reeds aanwezige infrastructuur.

Om ondanks deze beperkingen toch een indruk te geven van de te verwachten kosten, wordt hier een zeer globale raming van de kosten vermeld. Hierbij is uitgegaan van installaties met een totale capaciteit van 100 à 300 m³/h, daar hiervan gegevens beschikbaar zijn.

Ionenwisseling

Een raming op basis van gegevens van Gros (6) levert voor een verlaging van het nitraatgehalte van 50 mg/l tot 25 mg/l door middel van het behandelen van een deelstroom (capaciteit van de ionenwisselaars 50 m³/h; totale capaciteit circa 100 m³/h) de volgende kosten:

Kapitaallasten	f 0,05/m ³
Exploitatie kosten	<u>f 0,35/m³</u>
Totaal	f 0,40/m ³

Hierbij zijn niet meegerekend de kapitaallasten van een leiding ten behoeve van de afvoer van de regenerantoplossing, alsmede de hieraan verbonden lozingsheffing.

Hyperfiltratie

Een schatting op basis van informatie van een leverancier levert de volgende kosten, bij een verlaging van het nitraatgehalte van 50 mg/l tot 25 mg/l door middel van het behandelen van een deelstroom (capaciteit van de hyperfiltratie installatie 50 m³/h totale capaciteit circa 100 m³/h) (13).

Kapitaallasten	f 0,20/m ³
Exploitatie kosten	<u>f 0,40/m³</u>
Totaal	f 0,60/m ³

Hierbij zijn niet meegerekend de kapitaallasten van een leiding ten behoeve van afvoer van de brijn alsmede de hieraan verbonden lozingsheffing.

Wervel_bed

Greene raamt de kosten voor de behandeling met de demonstratie installatie van de Anglian Water Authority met een totale capaciteit van 100 m³/h als volgt (2):

Installatie, electriciteit, chemicaliën, onderhoud, slibverwerking en afvoer alsmede bediening	f 0,15/m ³
Laboratorium, monitors, onderhoud en begeleiding	<u>f 0,07/m³</u>
Totaal	f 0,22/m ³

Het nitraatgehalte wordt hierbij van circa 100 mg/l tot circa 40 mg/l verlaagd.

Zwevend_bed

Roennefahrt (13) komt voor het DENIPOR-proces met een totale capaciteit van 300 m³/h tot de volgende raming:

Kapitaallasten	f 0,45/m ³
Exploitatie kosten	<u>f 0,25/m³</u>
Totaal	f 0,70/m ³

Het nitraatgehalte wordt hierbij verlaagd van 110 mg/l naar 50 mg/l.

De kosten voor de slibverwerking en afvoer zijn bij deze raming meegerekend.

Geëxpandeerd_bed_en_vast_bed

Van deze systemen is geen kostprijs voorhanden.

Geprofileerde lamellen

Gros (6) schat de kosten voor denitrificatie van een deelstroom met waterstof en geprofileerde lamellen voor een capaciteit van 50 m³/h (totale capaciteit circa 100 m³/h) en een reductie van het nitraatgehalte van 50 mg/l tot 25 mg/l als volgt:

Kapitaallasten	f 0,25/m ³
Exploitatie kosten	<u>f 0,15/m³</u>
Totaal	f 0,40/m ³

Deze kosten zijn exclusief de verwerking en afvoer van slib.

6.6

Vergelijking systemen

Om een indruk te verkrijgen van de sterke en zwakke kanten van de verschillende systemen, worden de volgende aspecten beschouwd:

- Fase van ontwikkeling
- Gecomplliceerdheid/kwetsbaarheid vergeleken met een grondwaterbehandeling bestaande uit beluchting en snelfiltratie.
- Behandeling afvalstoffen
 - . verwerking
 - . lozing
- Veiligheid (bedienend personeel).
- Kosten van de nitraatverwijdering (exclusief voor- en nabehandeling).

Hierbij is uitgegaan van installaties met een relatief geringe productiecapaciteit (100-300 m³/h), omdat de nitraatproblematiek zich momenteel voordoet bij grondwaterbedrijven, waarbij in eerste instantie een dergelijke capaciteit vereist is.

