
mededeling
nummer **107**

drinkwater uit oppervlaktewater



aiwa

mededeling
nummer **107**

drinkwater uit oppervlaktewater

Auteurs:
dr. ir. Th.H.M. Noij
A. Noordsij
drs. J. van Genderen

KIWA N.V.
Hoofdafdeling Speurwerk
Nieuwegein, oktober 1989

INHOUD		Blz.
	VOORWOORD	5
	SAMENVATTING	7
	VERANTWOORDING	13
1	INLEIDING	15
1.1	Winning van oppervlaktewater	15
1.2	Kwaliteitsaspecten	15
1.3	Doel van het onderzoek	17
1.4	Opzet van het onderzoek	18
2	AANPAK EN UITVOERING	21
2.1	Opzet van het onderzoek	21
2.2	Uitvoering 1 ^e -fase onderzoek	21
2.3	Selektie lokaties en monsterpunten onderzoek 2 ^e - fase	23
2.4	Uitvoering 2 ^e -fase onderzoek	25
2.4.1	Monsterneming	26
2.4.2	GC/MS van XAD-isolaten	28
2.4.3	HPLC/UV profielen van XAD-isolaten	29
2.4.4	Ames-test	29
3	TOELICHTING OP DE RESULTATEN	31
3.1	Interpretatie van de resultaten	31
3.2	Kwaliteitsborging	32
3.3	Presentatie van de resultaten	33
4	RESULTATEN EN DISKUSSIE A. ORIËNTEREND ONDERZOEK	35
4.1	Analyseresultaten	35
4.2	Aard en herkomst van de vluchtige verbindingen	35
4.3	Trihalomethanen	43
4.4	Verbanden tussen de THM, EOX en AOX	45
4.5	Diskussie per bedrijf	48

5	RESULTATEN EN DISKUSSIE B. GROEPSPARAMETERS	57
5.1	Vergelijking herhaalde XAD isolaties	57
5.2	Organische stof (DOC en HPLC/UV)	57
5.2.1	Relatie DOC en HPLC/UV	57
5.2.2	Screening van organische verbindingen met HPLC/UV	63
5.2.3	Polariteitsverdeling	67
5.2.4	Gedrag van organische stof in de zuivering	68
5.3	Organohalogeenvbindingen (AOX en X ₇ OX)	69
5.3.1	Analyseresultaten	69
5.3.2	Vergelijking AOX gehalten in beide deelonderzoeken	69
5.3.3	Relatie AOX en XOX	73
5.4	Organozwavel en organostikstof verbindingen (XOS en XON)	74
5.4.1	Analyseresultaten	74
5.4.2	Relatie XOS, XON en DOC	74
5.5	Fenolindex	81
5.6	Anionische detergenten	81
6	RESULTATEN EN DISKUSSIE C. STOFSPECIFIEKE BEPALINGEN	83
6.1	Vluchtige verbindingen	83
6.2	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK)	83
6.3	Polychloorbifenylen (PCB)	85
6.4	EDTA/NTA	85
6.5	Bestrijdingsmiddelen	86
6.5.1	Organochloor bestrijdingsmiddelen	86
6.5.2	Vluchtige bestrijdingsmiddelen	86
6.5.3	Bentazon	86
6.5.4	Dinitrofenolen	88
6.5.5	Triazines	91
6.5.6	Chlooraceetamiden	92
6.5.7	Cholinesterase remmende werking	94
6.5.8	Organofosfor bestrijdingsmiddelen	95
6.5.9	Carbendazim en thiabendazol	97
6.5.10	Organotin verbindingen	97
6.5.11	Chloorfenolen	98

7	RESULTATEN EN DISKUSSIE	D. GC/MS	101
7.1	Analyseresultaten		101
7.2	Kwantitatieve vergelijking en gedrag in de zuivering		102
7.3	Relatie met GC/MS aangetoonde verbindingen en DOC		103
7.4	Identificatie van verontreinigingen in de verschillende stadia van de zuivering		105
7.5	Aard van de verbindingen		109
7.6	Vergelijking van de verschillende grondstoffen		115
7.7	Resultaten per lokatie		117
7.7.1	Leiduin		117
7.7.2	Scheveningen		119
7.7.3	Ouddorp		121
7.7.4	Enschede		125
7.7.5	Weesperkarspel		125
7.7.6	Kralingen		127
7.7.7	Andijk		129
7.7.8	Groningen		129
8	RESULTATEN EN DISKUSSIE	E. MUTAGENITEIT	133
8.1	Inleiding		133
8.2	Toxicologische onderzoeksmethoden en criteria		134
8.3	Enkele genetisch toxicologische aspecten		136
8.3.1	Mutageniteit		136
8.3.2	Detectiemethoden voor mutagene verbindingen		137
8.3.3	De Amestest		138
8.3.4	Carcinogeniteit		139
8.3.5	Mutageniteit "versus" carcinogeniteit		140
8.4	Resultaten mutageniteitsonderzoek		141
8.4.1	Mutageniteit in de onderzochte monsters		141
8.4.2	Invloed van chloring op de mutageniteit		144
8.4.3	Toxicologische betekenis van de gevonden mutageniteit		144
8.5	Toxicologische beoordeling van geïdentificeerde verbindingen		145
8.5.1	Criteria en classificaties		145

8.5.2	Aangetoonde mutagene, verdacht carcinogene, en verdacht teratogene verbindingen	147
8.5.3	Mutagene en verdacht carcinogene verbindingen in drinkwater	150
8.6	Slotbeschouwing	152
9	SAMENHANG TUSSEN DE DEELONDERZOEKEN	153
9.1	Inleiding	153
9.2	Bestrijdingsmiddelen	153
9.3	Invloed van de grondstof	159
9.4	Effect van de zuivering	164
10	CONCLUSIES	167
11	LITERATUUR	175
BIJLAGEN		
BIJLAGE 1	SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE ZUIVERINGSPROCESSEN	
BIJLAGE 2	INVENTARISATIE 1 ^e - EN 3 ^e -LIJNS KWALITEITSCONTROLE	
BIJLAGE 3	GESOMMEERDE ANALYSERESULTATEN GC/MS	
BIJLAGE 4		
T/M 10	GEDRAG VAN STOFFEN IN DE ZUIVERING	

VOORWOORD

Sinds de ontdekking door Rook in 1974, dat als gevolg van de chloring trihalomethanen in drinkwater kunnen vóórkomen, staan de organische microverontreinigingen in het middelpunt van de belangstelling. Het onderzoek van de bedrijfstak heeft zich aanvankelijk vooral gericht op het terugdringen van de neveneffecten van de chloring. Dit resulteerde in een sterke vermindering van het chloorverbruik (van circa 2100 ton/jaar in 1976 tot circa 450 ton/jaar in 1984) en een navenante reductie van organochloorverbindingen in het uit oppervlaktewater bereide drinkwater.

Daarnaast werd in RIWA-verband systematisch onderzoek verricht naar het vóórkomen van organische microverontreinigingen in Rijn en Maas en onderzochten bedrijven (incidenteel) hun eigen drinkwater. Van tijd tot tijd werden in het drinkwater verbindingen aangetroffen, die ook in Rijn en/of Maas waren aangetoond. Het trekken van harde conclusies werd echter bemoeilijkt door de geringe coördinatie tussen beide soorten onderzoek met betrekking tot timing, onderzoeksmethoden, etcetera. Daaruit groeide de behoefte aan systematisch onderzoek in het kader van het VEWIN-speurwerkprogramma, gericht op de volgende vraagstelling (in beknopte vorm):

- Welke verbindingen zijn aanwezig in oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater (relatie grondstof en eindprodukt)?
- Wat is het effect van de zuivering en wat is de betekenis van eventueel aangetoonde mutageniteit?

Het onderzoek is begeleid door de Werkgroep Drinkwater uit Oppervlaktewater. KIWA en de oppervlaktewater verwerkende bedrijven hebben in de werkgroep op uitstekende wijze samengewerkt. Het resultaat van dit veelomvattende project ligt thans voor u in de vorm van KIWA-mededeling nr.107. Ik wil de projectleider/auteur Th.H.M. Noij danken voor een goed stuk werk, samen met zijn co-auteurs, A. Noordsij en J. van Genderen. Ook mag niet onvermeld

blijven, dat het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer dit project, zowel financieel als door personele inzet van zijn vertegenwoordigers, heeft ondersteund.

Ik meen, dat dit rapport beantwoordt aan de geformuleerde doelstelling en dat het verworven inzicht kan bijdragen aan een verdere verbetering van de kwaliteit van uit oppervlaktewater bereid drinkwater.

Drs. G. Oskam
Voorzitter Werkgroep
Drinkwater uit Oppervlaktewater

SAMENVATTING

In het kader van het VEWIN-Speurwerkprogramma is door KIWA een systematisch onderzoek uitgevoerd naar de aard en concentraties van organische microverontreinigingen in drinkwater bereid uit oppervlaktewater, waarbij een antwoord gegeven moest worden op de volgende vragen:

- welke verbindingen, die met de huidige analysetechnieken te bepalen zijn, zijn aanwezig in oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater;
- welke relatie is er tussen de aard van de grondstof en het vóórkomen van organische microverontreinigingen in het drinkwater;
- wat is het effect van de zuivering op de aard en concentraties van de verbindingen;
- wat is de betekenis van eventueel aangetoonde mutageniteit van de onderzochte watermonsters.

Om een eerste indruk te verkrijgen van de verschillen tussen de diverse grondstoffen en de invloed van de verschillende zuiveringstechnieken, is als oriëntering een onderzoek uitgevoerd bij alle 18 oppervlaktewater verwerkende productiebedrijven. Bij dit deelonderzoek heeft de nadruk gelegen op de aanwezigheid van vluchtige organische verbindingen, welke met gasstrip-GC/MS te bepalen zijn (onder andere trihalomethanen) en zijn de groepsparameter bepalingen DOC, AOX en EOX uitgevoerd.

De aanwezigheid van trihalomethanen is terug te voeren op het toepassen van chloring in de zuivering, waarbij totaalgehalten tot enkele tientallen $\mu\text{g/l}$ gevormd kunnen worden. Andere gechloreerde vluchtige verbindingen zijn in lage gehalten (tienden $\mu\text{g/l}$) aanwezig in enkele oppervlaktewaters, met name in Rijn en Twentekanaal. Incidenteel worden vluchtige bestrijdingsmiddelen (MITC en dichloorpropaan) aangetroffen. De gevonden AOX- en EOX-waarden zijn in overeenstemming met de verwachtingen ten aanzien van de vorming bij chloringsprocessen en het verdere gedrag in de zuivering.

Mede op basis van de resultaten van het oriënterend onderzoek, maar meer nog op grond van de gebruikte grondstof, de toegepaste

zuivering en de grootte van het verzorgingsgebied, is een selectie gemaakt van 8 produktiebedrijven welke onderworpen zijn aan een uitgebreid analytisch-chemisch en genotoxisch onderzoek. Om een zo breed mogelijk scala aan organisch-chemische parameters in het onderzoek te kunnen betrekken is behalve het onderzoek dat door KIWA is uitgevoerd, een groot aantal analytisch-chemische bepalingen uitgevoerd door de laboratoria van de deelnemende bedrijven. Dit heeft evenwel tot gevolg gehad dat de resultaten op verschillende wijzen tot stand zijn gekomen. Om de gegevens toch met voldoende betrouwbaarheid kwantitatief interpreteerbaar te maken is ruime aandacht besteed aan de kwaliteit van de bepalingen en is een inventarisatie gemaakt van enkele aspecten van de kwaliteitsborging van de uitgevoerde analyses. Tevens zijn de verkregen resultaten vergeleken met de gegevens van de eigen bedrijfslaboratoria en de resultaten van andere onderzoeken.

Voor het analytisch-chemisch en genotoxisch onderzoek zijn op lokatie éénmalige monsternemingen uitgevoerd, zowel steekmonsters ten behoeve van de specifieke bepalingen, als XAD isolaties bij pH=7 en pH=2 ten behoeve van het screeningsonderzoek. Hierbij zijn het ruwe en het reine water bemonsterd alsmede een halfprodukt. De plaats van dit middelste monsterpunt in de zuivering is zodanig gekozen dat maximale informatie werd verkregen over het effect van de verschillende zuiveringsstappen.

Bij de uitvoering van het onderzoek is veel aandacht besteed aan de mogelijke aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater. Hierbij zijn die methoden toegepast welke de afgelopen jaren zijn ontwikkeld en reeds enig inzicht hebben verschaft in het vóórkomen van deze middelen in diverse ruwwater bronnen en gedrag in de zuivering. Onderzocht zijn: bentazon, triazines, dinitrofenolen, fungiciden, chlooraceetamiden, organochloor pesticiden, organofosfor pesticiden, organotin verbindingen en chloorfenolen. Tevens is de aanwezigheid van andere ongewenste verbindingen onderzocht, zoals PAK, PCB, vluchtige aromaten, EDTA en NTA en detergenten. Voorts zijn zowel in de watermonsters als in de XAD isolaten verschillende groepsparameter bepalingen uitgevoerd welke als snelle

screeningsmethoden bij onderzoek naar de waterkwaliteit veelvuldig worden toegepast: DOC, AOX en fenolindex in water, en OX, OS en ON in de XAD-isolaten. Eén van de zwaartepunten in het onderzoek was de GC/MS analyse van de XAD-isolaten. Hierbij is nieuwe massaspectrometrische apparatuur ingezet waardoor het mogelijk was op zeer lage concentratienivo's identificaties uit te voeren en tevens gericht te zoeken naar specifieke verbindingen. Voorts zijn de XAD-isolaten met behulp van HPLC in combinatie met UV-detektie geanalyseerd op de aanwezigheid van niet-vluchtige verbindingen. Eveneens in de XAD-isolaten is met behulp van de Ames-test de mutageniteit bepaald.

Bij de analytisch-chemische bepalingen is gebruik gemaakt van technieken en methoden die in de afgelopen paar jaren zijn ontwikkeld of toepasbaar zijn gemaakt voor de analyse van zeer lage concentraties van organische verbindingen in water, terwijl een aantal meer klassieke bepalingen niet in het analytisch pakket zijn opgenomen (onder andere olie bepaling, permanganaatverbruik).

Zowel het DOC-getal als de HPLC/UV profielen van de XAD-isolaten geven informatie over de hoeveelheid en het karakter van het aanwezige opgelost organische koolstof. Hoge DOC-gehalten worden gevonden in polderwater, Twentekanaal en Drentsche Aa. Het organisch koolstof in de Rijn heeft een lipofieler karakter dan dat in de overige ruwwater bronnen. Met name koolfiltratie blijkt in staat om het organisch materiaal te verwijderen, waarbij het restant tevens een meer polair karakter krijgt, en moeilijker te verwijderen is. Dit blijkt ook uit het verschil in gedrag van het organisch materiaal dat met XAD geïsoleerd wordt: de verwijdering in de zuivering van bij pH=7 geïsoleerd materiaal is sterker dan dat bij pH=2.

De organohalogenen bepalingen die zijn uitgevoerd in het onderzoek bij de 8 produktiebedrijven bevestigen het beeld dat is verkregen bij het oriënterend onderzoek. Verhoudingsgetallen van AOX:EOX en AOX:XOX zijn bepaald om het karakter van het organohalogenen qua hydrofiliteit te kunnen vaststellen en in relatie te kunnen brengen met de grondstof en de toegepaste zuivering.

Met de XOS en XON bepalingen in de XAD-isolaten bij pH=7 en pH=2 wordt het neutrale respectievelijk zwak zure organozwavel en organostikstof zichtbaar gemaakt, voor zover dit bestaat uit lipofiele en zwak-hydrofiele verbindingen. De onderzoeksresultaten ondersteunen het idee dat zowel het OS als het ON (grotendeels) van natuurlijke oorsprong zijn. Voor de Rijn echter bestaan er aanwijzingen dat het organostikstof ook voor een deel antropogeen is. Ten aanzien van de zuivering blijkt ook hier het in de neutrale XAD fractie aanwezige materiaal beter te verwijderen te zijn dan dat in de zure fractie, welke laatste op massabasis tot 5 maal groter is.

De analyse van polycyclische aromatische koolwaterstoffen werd in ernstige mate gestoord door hoge blankowaarden voor fenantreen en fluorantheen. Aangezien deze twee normaliter als meest prominente PAK aanwezig zijn, zijn over het vóórkomen en gedrag van PAK in algemene zin uit dit onderzoek geen conclusies te trekken. Wel blijken pyreen en anthraceen aanwezig, in gehalten kleiner dan 0.1 $\mu\text{g/l}$.

Ten aanzien van anionische detergenten, fenolindex en polychloorbifenylen zijn over het algemeen de gevonden gehalten laag en benaderen zij in het reine water nergens de drinkwaternorm. De analyse van EDTA en NTA was op het moment van uitvoeren nog niet getoetst in een methoden vergelijkend onderzoek. De gevonden gehalten in de ruwe waters van circa 10 $\mu\text{g/l}$ moeten dan ook gezien worden als orde-grootte indicaties. Gezien deze betrekkelijk hoge gehalten wordt dan ook geconcludeerd dat nader onderzoek gewenst is.

De bestrijdingsmiddelen problematiek heeft ook in dit onderzoek ruime aandacht gekregen. Veelvuldig zijn de resultaten vergeleken met die uit ander onderzoek en met de eigen bedrijfs informatie. In de meeste gevallen wordt een consistent beeld verkregen. Van de onderzochte middelen zijn bentazon en enkele triazines (atrazin en simazin) doorgaans in de hoogste gehalten aanwezig. Tevens worden veelvuldig één of meerdere van de onderzochte dinitrofenolen aangetroffen, alsmede chlooraceetamides. Niet aangetroffen zijn fungiciden in gehalten groter dan de analysegrens, terwijl

organotin verbindingen gemeten zijn in gehalten tot circa 0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$. Organochloor pesticiden lijken alleen op lokaal nivo een probleem te zijn. Het beeld van de organofosfor pesticiden blijkt per lokatie zeer wisselend te zijn, waarbij ten tijde van het onderzoek alleen azinphos-methyl is bepaald in een gehalte groter dan 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$. Algemeen geldt dat gehalten aan bestrijdingsmiddelen in de loop van de tijd aan sterke variaties onderhevig zijn, wat onder meer een gevolg is van het seizoensgebonden gebruik ervan. In de onderzochte ruwe waters zijn de gemeten gehalten van individuele bestrijdingsmiddelen kleiner dan 0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$, en gesommeerd worden gehalten tot 1.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ gemeten. De minder polaire verbindingen worden in de zuivering aanzienlijk teruggedrongen, zodat geen van de onderzochte reine waters ten tijde van het onderzoek aanleiding gaven tot overschrijdingen van de drinkwaternorm. Wel blijft de permanente belasting van het oppervlaktewater met deze middelen een zorgwekkende situatie.

Met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie zijn de XAD-isolaten geanalyseerd. Slechts een klein deel van het DOC-gehalte van een watermonster blijkt met deze techniek te worden gemeten. Grote verschillen zijn zichtbaar tussen de verschillende typen ruw oppervlaktewater. Anthropogene verbindingen worden vooral in van de Rijn afgeleide watertypen gevonden, biogene verbindingen overheersen met name in de Drentsche Aa.

Er is een onderscheid gemaakt tussen verschillende categorieën van verbindingen op grond van hun mobiliteit in het zuiveringsproces. De meeste anthropogene verbindingen, die vooral in de pH 7 fractie van het XAD-isolaat voorkomen, worden in de eerste fase van het zuiveringsproces verwijderd, de biogene stoffen die een meer hydrofiel karakter hebben en de hydrofiele anthropogene verbindingen zijn meer mobiel, en worden pas in het laatste stadium van de zuivering voor een deel verwijderd. Enkele mobiele bestrijdingsmiddelen blijken het reine water te kunnen bereiken.

In enkele watertypes na chloring waarin een duidelijke mutageniteit geconstateerd is in de Amestest, zijn stoffen aangetroffen, waarvan bekend is dat zij mutagene en carcinogene eigenschappen bezitten.

In de XAD-isolaten van de monsters genomen uit het ruwe water, het halffabrikaat en het reine water werd de aanwezigheid van mutagene verbindingen bepaald met de Amestest. Gevonden werd dat in het ruwe water van 6 lokaties een relatief lage mutagene activiteit voor de stam TA98 aanwezig was. Een relatief hoge mutagene activiteit voor TA98 werd echter gevonden in de pH7 fractie van de monsters genomen op de lokaties Ouddorp en Leiduin. De in het ruwe water aanwezige mutagene activiteit blijkt door de verschillende zuiveringsinstallaties nagenoeg geheel verwijderd te kunnen worden. Hier-
tegenover staat echter dat door chloring mutageniteit kan worden geïntroduceerd, hetgeen werd aangetoond voor de lokaties Kralingen, Enschede en Andijk. Deze mutageniteit blijkt vrij specifiek te kunnen worden gedetecteerd met de stam TA100 in testen zonder de S9-fractie van leverhomogenaten van de rat. Toevoeging van de S9-fractie reduceerde de mutagene activiteit aanzienlijk.

In een toxicologische evaluatie van de met GC/MS geïdentificeerde verbindingen werd gevonden dat in het ruwe water in totaal 48 verschillende verbindingen aanwezig waren, waarvoor in één of meerdere mutageniteitstesten een positief resultaat werd geboekt. Van deze 48 verbindingen kunnen er 12 aangemerkt worden als zijnde mutageen voor de mens. Hiernaast werden er 13 verdacht carcinogene verbindingen in het ruwe water aangetroffen. Drie verbindingen blijken zowel mutageen als verdacht carcinogeen te zijn. Dit houdt in dat er in totaal 22 verschillende verbindingen werden aangetoond waarvoor in principe een nul-niveau gehanteerd dient te worden. Van deze 22 stoffen bleken er 12 de zuivering te kunnen passeren.

VERANTWOORDING

Deze mededeling bevat de onderzoeksresultaten van het speurwerkproject "Aanwezigheid en toxicologische betekenis van organische microverontreinigingen in drinkwater bereid uit oppervlaktewater in relatie tot de aard van de grondstof en de daarop toegepaste zuiveringsprocessen". Dit project maakt deel uit van het door de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (VEWIN) aan het Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V. opgedragen speurwerkprogramma. Aan dit project is een bijdrage verleend door het Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.