Denitrificatie van in de duinen te infiltreren oppervlaktewater, dient op een andere wijze beoor-

deeld te worden, daar hierbij de capaciteit van de installaties aanzienlijk groter moet zijn en het totale zuiveringsproces sterk verschilt van die van grondwaterpompstations.

In het volgende overzicht is een beoordeling van de waardering voor de verschillende processen weergegeven. Wanneer de ontwikkeling van een proces zich nog in een pril stadium bevindt, is een gefundeerde beoordeling van enkele aspecten niet mogelijk. Wel is een verwachting aan te geven. De beoordeling is in die gevallen tussen haken geplaatst.

Stelsel	ontwik- keling	gecompliceerd/ kwetsbaarheid	afval- stoffen	veilig- heid	kosten per m ³
Ionenwisseling	++	++	- -	++	-
Hyperfiltratie	++	+	- -	++	- -
Wervel bed	+	-	-	-	+
Zwevend bed	-	(-)	-	-	(- -)
Geëxpandeerd bed	+	-	-	-	o
Vast bed(convent.)	+	+	-	-	o
Vast bed(CaCO ₃ /S	- -	(+)	(+)	(++)	(+)
Geprofileerde lamellen H ₂	+	-	+	- -	-
Ondergrondse denitrificatie	-	(+)	++	-	(+)
Fase ontwikkeling:	- in bedrijf in de praktijk				++
	- demonstratie installatie				+
	- proefinstallatie				-
	- laboratorium experiment				- -
Gecompliceerdheid/ kwetsbaarheid:	- gelijk aan beluchting + snelfiltratie				++
	- gecompliceerder/kwetsbaarder				+
	- aanzienlijk gecompliceerder/kwetsbaarder				-
Afvalstoffen:	- geen afval				++
	- problematiek vergelijkbaar met ontijze- ring d.m.v. beluchting en snelfiltratie				+
	- moeilijker				-
	- veel moeilijker				- -
Veiligheid:	- vergelijkbaar met beluchting en ontijze- ring				++
	- brandbare vloeistof (methanol) explosiegevaar				-
Kosten:	- tot f 0,25/m ³				+
(globale raming)	- f 0,25 tot f 0,50/m ³				-
	- f 0,50 tot f 1,00/m ³				- -
	- kosten niet gegeven in literatuur				o

Voor het bereiden van drinkwater is een behandeling voor en na de nitraatverwijdering in veel gevallen noodzakelijk. In het volgende overzicht is aangegeven met welke voor- en nabehandeling eventueel rekening gehouden dient te worden.

Opmerking: De onderstreepte processen worden noodzakelijk ten gevolge van de nitraatverwijdering. De overige processen zijn ook nodig wanneer geen nitraat wordt verwijderd.

Stelsel	Voorbehandeling	Nabehandeling
Ionenwisseling	- Beluchting en snel-filtratie ¹⁾	- <u>Actief koolfiltratie</u> ²⁾ - <u>Desinfectie</u> - <u>pH-correctie</u>
Hyperfiltratie	- Beluchting en snel-filtratie ¹⁾ - <u>Dosering zuur</u>	- <u>Droogfiltratie over kalksteen met tegenstroombeluchting</u>
Wervelbed Zwevend bed Geëxpandeerd bed Vast bed Geprofileerde lamellen H ₂	- Beluchting en snel-filtratie ³⁾ - <u>Dosering fosfaat</u>	- <u>Beluchting</u> - <u>Snelfiltratie</u> - <u>Actief koolfiltratie</u> ²⁾ - <u>Desinfectie</u> - <u>pH-correctie</u>
Vast bed (CaCO ₃ /S)	- Beluchting en snel-filtratie ¹⁾	- <u>Desinfectie</u>
Ondergronds	- preventie putver-stopping	- <u>Beluchting</u> - <u>Bodempassage of snel-filtratie</u> - <u>pH-correctie</u> - <u>Actief koolfiltratie</u> ²⁾ - <u>Desinfectie</u>

1) Alleen nodig indien het grondwater ijzer en/of mangaan bevat

2) Het is niet duidelijk of actief koolfiltratie wel noodzakelijk is

3) Waarschijnlijk nodig indien het grondwater ijzer en/of mangaan bevat

6.7 Conclusies en aanbevelingen

a) De kennis van en ervaring met ionenwisseling en hyperfiltratie is zodanig dat na een vooronderzoek tot toepassing kan worden besloten. Voorwaarde hierbij is dat een adequate oplossing kan worden gerealiseerd voor de afvoer van de brijn. De kosten die toepassing van de systemen met zich brengen zijn relatief hoog. Dit geldt in het bijzonder voor de hyperfiltratie

b) De biologische denitrificatie in een wervelbedstelsel bevindt zich in het stadium van demonstratie-installatie (100 m³/h). De kosten worden relatief laag geschat in vergelijking met de overige systemen.

Wanneer realisatie in Nederland bij een waterleidingbedrijf wordt overwogen verdient het aanbeveling dit in de vorm van een experiment op praktijkschaal te doen. Veel aandacht dient te worden besteed aan het beheersen van het biologische denitrificatieproces om onder meer een lange opstartfase en vorming van veel nitriet te voorkomen. De slibverwerking dient ook nader te worden onderzocht.

c) Over de gecompliceerdheid en kwetsbaarheid van biologische denitrificatie in een zwevend bed en een geëxpandeerd bed ten opzichte van een wervelbed, zijn de meningen verdeeld. De oppervlaktebelasting is echter geringer dan bij een wervelbed, zodat de investeringen lager kunnen zijn. Ook bij deze processen is de vorming van nitriet en de slibverwerking nog onvoldoende bestudeerd.

De beschikbare informatie en kennis is beperkt, zodat alvorens toepassing te overwegen een nadere studie nodig is.

- d) Een vast bed waarin denitrificatie plaatsvindt met heterotrofe bacteriën, heeft potentiële voordelen ten opzichte van een wervel bed. Een vast bed zou in principe vanwege het hydraulische aspect, minder gecompliceerd en minder kwetsbaar zijn dan een wervel bed. Praktijkervaring ontbreekt echter. Het is daarom niet mogelijk een afgewogen oordeel te geven.
- e) De ontwikkeling van biologische denitrificatie in een vast bed systeem met kalksteen en zwavel bevindt zich nog in een experimenteel stadium. Gezien de mogelijke voordelen van dit proces bij kleinschalige installaties verdient het aanbeveling na te gaan of dit proces zodanig kan worden ontwikkeld dat het kan worden toegepast in de praktijk.
- f) Denitrificatie met waterstof in een installatie uitgerust met geprofileerde lamellen heeft aantrekkelijke aspecten. Het gebruik van waterstof levert echter gevaar voor explosies op. De aantrekkelijkheid van dit proces wordt daardoor sterk negatief beïnvloed.
- g) Ondergrondse denitrificatie beschreven in hoofdstuk 7, lijkt een aantrekkelijk proces. Het optreden van verstopping van de injectieputten vormt het belangrijkste probleem. Het verdient dan ook aanbeveling te onderzoeken op welke wijze dit probleem kan worden opgelost.
- h) Onbekend is of het water dat met behulp van ionenwisseling of denitrificatieprocessen is behandeld een actief koolfiltratie moet ondergaan om vrijkomende stoffen, die mogelijk ongewenst zijn, te verwijderen.
- i) De kosten voor nitraatverwijdering worden afhankelijk van het toe te passen systeem geraamd op f 0,25 à f 1,00 per m³ bij een productiecapaci-

teit van 100 à 300 m³/h. Hierbij zijn de kosten van het terrein en de civiele werken, de afvoer van de brijn of het slib alsmede de voor- en nabehandeling niet inbegrepen. Voor de het schatten van de kosten van de slibverwerking zijn onvoldoende gegevens beschikbaar.