Het onderzoek is uitgevoerd in de periode van mei 1987 tot september 1989. Het onderzoek werd begeleid door de Werkgroep Drinkwater uit Oppervlaktewater. Deze werkgroep werd op 9 juli 1987 namens de directeur KIWA geïnstalleerd door drs. W. van de Meent (Hoofd Hoofdafdeling Speurwerk KIWA). De samenstelling van de werkgroep was als volgt:

drs. G. Oskam, (voorzitter)	N.V. Waterwinningbedrijf Brabantsche Biesbosch
T. de Booij,	N.V. Watermaatschappij Zuid-West- Nederland
E.P. Gijsberts, dr. B.J.A.M. Haring,	Waterleidingbedrijf Zuid-Kennemerland Hoofdafdeling Drinkwater, Directie Drinkwater, Water, Bodem, Ministerie VROM
drs. B.G. van der Heijden, J.H. Heijnen, H. van der Jagt,	Drinkwaterleiding Rotterdam Openbare Nutsbedrijven Enschede KIWA N.V.
Th. van Lopik, (tot 15 juli 1989)	N.V. Westlandsche Drinkwaterleiding Maatschappij
dr.ir. A.P. Meijers,	N.V. Watertransportmaatschappij Rijn- Kennemerland
ir. E.A. van Naerssen,	N.V. Regionaal Energiebedrijf Dordrecht

dr.ir. Th.H.M. Noij, (vanaf 27 januari 1988, secretaris)	KIWA N.V.
A. Noordsij, ir. P.A.N.M. Nuhn,	KIWA N.V. N.V. Waterleiding Maatschappij Noord- West-Brabant
ir. J. van Puffelen, drs. A. de Ruyter,	Duinwaterleiding van 's-Gravenhage N.V. Energie- en Watervoorziening Rijnland
ir F.L. Schulting, (wnd. secretaris tot 27 januari 1988)	KIWA N.V.
drs. L.J. Schultink,	Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland
ir. J.G.M.M. Smeenk, ir. A.I.A. Soppe, dr. T. Trouwborst,	Gemeentewaterleidingen Amsterdam Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen Hoofdafdeling Drinkwater, Directie Drinkwater, Water, Bodem, Ministerie VROM
A. Visser, (vanaf 15 juli 1989)	N.V. Westlandsche Drinkwaterleiding Maatschappij

1 INLEIDING

1.1 Winning van oppervlaktewater

Van de totale hoeveelheid jaarlijks geproduceerd drinkwater in Nederland van circa 1200 miljoen m³ is ongeveer éénderde deel direkt afkomstig van oppervlaktewater. Ongeveer 7% vindt eveneens zijn oorsprong in rivierwater en wordt als oeverinfiltraat in de vorm van grondwater gewonnen in het stroomgebied van de grote rivieren (oevergrondwater). Met name de steden Amsterdam, Rotterdam, 's-Gravenhage, Groningen en Enschede, alsmede grote delen van Noord- en Zuid-Holland en zuidwest Nederland zijn voor hun drinkwatervoorziening geheel of voor een groot gedeelte afhankelijk van oppervlaktewater.

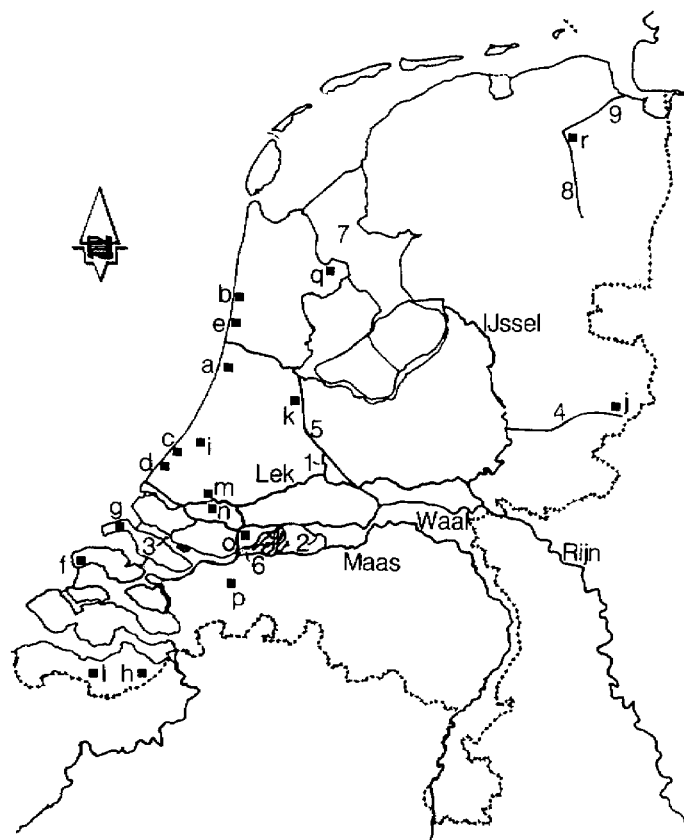
Als belangrijkste leveranciers voor het oppervlaktewater dat gebruikt wordt in de produktie van drinkwater fungeren de rivieren de Rijn en de Maas, terwijl bovendien gebruik wordt gemaakt van polderwater, het Twentekanaal en van de Drentsche Aa.

Zoals in Figuur 1 te zien is zijn met uitzondering van Groningen en Enschede alle produktiebedrijven gelegen in het westen van het land. Reden hiervoor zijn de beperkingen om van grondwaterwinningen gebruik te kunnen maken en de mogelijkheden om in de nabijgelegen duinen kunstmatige infiltratie toe te passen.

1.2 Kwaliteitsaspecten

De samenstelling van het water van de Rijn en de Maas is tijdens het transport in de rivier aan sterke verandering onderhevig. Zowel de organisch-chemische als de anorganisch-chemische samenstelling verandert onder invloed van industriële en mijnbouwkundige activiteiten, landbouwkundig gebruik en andere menselijke activiteiten. Daarnaast zijn er veranderingen ten gevolge van micro- en microbiologische processen die zich afspelen in en om de rivieren. Ook de andere ruwwater bronnen (Drentsche Aa, Twentekanaal en polderwater) ondervinden sterke wisselingen van de waterkwaliteit, waarbij tevens seizoensinvloeden en klimatologische omstandigheden van

belang zijn. Dit geldt zowel voor de direkte kwaliteit van het oppervlaktewater ten gevolge van onder andere watergebruik, lozingen en run-off, alsmede voor de biologische processen welke zich in binnenmeren (IJsselmeer en Haringvliet) en in de spaarbekkens afspelen.



Figuur 1 Geografische ligging van de 18 oppervlaktewater verwerkende produktiebedrijven.

a=Leiduin; b=Castricum; c=Scheveningen; d=Monster; e=Wijk aan Zee; f=Haamstede; g=Ouddorp; h=St.Jansteen; i=Leiden; j=Enschede-Weerseloseweg; k=Weesperkarspel; l=Braakman; m=Rotterdam-Kralingen; n=Rotterdam-Berenplaat; o=Dordrecht-Baanhoek; p=Zevenbergen; q=Andijk; r=Groningen-De Punt.
1=Lekkanaal; 2=Afgedamde Maas; 3=Haringvliet; 4=Twentekanaal; 5=Amsterdam-Rijnkanaal; 6=Brabantse Biesbosch; 7=IJsselmeer; 8=Drentsche Aa; 9=Eemskanaal.

Ten aanzien van de kwaliteit van het afgeleverde drinkwater met betrekking tot de aanwezigheid van organische microverontreinigingen spreekt de wetgever in het Waterleidingbesluit van 1984

uitsluitend over normen voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen, gehalogeneerde verbindingen en bestrijdingsmiddelen. Met name de problematiek rond het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in het ingenomen water en ook in het geproduceerde drinkwater staat de laatste paar jaren sterk in de belangstelling. Reden waarom ook in dit onderzoek hieraan relatief veel aandacht is besteed.

Aangezien de belasting van het oppervlaktewater met organische microverontreinigingen gewoonlijk vele malen groter is dan bij grondwater, zijn uitgebreidere zuiveringssystemen noodzakelijk om aan de eisen gesteld aan de kwaliteit van drinkwater te kunnen voldoen. In aanvulling op de klassieke zuiveringsprocessen van infiltratie, snelfiltratie en langzame zandfiltratie, wordt in toenemende mate gebruik gemaakt van koolfiltratie en ozonisatie voor de verwijdering van ongewenste organische verontreinigingen. Onderzoek vindt plaats naar alternatieve zuiveringstechnieken voor verbindingen welke niet met de bovengenoemde processen verwijderd kunnen worden.

1.3 Doel van het onderzoek

In het kader van het VEWIN-Speurwerkprogramma is door KIWA onderzoek verricht naar de kwaliteit van drinkwater bereid uit oppervlaktewater. Doel van het onderzoek was vast te stellen wat de aard en de concentratie is van organische microverontreinigingen in drinkwater bereid uit oppervlaktewater in relatie tot de aard van de grondstof en de daarop toegepaste zuiveringstechnieken. Tevens diende inzicht verschaft te worden in de toxicologische en mutagene betekenis van de onderzochte watertypen. De resultaten kunnen dienen voor een nadere onderbouwing van het beleid ter verbetering van de kwaliteit van de grondstof en tevens informatie verschaffen over het effect van de toegepaste waterbehandelingsprocessen.

In de afgelopen jaren is in door KIWA uitgevoerd onderzoek met behulp van recent operationeel gemaakte analytisch chemische en toxicologische meetmethoden veel informatie beschikbaar gekomen omtrent de aard en eigenschappen van in drinkwater en de grond-

stoffen aanwezige xenobiotische organische stoffen. Tot een systematische en geïntegreerde toepassing van de ontwikkelde onderzoeksmethoden kwam het voor het eerst in 1982. In dat jaar ging een multidisciplinair onderzoek van start naar de kwaliteit van drinkwater bereid uit oevergrondwater (Van der Kooij, 1985). In 1986 is een rapport gereedgekomen van een onderzoek dat in opdracht van het Directoraat Generaal voor de Milieuhygiëne van het ministerie VROM door KIWA is uitgevoerd bij alle grondwater productiebedrijven in Nederland (Veenendaal et al, 1986). Systematisch onderzoek van drinkwater bereid uit oppervlaktewater, waarbij wordt gekeken naar de invloed van de samenstelling van de grondstof en naar de effecten van de diverse waterbehandelingsprocessen is een logisch vervolg op beide bovengenoemde onderzoeken en een aanvulling op reeds eerder uitgevoerd onderzoek op dit gebied.

1.4 Opzet van het onderzoek

De uitvoering van het onderzoek naar de kwaliteit van drinkwater bereid uit oppervlaktewater valt uiteen in twee deelonderzoeken:

-een oriënterend onderzoek waarin bij alle 18 oppervlaktewater verwerkende bedrijven in Nederland het ruwe water, het reine water en één of meerdere halfprodukten zijn geanalyseerd op een beperkt aantal organisch-chemische parameters, te weten DOC, AOX, EOX en vluchtige organische verbindingen, met de nadruk op het vóórkomen van trihalomethanen, en

-een uitgebreid organisch-chemisch en toxicologisch onderzoek bij 8 productiebedrijven, welke zijn geselecteerd op basis van de resultaten van het oriënterend onderzoek, de aard van de grondstof, de toegepaste zuiveringstechnieken, de continuïteit van het proces en de grootte van het verzorgingsgebied. De toegepaste analysetechnieken betroffen:

- groepsparameter bepalingen (DOC, AOX, fenolindex, anionische detegenten)
- stofspectifieke bepalingen (PAK, PCB, EDTA/NTA, bestrijdingsmiddelen)
- XAD-isolaties bij pH=7 en pH=2

- groepsparameter bepalingen in XAD isolaten (XOX, XOS, XON)
- GC/MS screeningsonderzoek in XAD isolaten
- HPLC/UV screeningsonderzoek in XAD isolaten
- Ames-testen in XAD isolaten.

Een deel van de analytisch-chemische bepalingen is uitgevoerd door de laboratoria van de deelnemende bedrijven.

Al deze analyses leverde een bijzonder grote hoeveelheid aan meetgegevens op. Om deze reden is besloten alle meetresultaten te bundelen en onder te brengen in een apart deel, welke verschenen is als KIWA mededeling nr.108. Voorts is een uitgebreide samenvatting van het onderzoek in combinatie met de conclusies en een toelichting daarop verschenen als KIWA mededeling nr.109.

In het nu voorliggende deel wordt de aanpak van het onderzoek besproken en vindt de presentatie en discussie van de resultaten plaats. Tevens wordt ingegaan op de samenhang van de verschillende deelonderzoeken en worden de belangrijkste conclusies van het onderzoek gepresenteerd.

2 AANPAK EN UITVOERING

2.1 Opzet van het onderzoek

Het onderzoek in het kader van dit project is in twee fasen uitgevoerd. In fase 1 is een oriënterend onderzoek verricht bij alle 18 oppervlaktewater verwerkende produktiebedrijven in Nederland waarbij het ruwe en het reine water en één of meerdere halfprodukten geanalyseerd zijn op een beperkt aantal organisch-chemische parameters. Mede op basis van de resultaten van de eerste fase van het onderzoek, is voor de tweede fase een selectie gemaakt van 8 produktiebedrijven. Van elk van deze bedrijven is het ruwe water, het reine water en een halfprodukt bemonsterd en onderworpen aan een uitgebreid analytisch-chemisch onderzoek, waarbij bovendien de mutageniteit volgens de Ames-test is bepaald. Het analytisch-chemisch onderzoek is deels uitgevoerd door het laboratorium van KIWA en deels door de laboratoria van de deelnemende bedrijven.

2.2 Uitvoering 1^e-fase onderzoek

Het doel van de eerste fase van het onderzoek was om globale aanwijzingen te verkrijgen over de invloed van het oppervlaktewater en de toegepaste zuivering op de kwaliteit van het geproduceerde drinkwater. Het onderzoek is gericht op de inventarisatie van de aanwezigheid van vluchtige organische verbindingen met behulp van gasstrip-GC/MS. Voorts zijn in deze monsters een aantal groepsparameter bepalingen uitgevoerd, te weten DOC, EOX en AOX. Deze bepalingen zijn uitgevoerd conform de geldende KIWA-analysevoorschriften.

De 18 onderzochte produktiebedrijven zijn vermeld in Tabel 1, waarin tevens is aangegeven het waterleidingbedrijf waartoe het behoort, de aard van de grondstof, het type zuivering en het aantal meetpunten waar monsters genomen zijn. Bij het overzicht van de zuiveringsprocessen zijn alleen de meest kenmerkende onderdelen geïnventariseerd. Niet opgenomen zijn onder andere snelfiltratie, langzame zandfiltratie, coagulatie en beluchting.

Tabel 1 Onderzochte productiebedrijven in het 1^e-fase onderzoek

bedrijf/ lokatie	grondstof	type zuivering ¹⁾					aantal meetpunten
		Inf	B	AKF	O ₃	Cl	
PWN							
-Andijk	IJsselmeer/Rijn		x	x		x	4
-Castricum	Lekkanaal/Rijn	x					2
-Wijk aan Zee	IJsselmeer/Rijn	x					3
GWA							
-Leiduin	Lekkanaal/Rijn	x					3
-Weesperkarspel	Polder		x		x		4
ONE							
-Weerseloseweg	Twentekanaal	x		x		x	5
GWG							
-De Punt	Drentsche Aa			x		(x) ²⁾	3
DWL Den Haag							
-Scheveningen	Maas	x	x			(x)	3
WDM							
-Monster	Maas	x	x			(x)	4
EWR							
-Katwijk	Polder	x			x	(x)	3
WMZ							
-St. Jansteen	Polder	x					2
-Braakman	Polder		x	x			5
-Haamstede	Haringvliet/Rijn	x		x	x	x	2
-Ouddorp	Haringvliet/Rijn	x		x		(x) ²⁾	2
DWL Rotterdam							
-Kralingen	Maas		x	x	x	x	3
-Berenplaat	Maas		x			x	3
RED							
-Baanhoek	Maas		x	x	x	x	3
NWB							
-Zevenbergen	Maas		x	x		x	5

1) Alleen de voor dit onderzoek meest karakteristieke zuiveringsprocessen zijn vermeld:
Inf=infiltratie; B=bekken; AKF=aktief kool filtratie; O₃=ozonisatie; Cl=chloring; ()=incidenteel.

2) chloring buiten bedrijf na 1 maart 1988 (De Punt) respectievelijk 1 oktober 1988 (Ouddorp)

Korte karakteristieken van de analysemethoden voor onderzoek met betrekking tot organische microverontreinigingen zijn vermeld in Tabel 2 waarbij tevens is aangegeven volgens welk KIWA-bepalingsvoorschrift de analyse is uitgevoerd.

Monsterneming heeft plaatsgevonden in de periode tussen 19 mei en 2 juli 1987. Daags na aankomst bij KIWA zijn de analyses uitgevoerd. Ten aanzien van de conservering dient opgemerkt te worden dat in de monsters voor de AOX en EOX bepalingen in het 1^e-fase onderzoek het rest-chloor gehalte niet met behulp van een thiosulfaat-oplossing is geneutraliseerd, waardoor in een aantal monsters mogelijk te hoge waarden voor AOX en EOX worden gemeten. In augustus 1987 is een aanvullend onderzoek uitgevoerd naar een tweetal extra monsterpunten bij Enschede en in oktober 1987 bij de lokaties Katwijk, Zevenbergen en Braakman.

In Bijlage 1 zijn in schema de toegepaste zuiveringsprocessen weergegeven. Hierin is tevens aangegeven de plaats in de zuivering van de onderzochte monsterpunten, de gebruikte benaming voor deze monsterpunten en de datum van monsterneming. In een aantal gevallen is aanvullende informatie gegeven over het zuiveringsproces.

Tabel 2 Analysemethoden 1^e-fase onderzoek

parameter	methode	principe	an.grens
vluchtigen	KIWA-Vlu.1	gasstrip-GC/MS	0.1 µg/l
EOX	KIWA-EOX.1	extractie-coulometrie	0.1 µg/l
AOX	KIWA-AOX.1	adsorptie-coulometrie	1-5 µg/l
DOC	KIWA-DOC.1	continuous flow/UV	0.1 mg/l

2.3 Selektie lokaties en monsterpunten onderzoek 2^e-fase

De resultaten van de eerste fase van het onderzoek gaven als zodanig geen aanleiding om de selektie van de te onderzoeken lokaties voor de tweede fase uitsluitend daarop te baseren. In overeenstemming met de doelstelling van het onderzoek heeft bij de keuze vooral de aard van de grondstof een rol gespeeld, alsmede de aard van de toegepaste zuivering. Uitgangspunt hierbij was een zo

breed mogelijk beeld te krijgen van het effect van het type ruwe water en van de verschillende zuiveringsstappen op de kwaliteit van het geproduceerde drinkwater, reden waarom gestreefd is naar een zo groot mogelijke diversiteit. Bovendien zijn in de selectie de eenduidigheid en continuïteit van het produktieproces en de jaarlijkse produktiehoeveelheid betrokken.

Op basis van deze overwegingen zijn de volgende acht produktiebedrijven geselecteerd:

- Leiduin (GWA)
- Scheveningen (DWL Den Haag)
- Ouddorp (WMZ)
- Enschede-Weerseloseweg (ONE)
- Weesperkarspel (GWA)
- Kralingen (DWL Rotterdam)
- Andijk (PWN)
- Groningen-De Punt (GWG)

Voor elk van deze acht produktiebedrijven zijn 3 monsterpunten gekozen, namelijk ruw, rein en een halffabrikaat. Het ruwe water heeft betrekking op het water zoals het het produktiebedrijf binnenkomt. Dit betekent voor Leiduin, Kralingen en Scheveningen dat het daarbij gaat om Lekkanaalwater voorbehandeld door WRK, Maaswater voorbehandeld door WBB en respektievelijk Maaswater voorbehandeld in Brakel en Berg-Ambacht. In Andijk wordt het ruwe water ná het spaarbekken genomen, terwijl voor de overige lokaties direct het oppervlaktewater wordt gekozen (Haringvliet, Twente-kanaal, Bethunepolder en Drentsche Aa).

Voor het reine water is steeds het afgeleverde water gekozen, met uitzondering van Ouddorp en Groningen waar vóór de desinfectie-chloring is bemonsterd, omdat korte tijd na het onderzoek deze eindchloring buiten gebruik zou worden gesteld.

Het monsterpunt voor het halffabrikaat is dusdanig gekozen dat optimale informatie wordt verkregen over het effect van een aantal zuiveringsprocessen op de kwaliteit van het water. De belangstelling ging hierbij met name uit naar infiltratie, koelfiltratie, ozonisatie en desinfectie. Voor meer gedetailleerde informatie over de monsterpunten wordt verwezen naar Bijlage 1.

2.4 Uitvoering 2^e-fase onderzoek

Van de 8 voor de tweede fase van het onderzoek geselecteerde productiebedrijven is het ruwe water, het reine water en een halffabrikaat geanalyseerd op een groot aantal organisch-chemische parameters. Bij de samenstelling van het analyse pakket heeft vooral de grote belangstelling voor de mogelijke aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater en daaruit bereid drinkwater een rol gespeeld. Hierbij zijn analysemethoden toegepast welke in de afgelopen paar jaar ontwikkeld zijn dan wel toepasbaar zijn gemaakt voor de analyse van sub- $\mu\text{g}/\text{l}$ concentraties van deze verbindingen in (oppervlakte)water. Voorts zijn diverse groepsparameter bepalingen uitgevoerd vanwege hun snel screenend karakter, die tevens de mogelijkheid bieden om resultaten uit dit en andere onderzoeken kwantitatief met elkaar te vergelijken. Ook zijn de monsters onderzocht op de aanwezigheid van polychloorbifenylen (PCB), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), vluchtige aromaten (BTX) en fosfaatvervangers (NTA en EDTA). Een belangrijk onderdeel van het onderzoek was de GC/MS analyse van XAD-isolaten, verkregen bij $\text{pH}=7$ en $\text{pH}=2$. Hierbij is gebruik gemaakt van nieuwe massaspectrometrische apparatuur en technieken waarbij het mogelijk was om op zeer lage concentratienivo's componenten te identificeren, alsmede gericht te zoeken naar specifieke verbindingen. Tevens zijn van de XAD-isolaten HPLC/UV profielen gemaakt als snelle screening op niet-vluchtige verbindingen en is de genotoxiciteit bepaald met behulp van de Ames-test. In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de organisch-chemische en genotoxische bepalingen zoals uitgevoerd in dit deel van het onderzoek.