6.8 Literatuur

1. Gauntlett, R. and T.F. Zabel; Biological denitrification for potable water treatment. Water Services 1982 (17-18).
2. Greene, L.A.; Biological Methods of Removing Nitrogenous Compounds from Potable Water Jornadas Internacionales sobre la Calidad de las Aguas Potables. Madrid 1984.
3. Philipot, J.M., J. Sibony, G. Martin et G. Blecon; Reduction des Teneurs en Nitrates dans les Eaux de Consommation: Le Point sur les Traitements Biologiques. Aqua no. 2 1983.
4. Meerman, P.G., Dijkstra, F.; Zuivering en zuiveringskosten bij DSM. H₂O 11 (1978), 92-96.
5. Clifford, D.A., Weber, W.J.; Nitrate removal from water supplies by ion exchange. EPA report-600/8-77-015. 1977.
6. Gros, H., U. Muller, U. Lienhard, F. Berdat; Nitratentfernung aus dem Trinkwasser. Kurz Bericht Juni 1982.
7. Schmitt, S.; Nitratentfernung - Stand der Technik. Brunnenbau Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau 8 (1984) 269-277.

8. Investigations of the Risks and Hazards Associated with Hemodialysis Devices. U.S. Department of Health Education and Welfare. 1980.
9. Schippers, J.C.; Status of Reverse Osmosis Technology Proc. 13th IWSA Congress Paris Subject 2.
10. Schippers, J.C., Hofman, J.M.; Bereiding van drinkwater uit stedelijk afvalwater met hyperfiltratie 11 (1979), 241-245.
11. Haberer, K.; Möglichkeiten der Wasseraufbereitungstechnik zur Nitrateliminierung. DGWV-Schriftenreihe Wasser Nr. 31 1982.
12. Gaunlett, R.B. and D.G. Craft; Biological removal of nitrate from river water. Technical report TR 98 1979.
13. Roennefahrt, K.W.; Nitrat im Trinkwasser Entwicklungsstand der Verfahrenstechnik zur Nitrat-Entfernung. Brunnenbau Bau von Wasserwerken Rohrleitungsbau Heft 34 1983.
14. Berekeningen van het KIWA op basis van gegevens van Esmil B.V.
15. Puffelen, J. van; Nitraatverwijdering uit Maaswater. Rapport van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage 1981.

16. Germontpre, R., P. Timmermans en A. van Haute;
Biologische stikstofverwijdering uit oppervlak-
tewater in een gefluidiseerd bed reactor als
eenheidoperatie in de drinkwaterbereiding.
Water no. 10, 1983.

7 ONDERGRONDSE NITRAATVERWIJDERING

7.1 Inleiding

De bovengrondse verwijdering van nitraat is duur en gecompliceerd. Het verdient daarom aanbeveling de mogelijkheden na te gaan om deze verwijdering geheel of gedeeltelijk ondergronds te doen plaatsvinden. Ook de WHO (1984) doet deze aanbeveling.

Ondergrondse methoden hebben een aantal voordelen. Er zijn minder investeringen nodig voor gebouwen en installaties. De bodem kan beschouwd worden als een langzaam zandfilter, dat zeer ruim kan worden gedi-mensioneerd. Na infiltratie van het te behandelen water wordt dit water weer stroomafwaarts onttrokken. Door deze afstand te overdimensioneren kunnen de kosten verbonden met de procesbewaking geringer worden.

Bij de ondergrondse behandeling kan onderscheid gemaakt worden tussen infiltratie vanaf het maaiveld (bodempassage) en directe infiltratie in het water-voerend pakket met behulp van persputten. Bij infiltratie vanaf het maaiveld kan gedacht worden aan duininfiltratie van oppervlaktewater om een onver-dachte bacteriologische kwaliteit te bereiken en aan de infiltratie van anaeroob grondwater ter ver-wijdering van ijzer en mangaan (Agerstrand, 1982, Zirschky and Carlson, 1984). Löffler et al. (1973) hebben voorgesteld nitraat te verwijderen door het nitraatrijke water te brengen in sloten gevuld met organisch materiaal. Aangezien later niet meer op deze methode wordt teruggekomen, wordt vermoed dat de methode niet zeer succesvol is geweest. Bij de verwijdering van nitraat uit afvalwater wordt wel een soortgelijke methode toegepast: hierbij wordt

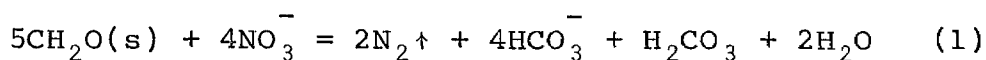
het afvalwater door een laaggelegen vochtig begroeid terrein geleid (Gersberg et al. 1983, Löffler et al. 1973).