In de looptijd van het onderzoek bleek het niet mogelijk een aantal geplande nieuwe analysetechnieken en bepalingsmethoden operationeel te krijgen en in te zetten voor dit onderzoek. De analyse van chloorfenoxycarbonzuren leverde onvoldoende betrouwbare resultaten op, zodat deze niet in deze mededeling gerapporteerd zijn. De bepaling van chlooranilines is niet uitgevoerd omdat uit eerder

onderzoek is gebleken dat de methode niet aan de gewenste kwaliteitseisen voldoet. Op het gebied van de XAD isolatie bij hoge pH (pH=12) alsmede op het gebied van LC/MS liep de ontwikkeling van de technieken niet synchroon met de voortgang van dit onderzoek, waardoor zij hierbij nog niet toegepast konden worden. In het kader van de ontwikkeling van nieuwe analyse technieken zullen de verkregen XAD isolaten gebruikt worden voor onderzoek op het gebied van LC/MS en Chemische Ionisatie Massaspectrometrie. Het valt dan ook te verwachten dat in een later stadium aanvullende informatie verkregen wordt.

2.4.1 Monsterneming

Ten behoeve van het mutageniteitsonderzoek en het screenings onderzoek met behulp van GC/MS, HPLC/UV en groepsparameters, zijn op lokatie XAD-isolaties uitgevoerd bij pH=7 en pH=2, waarbij gedurende 16 uur een volume van circa 300 liter water werd bemonsterd. Na de XAD-isolaties zijn voor de stofspectifieke bepalingen de monsterflessen gevuld door het rustig en zonder turbulentie langs de wand van de monsterfles laten instromen van het water. Om contact met lucht te voorkomen, zijn de monsterflessen volledig afgevuld. direct daarna zijn de monsters gekoeld getransporteerd naar KIWA, en de daaropvolgende dag eveneens gekoeld getransporteerd naar de deelnemende waterleiding laboratoria, waar de desbetreffende bepalingen zijn uitgevoerd volgens de geldende procedures.

Tegelijkertijd is op het laboratorium van KIWA gestart met de elutie van de XAD-kolommen en de verdere opwerking van de extracten, waarbij uiteindelijk een isolaat van 5 ml werd verkregen, zodat de concentreringsfactor 60000 bedroeg. De procedure voor de XAD-isolatie bij twee pH's, de elutie en de opwerking van de extracten is uitvoerig elders beschreven (Noordsij et al., 1983).

De monsternemingen voor de stofspectifieke bepalingen en de XAD-isolaties zijn uitgevoerd in de periode van 16 mei tot 5 juli 1988. In deze periode deden zich bij de XAD-bemonstering een aantal onvoorziene technische problemen voor waardoor de zure isolaties van Andijk-ruw, Groningen-ruw en Scheveningen-rein alsmede de

Tabel 3 Analysemethoden 2^e-fase onderzoek

parameter	lab	principe	an.grens
<u>a. specifieke bepalingen</u>			
AOX	*	adsorptie-coulometrie	5 µg/l
DOC	*	continuous flow/UV	0.1 mg/l
fenolindex	*	stoomdestillatie-spectrof.	0.5 µg/l
anion.deterg.	*	extractie-spectrof.	10 µg/l
EDTA/NTA	*	SPE(IE)-deriv.-GC	1 µg/l
PAK	*	extractie-HPLC/fluoresc.	10 ng/l
PCB	*	extractie-GC/ECD	0.1 µg/l
BTX	**	gasstrip-GC/MS	0.1 µg/l
organotin	*	extractie-AAS	2 ng/l
chol.remning	*	enzymatisch AA-systeem	0.1 µg/l
Cl-pesticiden	*	extractie-GC/ECD	10 ng/l
P-pesticiden	*	extractie-GC/NPD	10-50 ng/l
chloorfenolen	*	extractie-HPLC/UV	10-200 ng/l
DCP/MITC	**	gasstrip-GC/MS	50 ng/l
bentazon	**	extractie-HPLC/UV	20 ng/l
dinitrofenolen	**	SPE-HPLC/UV	40 ng/l
triazines	**	extractie-GC/NPD	20-50 ng/l
Cl-aceetamiden	**	extractie-GC/ECD	20 ng/l
2-AB	**	SPE-HPLC/UV	70 ng/l
carbendazim	**	SPE-HPLC/UV	30 ng/l
thiabendazol	**	SPE-HPLC/UV	60 ng/l
<u>b. analyses XAD-isolaten</u>			
XOX	**	microcoulometrie	0.2 µg/l
XON	**	microcoulometrie	0.4 µg/l
XOS	**	H ₂ S-vorming-GC/FPD	0.4 µg/l
screening	**	GC/MS	5-50 ng/l
profiel	**	HPLC/UV	nvt
mutageniteit	**	Ames TA98+S9	40 rev/leq
		TA100+S9	100 rev/leq

* analyses uitgevoerd door laboratorium van een van de deelnemende waterleidingbedrijven

** analyses uitgevoerd door KIWA laboratorium

isolaties bij beide pH's bij Ouddorp-ruw minder betrouwbaar waren. Teneinde toch het effect van de zuivering te kunnen volgen en een vergelijking tussen beide pH's mogelijk te maken voor watermonsters van dezelfde datum, zijn alle XAD-isolaties voor deze vier productiebedrijven herhaald, en wel in de periode van 21 september tot 19 oktober 1988. Hoewel dit enerzijds een vertraging in de uitvoering tot gevolg had, leverde het anderzijds informatie op over de, weliswaar in de tijd verschoven, dupliciteerbaarheid van de XAD-isolaties aan de hand van de resultaten van de ook voor de deels mislukte monsters uitgevoerde Ames testen en XON en XOX bepalingen.

2.4.2 GC/MS van XAD-isolaten

De XAD-isolaten, waaraan d_{10} -anthraceen als interne standaard werd toegevoegd in een concentratie van circa 6 mg/l in het extract, zijn geanalyseerd in een GC/MS screeningsonderzoek, waarbij van het effluent van de GC-kolom continu massaspectra werden geproduceerd door middel van Electronimpact Ionisatie (EI). Componenten met een Total Ion Current intensiteit groter dan 5% van de interne standaard zijn geïdentificeerd. Deze identificatie is uitgevoerd op basis van bibliotheekspectra, het eigen KIWA spectrumbestand en literatuurspectra. Daar waar geen referentiespectra beschikbaar waren heeft voor zover dit mogelijk was identificatie plaatsgevonden door middel van interpretatie van de massaspectra. De methode voor dit screeningsonderzoek is vastgelegd in het KIWA bepalingvoorschrift Scr.5 (KIWA, 1989).

In de pH=7 isolaten is bovendien een stofspecifieke GC/MS analyse uitgevoerd, waarbij gericht geanalyseerd is op de aanwezigheid van de bestrijdingsmiddelen atrazin, simazin, propazin, terbutylazin, cyanazin, alachloor, metolachloor, metazachloor, DEET, desethyl-atrazin, desisopropylatrazin, triadimefon, dichlobenil, BAM, bromacil, endosulfan, propanil en aldicarb.

De voor dit onderzoek gebruikte apparatuur bestond uit een Hewlett-Packard 5890 gaschromatograaf, met een CP Sil 5CB capillaire kolom

(lengte 50 m, inwendige diameter 0.32 mm, filmdikte 0.4 μm), gekoppeld aan een VG TS-250 massaspectrometer.

2.4.3 HPLC/UV profielen van XAD-isolaten

Om een indruk te krijgen van de aanwezigheid van niet-vluchtige organische verbindingen, zijn de XAD-isolaten geanalyseerd met behulp van hogedruk vloeistofchromatografie (HPLC) met UV-detektie. Door voor de eluenssamenstelling een lineaire gradiënt toe te passen, wordt tevens informatie verkregen over de polariteitsverdeling van het geïsoleerde organische materiaal.

Een hoeveelheid van 5 μl van het isolaat werd geïnjecteerd op een Perkin Elmer LC-410 vloeistofchromatograaf waarin een Microspher C18 kolom geïnstalleerd was (deeltjesgrootte 3 μm , lengte 20 cm, inwendige diameter 4.6 mm). Als eluens werden gebruikt acetonitril (MeCN) en water waaraan toegevoegd was 0.6% tetraethylamine (TEA) en 3% azijnzuur (HAc). Het binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ eluensprogramma was als volgt:

100% $\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}/\text{HAc}$ gedurende 4 minuten, in 75 minuten lineair naar 50% MeCN, daarna in 20 minuten lineair naar 100% MeCN. Met deze gradiënt wordt een lineair verband verkregen tussen de retentietijden van niet-ionogene verbindingen en de $\log K_{\text{ow}}$ -waarden. De naelutie vond gedurende 10 minuten plaats met 100% MeCN. De detektie gebeurde met een Perkin Elmer LC-95 UV-Vis detector bij een golflengte van 255 nm met een gevoeligheid van 0.5 of 0.05 aufs, afhankelijk van de signaalgrootte.

2.4.4 Ames-test

In de pH7 en de pH2 fracties die met behulp van de XAD-isolatie techniek werden verkregen, werd de aanwezigheid van mutagene of promutagene stoffen vastgesteld met de Amestest. Het principe van deze test is uitvoerig beschreven door Maron en Ames (1983) en met geringe modificaties toepasbaar gemaakt voor het testen van organische verbindingen afkomstig uit water (Kool et al., 1982; Van

der Gaag en Oranje, 1984, 1985). Voor het testen van de bovengenoemde fracties werd gebruik gemaakt van de stammen TA98 en TA100. De testen werden uitgevoerd zowel met als zonder toevoeging van de S9-fractie van leverhomogenaten van de rat (Ames et al., 1975; Kool et al., 1982).

Van elke fractie werd een concentratiereeks ingezet overeenkomend met het testen van 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0 en 4.8 liter equivalenten per plaat. De testen werden in duplo uitgevoerd. Een monster werd als mutageen beschouwd indien het aantal revertanten per plaat, na aftrek van het aantal spontane revertanten, hoger was dan 100 bij de stam TA100 en hoger dan 40 bij de stam TA98 en er bovendien sprake was van een dosis-effect relatie in de geteste reeks concentraties. In routine controles werd de aanwezigheid van stoffen die de groei van de bacteriën zouden kunnen beïnvloeden nagegaan.

3 TOELICHTING OP DE RESULTATEN

3.1 Interpretatie van de resultaten

De aard en opzet van het onderzoek impliceren een aantal beperkingen welke een direct gevolg zijn van de enkelvoudige monsternemingen. Bij de interpretatie van de resultaten dient hier steeds rekening mee te worden gehouden. Ter onderbouwing van het verkregen beeld zijn om deze reden de resultaten van dit onderzoek getoetst aan de bedrijfsgegevens van de eigen laboratoria, voor zover deze beschikbaar waren. Daar waar de verschillen significant waren, is dit steeds in de bespreking van de resultaten verwerkt. Allereerst kan het moment van bemonsteren een grote invloed hebben op de samenstelling van het water. Met name geldt dit voor de ruwe waters waarin de aanwezigheid van organische microverontreinigingen sterk afhankelijk is van de klimatologische omstandigheden en het seizoen waarin bemonsterd wordt. Zo is gebleken dat bijvoorbeeld het concentratienivo van bestrijdingsmiddelen in het water van de Drentsche Aa onder andere sterk samenhangt met het tijdstip van het gebruik van de middelen en met de hoeveelheid neerslag op de dagen voorafgaande aan de meting (Haak et al., 1987). Evenzeer zal de biologische activiteit van een bekken sterk afhangen van de temperatuur van het water, en dus van het seizoen. Ook kunnen incidentele lozingen dan wel het incidenteel ontbreken van permanente lozingen de resultaten beïnvloeden. Hetzelfde geldt ten aanzien van het regime van het zuiveringsproces. Voor zover bekend hebben ten tijde van de monsterneming zich geen situaties voorgedaan die afwijken van de normale procesvoering.