De mogelijkheden om processen in watervoerende pakketten te doen plaatsvinden worden steeds meer onderkend. Dit is het geval bij ondergrondse ontijzering (Van Beek en Vaessen, 1979), maar nog meer bij de in situ sanering bij verontreiniging van het watervoerend pakket, bijvoorbeeld door aardolieproducten (Raymond, 1974, Batterman, 1983) en arseen (Mathess, 1981). Momenteel wordt in de BRD onderzoek op het gebied van de ondergrondse verwijdering van nitraat voorbereid (Sontheimer et al, 1982).

Tevens worden watervoerende pakketten benut om bovengronds in gang gezette processen ondergronds te doen aflopen, bijvoorbeeld injectie van met aardolieproducten verontreinigd grondwater na ozonisatie (Nagel et al, 1982).

7.2 Volledige behandeling

Zoals reeds in hoofdstuk 4 aangegeven is denitrificatie een in de natuur algemeen voorkomend proces. De bacteriën die hierbij zijn betrokken komen dus ook algemeen voor. Voorlopig wordt aangenomen dat nitraatreducerende bacteriën zo algemeen voorkomen dat zij binnen korte tijd ook in milieus die voor hen geschikt raken, aanwezig zullen zijn. Bovendien wordt aangenomen dat nitraatreductie, in relatie tot de snelheid van grondwaterstroming, als een momentaan proces beschouwd kan worden. Nitraatreductie kan worden weergegeven als (zie ook hoofdstuk 4):



Indien het organisch stofgehalte van een watervoerend pakket 0,1 % bedraagt, betekent dit dat 1 m³ pakket, indien de dichtheid 1600 kg bedraagt, 1,6 kg C bevat. Dit komt overeen met 133 Mol C. Volgens vergelijking (1) komt dit overeen met 106 Mol NO₃⁻. In de praktijk zal de mate van denitrificatie veel minder zijn, aangezien dit organisch materiaal grotendeels inert is. Nader onderzoek naar de mate van beschikbaarheid voor denitrificatie is noodzakelijk.

Bij de volledige behandeling kan onderscheid gemaakt worden tussen een kunstmatige infiltratie vanaf het maaiveld (bodempassage) en direct in het watervoerend pakket en tussen de aanwezigheid van een oorspronkelijk aerobe of anaerobe situatie.

Indien in de omgeving van de winning locaties aanwezig zijn waar denitrificatie op kan treden, zou het nitraatrijke water daar kunstmatig geïnfiltreerd kunnen worden. Dit kan zowel vanaf het maaiveld als met behulp van persputten gebeuren. Een bijzondere situatie wordt gevormd indien het diepe gedeelte van het watervoerend pakket anaeroob is. Dan kan het nitraatrijke water in de directe omgeving van het puttenveld in het diepe gedeelte van het watervoerend pakket worden gebracht. Het kunstmatig geïnfiltreerde water kan stroomafwaarts weer nitraatarm worden onttrokken.

Indien in de omgeving van de winning geen anaerobe situaties aanwezig zijn, zal voor denitrificatie aan het nitraatrijke water een reductiemiddel moeten worden toegevoegd.

Dit kan gebeuren door kunstmatige infiltratie vanaf het maaiveld via sloten gevuld met een geschikt reducerend materiaal. Deze methode is voorgesteld door Löffler en Pietsch (1973). Bij kunstmatige in-

filtratie direct in het watervoerend pakket zal aan het nitraatrijke water een goed oplosbare organische stof moeten worden toegevoegd, bijvoorbeeld methanol. Een goede menging lijkt hierbij essentieel. Deze goede menging lijkt door injectie van methanol direct in het watervoerend pakket moeilijk te bereiken. Vooralsnog ziet het ernaar uit dat het te behandelen water eerst zal moeten worden onttrokken, om na menging met het reductiemiddel weer in het watervoerend pakket te worden teruggeleid. Een probleem dat hierbij ongetwijfeld op zal treden is verstopping van de persput onder invloed van bacteriologische groei.

Bij gebruikmaking van de bodem of het watervoerend pakket als reactorvat voor denitrificatie, zullen naast de beoogde reactie ook nog allerlei neven- en volgreacties optreden. Door het meer gereduceerd worden van het milieu kunnen ijzer, mangaan, ammonium, organisch materiaal etc. in oplossing gaan en kan de kleur en de smaak van het grondwater toenemen. Uit vergelijking (1) volgt dat tevens de pH zal toenemen.

Bij de denitrificatie zal ook biomassa en stikstofgas worden gevormd. De oplosbaarheid van stikstofgas in water bedraagt onder atmosferische omstandigheden bij 10 °C circa 18 mg/l. Of en in hoeverre de vorming van biomassa en stikstofgas in het watervoerend pakket de natuurlijke grondwaterstroming zullen beïnvloeden is onbekend.

7.3

Nabehandeling

Bij de biologische verwijdering van nitraat zal het effluent naar verwachting hoge kiemgetallen bevatten en mogelijk ook, periodiek, restanten reductiemiddel. Voorgesteld wordt dit "half fabrikaat" in

de bodem te brengen met behulp van infiltratiesloten of in het watervoerend pakket met behulp van persputten. De bodem en/of het watervoerend pakket functioneren hierbij als een langzaam zandfilter. Problemen die hierbij kunnen optreden zijn verstopping door bacteriologische groei en, in mindere mate, het optreden van neven- en volgreacties.

7.4 Evaluatie

Nitraatverwijdering en de nabehandeling van water waaruit het nitraat bovengronds biologisch is verwijderd, worden, voor zover bekend, nog niet in de praktijk met behulp van bodempassage of putinfiltratie, al of niet onder toevoeging van organisch materiaal, doelbewust toegepast.

De voordelen van het gebruik van de bodem als een langzaam zandfilter lijken evident. Anderzijds vragen nog vele problemen bij de bedrijfsvoering, zoals verstopping door biomassa, en het mogelijk optreden van secundaire reacties om een oplossing. Hiervoor is onderzoek noodzakelijk.

7.5 Geraadpleegde literatuur

Agerstrand, T. (1982): Reinfiltration, a method for removing iron and manganese and for reducing organic matters in ground water recharged by bank filtration, International Symposium Artificial Ground water Recharge, Dortmund 14-18 May, 1979, DVWK, Bulletin 13 p. 253-266.

Batterman, G. (1983): A large scale experiment of in situ biodegradation of hydrocarbons in the subsurface, Proc. Groundwater in water resources planning, Koblenz 28 aug.-3 sept. 1983, vol. II 983-991.

Beek, C.G.E.M. van en H. Vaessen (1979): Ontijze-
ring van grondwater in het watervoerend pakket, H₂O
12(1) 15-19.

Gersberg, R.M., B.V. Elkins and C.R. Goldman
(1984): Use of artificial wetlands to remove nitro-
gen from waste water, J. Water Pollution Control
Fed. 56(2) 152-156.

Löffler, H., W. Pietsch und W. Huhn (1973):
Erhöhung der Grundfondseffektivität durch Grundwas-
seranreicherung, weitere Ergebnisse zu Einsatz,
Technologie und Bemessung, WWT 23(6) 200-204, (8)
267-272

Mathess, G. (1981): In situ treatment of arsenic
contaminated ground water, In W. van Duijvenboden,
P. Glasbergen and H. van Lelyveld (Ed.), Quality of
ground water, Studies in Env. Science 17, 291-296.
Elsevier.

Nagel, G., W. Kühn, P. Werner und H. Sontheimer
(1982): Grundwassersanierung durch Infiltration von
ozontem Wasser, GWF Wasser/Abwasser 123(8) 399-407.

Raymond, R.L. (1974): Reclamation of hydrocarbon
contaminated ground water, United States Patent
Office, no. 3.846.290.

Sontheimer, H., P. Cornell, J. Fettig und
U. Rohmann, (1982): Grundwasserverunreinigungen,
Bedrohung für die öffentliche Wasserversorgung?,
GWF Wasser/Abwasser 123 (11) 521-530.

WHO (1984), Regional office for Europe, Summary report of the Working Group on Health Hazards from Nitrates in Drinking Water, Copenhagen, 5-9 March, 1984

Zirschky, J. and L. Carlson (1984): Overland flow for iron removal from potable water, JAWWA 76(1) 80-83.