Een tweede fenomeen waar rekening mee moet worden gehouden is de tijdsduur nodig voor het doorlopen van het zuiveringsproces. Aangezien gelijktijdig het ruwe water, het reine water en de halffabrikaten bemonsterd worden, betreft het in principe steekmonsters met van elkaar onafhankelijke samenstellingen. Dit zal niet van invloed zijn bij kortdurende zuiveringsprocessen (uren), maar wel bij processen waarbij de verblijftijd kan oplopen tot enkele maanden. Dit is zeker van belang bij productiebedrijven met

(duin)infiltratie of spaarbekkens en waarbij de samenstelling van het ruwe water sterk seizoen gebonden is.

Door de wens om in de eerste fase van het onderzoek enkele aanvullende metingen te verrichten en doordat in de tweede fase een deel van de XAD-isolaties op een later tijdstip herhaald moesten worden, geldt dat de betreffende analyseresultaten betrekking hebben op watermonsters van verschillende data. Ten aanzien van de eerste fase is niet gebleken dat om deze reden de resultaten niet met elkaar vergeleken mogen worden. Voor de tweede fase betekent dit dat de analyseresultaten van de XAD-isolaties van Andijk, Groningen, Scheveningen en Ouddorp niet zonder meer vergeleken mogen worden met de stofspectifieke bepalingen. Overigens is uit het herhaalde onderzoek gebleken dat de verschillen in de Amestest en de XOX en XON bepalingen niet significant zijn, met uitzondering van XOX in Andijk-ruw en Groningen-ruw.

3.2 Kwaliteitsborging

De juistheid van de analyseresultaten verkregen in dit onderzoek is gecontroleerd door ze te vergelijken met de eigen bedrijfsresultaten van de deelnemende waterleidingbedrijven, voor zover deze beschikbaar waren. Daar waar de verschillen significant waren en zouden kunnen leiden tot foutieve conclusies is hiervan in de tekst melding gemaakt. In een aantal gevallen is besloten om van de bedrijfsinformatie gebruik te maken, en niet van de resultaten verkregen in dit onderzoek. Tevens is vergeleken met de gegevens van andere onderzoeken, en indien hiervoor aanleiding was is dit verwerkt in de discussie.

Bij de verdeling van de analyses over de verschillende laboratoria in de tweede fase van het onderzoek is steeds uitgangspunt geweest dat het betreffende laboratorium reeds gedurende langere tijd ervaring had opgedaan met de bepalingmethode, om op deze manier maximale betrouwbaarheid te realiseren. Om een indruk te krijgen van de kwaliteit van de bepalingen, is een inventarisatie gemaakt van de parameters van de beschikbare 1^e- en 3^e-lijns kwaliteitscontroles (controle op de analysemethode door de analist zelf

respektievelijk in een ringonderzoek). In Bijlage 2 wordt hiervan een overzicht gegeven.

In een aantal gevallen deden zich bij de XAD-bemonstering technische problemen voor welke pas na de monsterneming geconstateerd konden worden. In deze gevallen is steeds opnieuw bemonsterd op alle monsterpunten bij het betrokken bedrijf, en wel bij beide pH's.

3.3 Presentatie van de resultaten

De organisatie van het onderzoek, waarbij is gekozen voor een oriënterende studie bij alle 18 oppervlaktewater verwerkende bedrijven en een meer gedetailleerd onderzoek bij 8 ervan, heeft directe consequenties voor de presentatie van de resultaten. Aangezien het monsternemen betreft op verschillende momenten en van verschillende punten in de zuivering, worden de resultaten van de 1^e-fase en de 2^e-fase afzonderlijk gepresenteerd en besproken, ondanks het feit dat het voor een deel om dezelfde parameters gaat (ic. AOX en DOC). In Hoofdstuk 4 worden de resultaten van het oriënterende onderzoek besproken, terwijl van het uitgebreid onderzoek in de Hoofdstukken 5 tot en met 8 achtereenvolgens de resultaten van de groepsparameter bepalingen, het stofs specifiek onderzoek, het GC/MS onderzoek en de Ames-testen worden behandeld. Ten behoeve van de inzichtelijkheid worden van het 1^e-fase onderzoek de resultaten van DOC, AOX, EOX en de gesommeerde trihalomethaan gehalten gelijktijdig per produktiebedrijf gepresenteerd. De volgorde waarin de produktiebedrijven gerangschikt zijn is zodanig gekozen dat eerst de lokaties worden genoemd waar infiltratie een belangrijk deel uitmaakt van het zuiveringsproces, vervolgens produktiebedrijven met een bekken en tenslotte een bedrijf dat het ruwe water rechtstreeks uit de rivier betreft. De resultaten van de tweede fase van het onderzoek zijn per parameter weergegeven in de vorm van histogrammen. De produktiebedrijven zijn als volgt gecodeerd:

L = Leiduin
S = Scheveningen
O = Ouddorp
E = Enschede-Weerseloseweg
W = Weesperkarspel
K = Rotterdam-Kralingen
A = Andijk
G = Groningen-De Punt

Voor elke lokatie is de volgorde van de drie meetpunten: 1=ruw, 2=halffabrikaat en 3=rein. De bepalingsgrens van de methode is weergegeven door een stippellijn, analyseresultaten kleiner dan deze bepalingsgrens zijn ingetekend als waarde 0. De resultaten van het GC/MS onderzoek zijn in een aangepaste vorm weergegeven.

Alle meetresultaten van dit onderzoek zijn vastgelegd in de Bijlagen A tot en met E. Gezien de hoeveelheid van de gegevens zijn zij niet in dit deel van de KIWA-mededeling opgenomen, maar zijn verschenen als losse band onder KIWA-mededeling nr.108.

Bij de discussie van de resultaten staat de relatie tussen de samenstellingen van het oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater centraal. Daar waar mogelijk wordt het effect van de toegepaste zuivering mede aan de hand van de samenstelling van het halffabrikaat in de discussie betrokken. Tevens worden onderlinge verbanden tussen de resultaten en meetmethoden gelegd en wordt nader ingegaan op de betekenis van de analysetechniek.

4 RESULTATEN EN DISKUSSIE A. ORIËNTEREND ONDERZOEK

4.1 Analyseresultaten

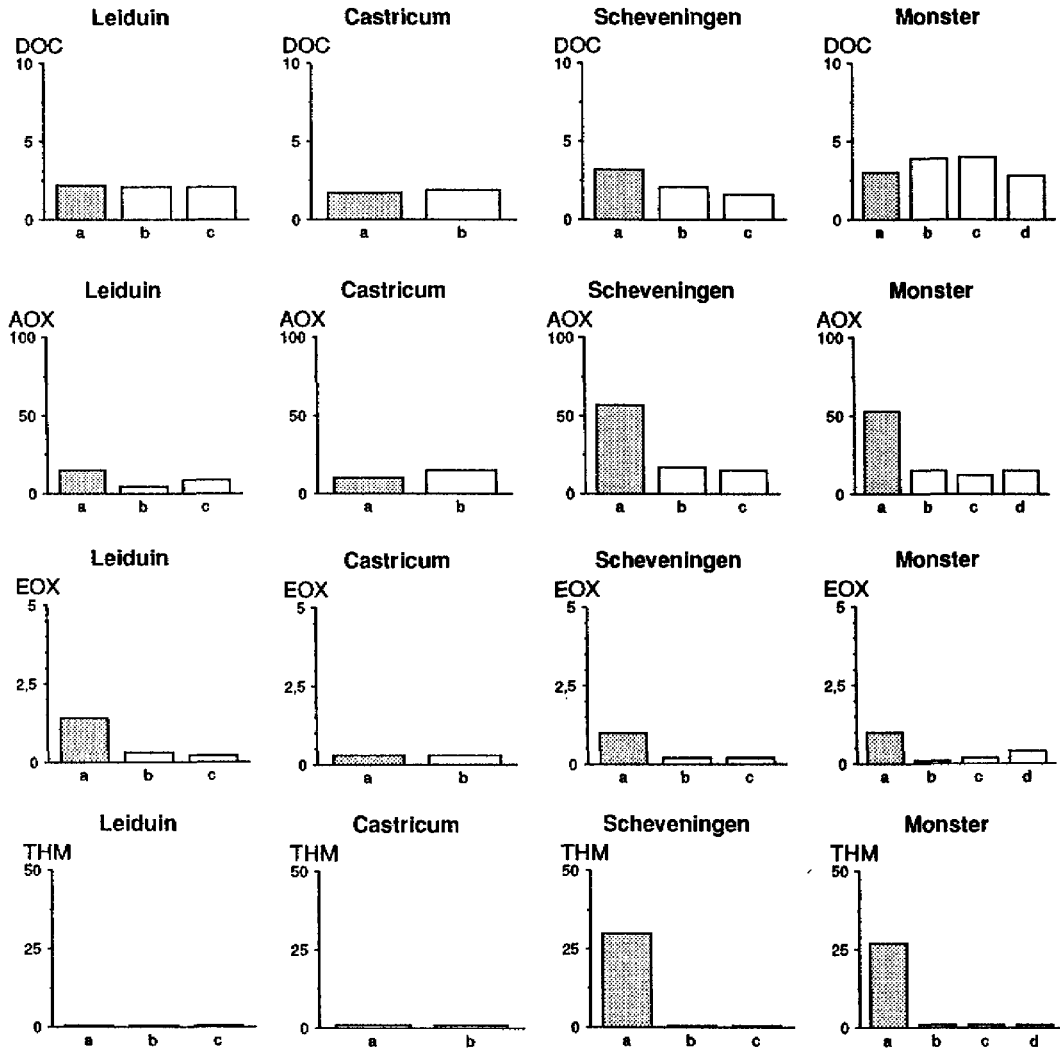
In Figuur 2 zijn de resultaten weergegeven van de DOC, AOX en EOX bepalingen en de som van de trihalomethanen (THM) zoals bepaald met gasstrip-GC/MS. Voor elk productiebedrijf loopt het zuiveringsproces van links naar rechts, waarbij ruwwater monsters gearceerd zijn weergegeven. De benaming van alle monsterpunten is vermeld in de legenda van de figuur, terwijl de plaats van de monsterpunten is ingetekend in de processchema's van de zuivering in Bijlage 1. Voor de aanwezigheid van vluchtige organische verbindingen, die niet tot de THM's behoren maar wel met GC/MS zijn aangetoond, wordt verwezen naar Bijlage A (KIWA-mededeling nr.108).

4.2 Aard en herkomst van de vluchtige verbindingen

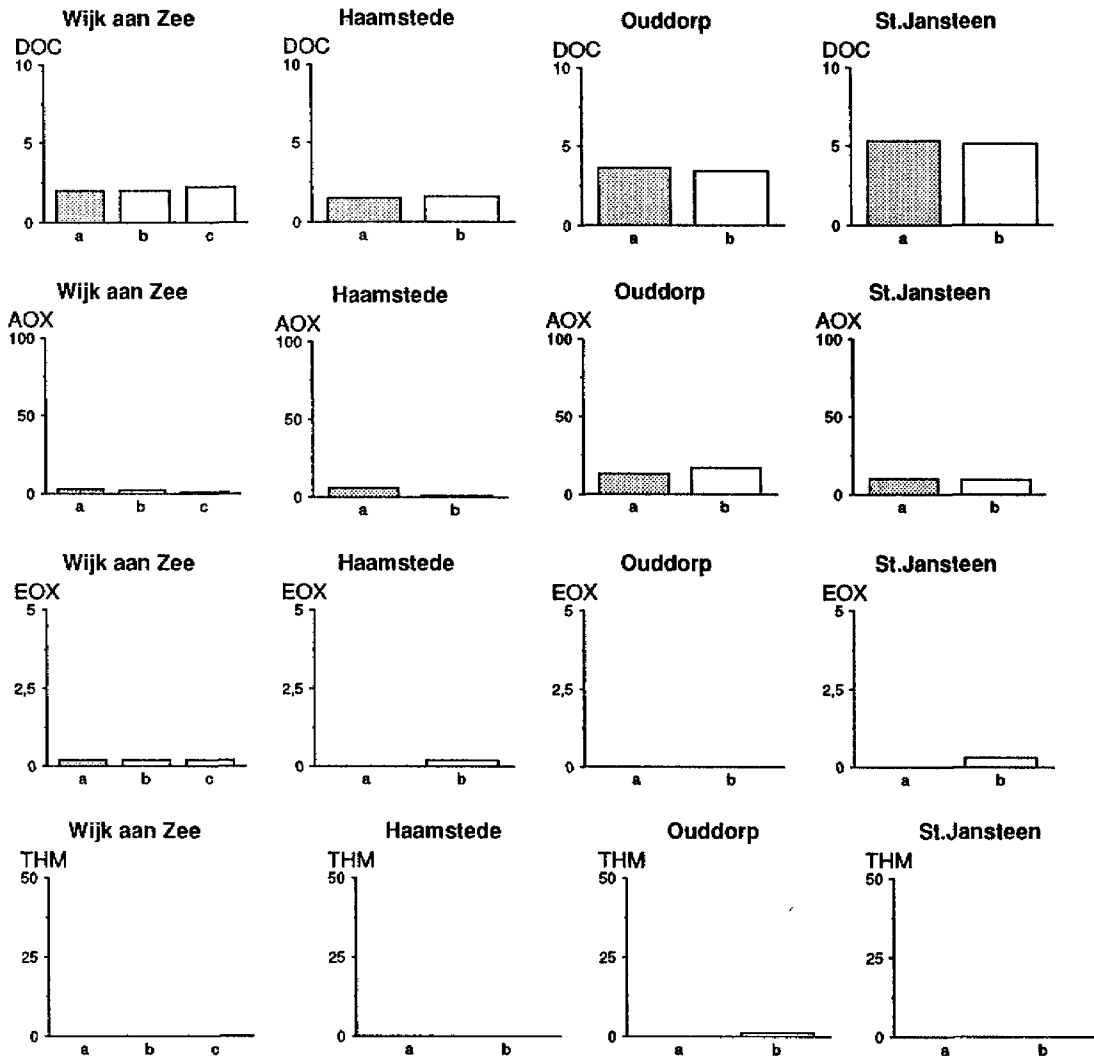
Met behulp van de gasstriptechniek, gecombineerd met de GC/MS-analyse is een aantal apolaire vluchtige organische verbindingen aangetoond in de verschillende watermonsters, die deels afkomstig zijn uit het ruwe water, deels tijdens de waterbehandeling geïntroduceerd worden. In Tabel 4 wordt een overzicht gegeven van de verschillende klassen van verbindingen, met daarbij vermeld de mogelijke herkomst ervan. Ook is aangegeven hoe vaak de desbetreffende verbinding in het ruwe en het reine water is aangetoond.

Van de trihalomethanen is bekend dat zij bij chloring van het water gevormd worden, hetgeen ook uit de aanwezigheid in het ruwe en reine water blijkt. Zij kunnen ook in het ruwe water voorkomen indien dit met bijvoorbeeld een transportchloring is voorbehandeld. Deze situatie doet zich voor bij een tiental productiebedrijven. Trihalomethanen worden veelvuldig in het reine water aangetroffen, met name daar waar een desinfectiechloring als één van de laatste processtappen wordt toegepast.

Trichloormethaan is een verbinding die ook als oppervlaktewater verontreiniging bekend is. In de tabel wordt deze verbinding daarom eveneens onder de categorie organohalogeenvbindingen genoemd. Bij

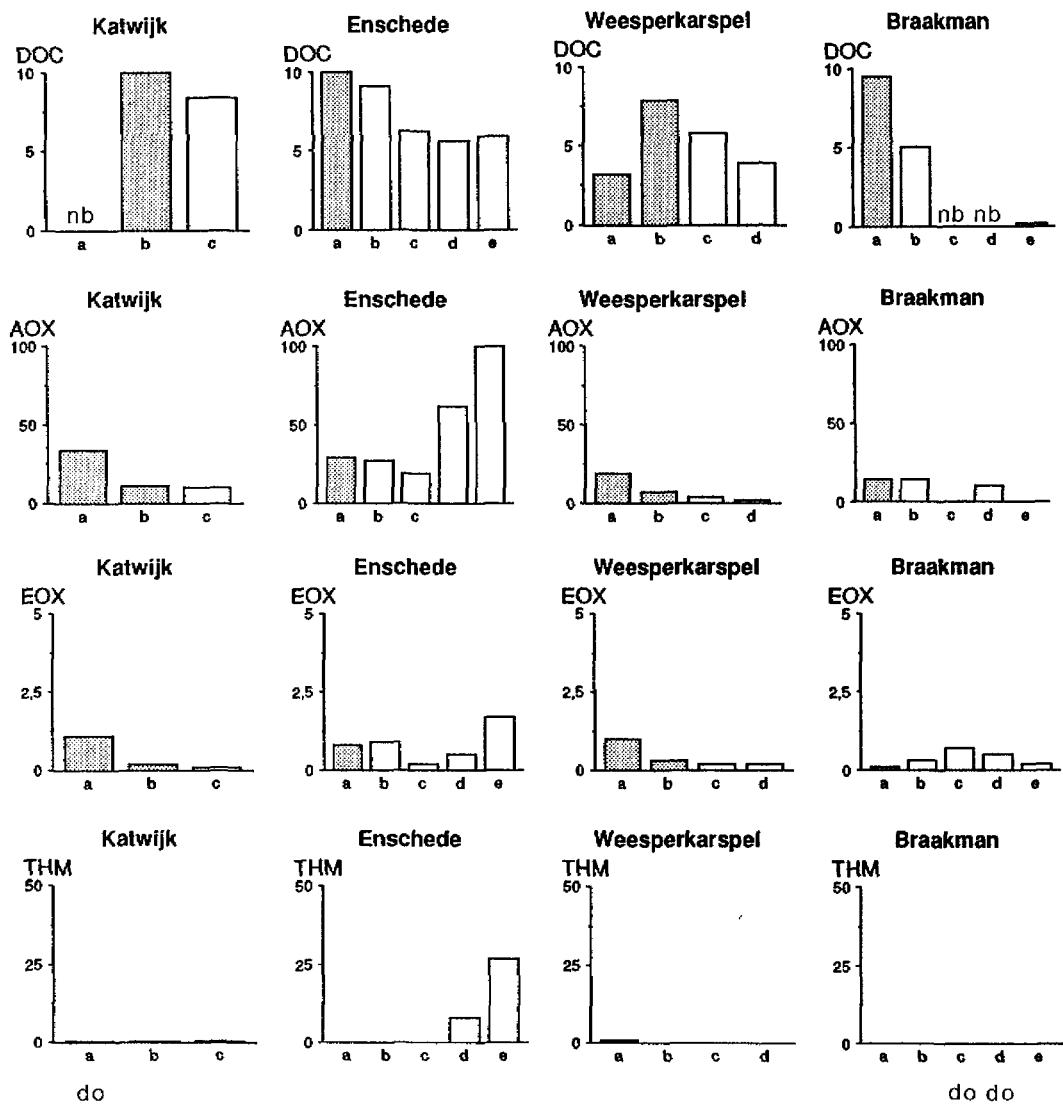


Figuur 2 Resultaten 1^e-fase onderzoek
 Leiduin a=WRK-verdeelvijver; b=na duininfiltratie; c=rein
 Castricum a=na duininfiltratie; b=rein
 Scheveningen a=Afgedamde Maas; b=na duininfiltratie; c=rein
 Monster a=Afgedamde Maas; b=na duininfiltratie; c=voorfil-
 traat; d=rein

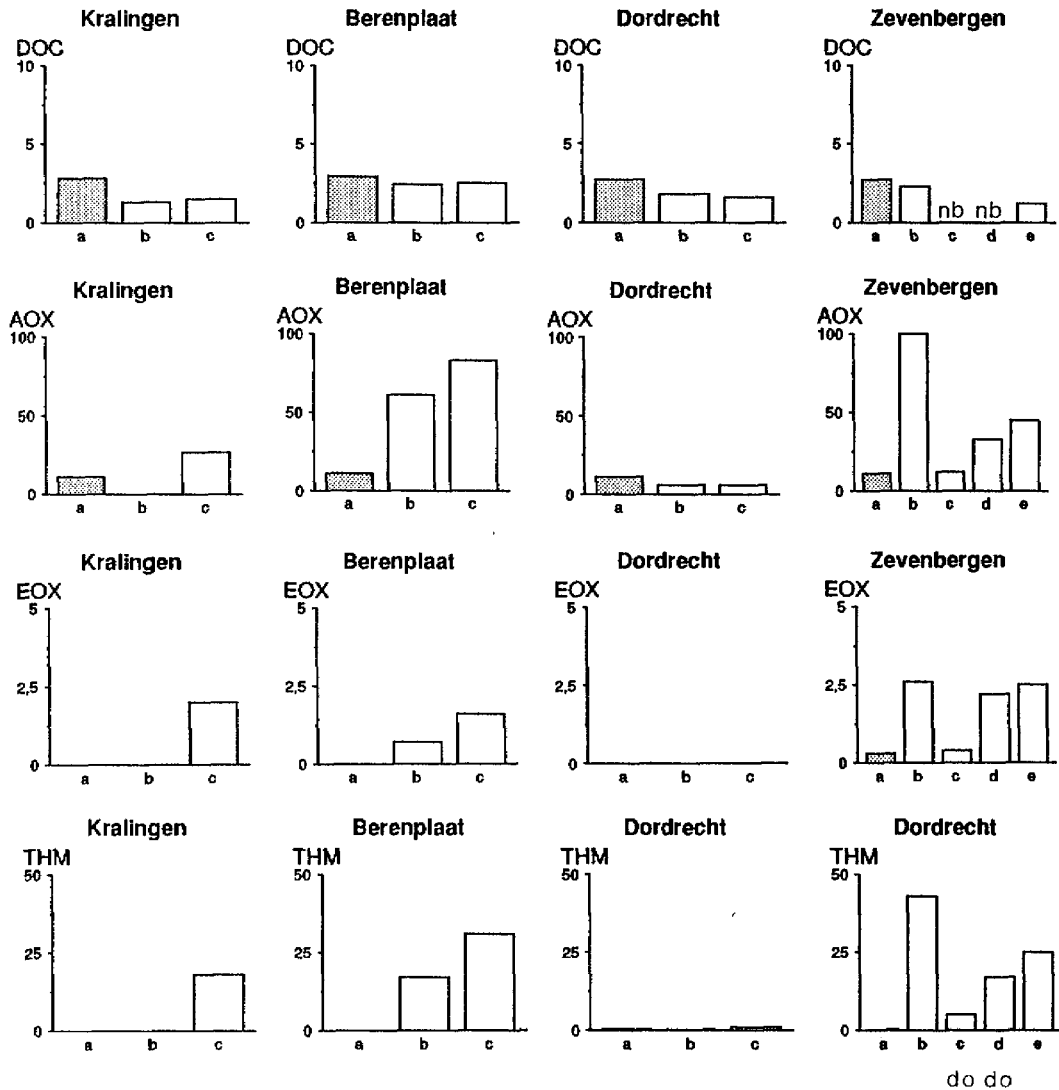


Figuur 2 Resultaten 1^e-fase onderzoek (vervolg)

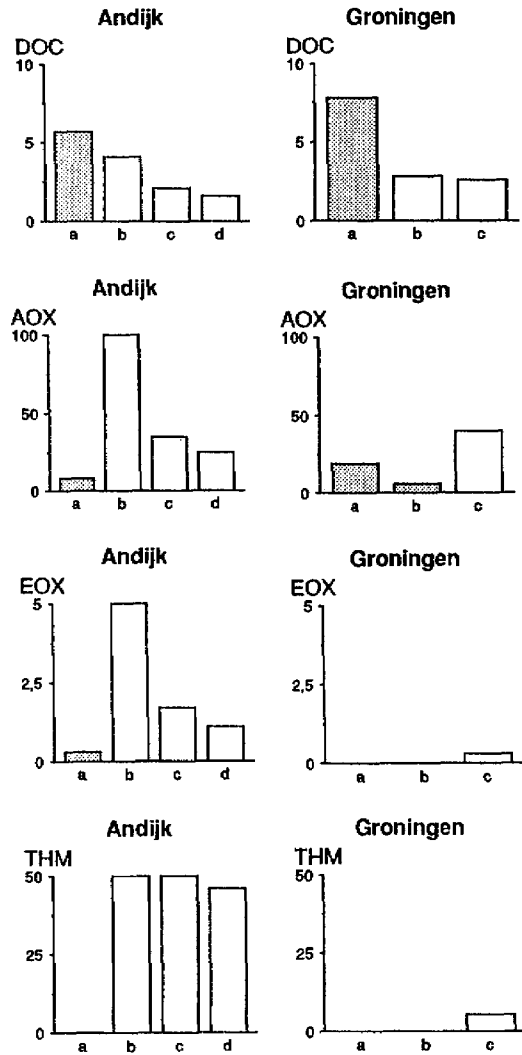
Wijk aan Zee a=na duinfiltratie; b=rein, niet onthard; c=rein, deels onthard
 Haamstede a=ruw infiltraat; b=rein
 Ouddorp a=ruw infiltraat; b=rein
 St. Jansteen a=ruw na infiltratie; b=rein



Figuur 2 Resultaten 1^e-fase onderzoek (vervolg)
 Katwijk a=ruw, De Pan; b=ruw, vliegveld; c=rein
 Enschede a=Twentekanaal; b=uitlaat spaarbekken; c=voor chlo-
 ring; d,e=rein
 Weesperkarspel a=ruw Amsterdam-Rijnkanaal; b=ruw polder; c=na snel-
 filtratie; d=rein
 Braakman a=polderwater na bekken; b=deelmonster dubbellaags-
 filter; c=voor desinfectie; d,e=rein
 nb = niet bepaald; do = deelonderzoek latere datum



Figuur 2 Resultaten 1^e-fase onderzoek (vervolg)
 Kralingen a=Biesbosch leiding; b=na koolfiltratie; c=rein
 Beerenplaat a=Biesbosch leiding; b=voor nachcloring; c=rein
 Dordrecht a=bufferbekken; b=voor koolfiltratie; c=rein
 Zevenbergen a=ruwwater Biesbosch; b=deelmonster dubbellaags-
 filter; c=voor desinfectiechloring; d,e=rein
 nb = niet bepaald; do = deelonderzoek latere datum



Figuur 2 Resultaten 1^e-fase onderzoek (vervolg)
Andijk a=ruwwater bekken; b=voor koolfiltratie; c=na koolfiltratie; d=rein
Groningen a=ruwwater Drentsche Aa; b=ruw grondwater; c=rein

Tabel 4 Herkomst en aanwezigheid van vluchtige verbindingen in het 1^e-fase onderzoek

	mogelijke herkomst			aantal ruw/rein
	chloring	opp water	artefact ¹⁾	
Trihalomethanen				
trichloormethaan	x			10/13
dichloorbroommethaan	x			2/10
chloordibroommethaan	x			2/9
tribroommethaan	x			2/6
dichloorjoodmethaan	x			2/3
chloorbroomjoodmethaan	x			0/3
trichloornitromethaan	x			0/2
Organohalogeenvverbindingen				
trichloormethaan		x		6/2
dichlooretheen		x		2/1
1,2-dichloorethaan		x		5/2
1,1,1-trichloorethaan		x		3/1
1,2-dichloorpropaan		x		3/0
tetrachlooretheen		x		4/0
dichloorbenzeen		x		3/0
trichloorbenzeen		x		1/0
bis(2-chloorisopropyl)ether		x		3/1
Alkanen		x	x	2/3
Aromaten				
benzeen		x	x	1/0
tolueen		x	x	2/3
C2-benzenen		x	x	2/2
C3-benzenen		x	x	3/1
C4-benzenen		x	x	1/0
naftaleen		x	x	0/0 ²⁾
Diversen				
tetrahydrofuraan		x	x	14/9
iso-octanol			x	0/1
dimethyldi(tri)sulfide		x		13/1

1) geïntroduceerd bij monsterneming of bedrijfsvoering

2) alleen in halffabrikaat aanwezig

Tabel 5 Percentages van de individuele trihalomethanen van het totaal gehalte THM

monster	a	b	c	d	e
trichloormethaan	47.7	53.4	53	64	39
dichloorbroommethaan	37.4	34.4	30	26	28
chloordibroommethaan	13.6	11.4	11	3.7	27
tribroommethaan	1.0	0.8	0.7	-	5
dichloorjoodmethaan	0.3	<	4.0	5.0	0.7
chloorbroomjoodmethaan	-	-	1.3	1.3	0.3
trichloornitromethaan	-	-	+	-	-

monster	f	g	h	i	j
trichloormethaan	44	49	4.5	60.6	32.7
dichloorbroommethaan	32	35	11.6	30.3	36.0
chloordibroommethaan	22	15	39.2	6.1	19.6
tribroommethaan	2	1	44.7	3.0	6.5
dichloorjoodmethaan	-	-	-	-	3.3
chloorbroomjoodmethaan	-	-	-	-	1.6
trichloornitromethaan	-	-	-	-	+
dibroomjoodmethaan	-	-	-	-	0.3

monster	k	l	m	n
Trichloormethaan	37.5	16	23.5	55
dichloorbroommethaan	32.8	20	11.8	36
chloordibroommethaan	18.7	32	29.4	7.3
tribroommethaan	4.7	32	35.3	-
dichloorjoodmethaan	4.7	-	-	1.7
chloorbroomjoodmethaan	1.4	-	-	-
trichloornitromethaan	+	-	-	-
dibroomjoodmethaan	0.2	-	-	-

zes productiebedrijven wordt deze component aangetroffen in het niet-voorbehandelde oppervlaktewater. Tenzij chlooring wordt toegepast waarbij trichloormethaan gevormd wordt, wordt deze stof grotendeels verwijderd in de zuivering. Ditzelfde geldt voor de overige organohalogeenvverbindingen, die eveneens bekend zijn als niet-natuurlijke verontreinigingen in het oppervlaktewater.

Ook alkanen en aromaten worden frequent in het oppervlaktewater aangetroffen. Deze verbindingen kunnen evenwel ook afkomstig zijn van verontreiniging van het water in het bedrijf door gebruik van diesel- of benzinemotoren dan wel door onderhoudswerkzaamheden. De aanwezigheid van alkylbenzenen in het reine water van Braakman is terug te voeren op contaminatie bij monsterneming ten gevolge van schilderwerkzaamheden.

Verontreinigingen zoals tetrahydrofuraan en iso-octanol kunnen behalve uit het oppervlaktewater ook uit het gebruikte leidingmateriaal afkomstig zijn, met name uit lijmverbindingen van kunststof materialen. Het is vooralsnog niet duidelijk of deze componenten als zodanig in het geproduceerde water aanwezig zijn, danwel vanuit de leiding naar het tappunt uitsluitend in het monster geïntroduceerd worden.

Tenslotte worden vluchtige organische sulfiden veelvuldig in het oppervlaktewater aangetroffen. Zij hebben een biologische oorsprong en zijn mogelijk afkomstig van bepaalde actinomyceten. Deze sulfiden laten zich in de zuivering goed verwijderen.

4.3 Trihalomethanen

In diverse watermonsters zijn trihalomethanen aangetoond, die ontstaan zijn bij de chlooring van het water tijdens het transport of bij de zuivering. Die chlooring vond plaats onder verschillende condities en in verschillende watertypen. Allereerst wordt hier nagegaan in hoeverre er verband bestaat tussen het patroon van de trihalomethanen en de omstandigheden waarbij de chlooring is uitgevoerd. In Tabel 5 is voor de monsters waar chlooring is toegepast het percentage van de individuele trihalomethanen vermeld ten opzichte van het totaal gehalte THM. De monsters zijn gecodeerd van a tot en met n, volgens de in Tabel 6 gegeven beschrijving.

Tabel 6 Verhouding chloor:broom:jood in het totale trihalomethaan gehalte van de 14 monsters

Monster code	THM $\mu\text{g/l}$	Cl : Br : I verhouding		Monster	
a	29.7	76	23	1	Scheveningen-ruw, na Cl+SF
b	26.5	80	20		Monster-ruw, na Cl+SF
c	26.6	80	18	2	Enschede-rein, na Cl (dd. 870525)
d	7.8	86	12	2	Enschede-rein, na Cl (dd. 870803)
e	59.6	67	32	1	Andijk-half, na Cl+Coag+SF
f	50.2	73	27		Andijk-half, na AKF
g	45.9	77	23		Andijk-rein, na ClO ₂
h	17.8	25	75		Kralingen-rein, na Cl
i	16.5	83	17		Berenplaat-half, na Cl+Coag+SF
j	30.6	66	32	2	Berenplaat-rein, na Cl
k	42.7	69	29	2	Zevenbergen-half, na Coag+Cl+SF
l	25.0	40	60		Zevenbergen-rein, na Cl (dd. 870629)
m	17.0	41	59		Zevenbergen-rein, na Cl (dd. 871027)
n	5.5	82	17	1	Groningen-rein, na Cl

De percentages chloor, broom en jood (uitgedrukt als atomaire fractie) zoals aanwezig in de totale hoeveelheid trihalomethanen in de 14 monsters is weergegeven in Tabel 6. Hieruit blijkt dat er grote verschillen bestaan in de chloor:broom verhouding van de trihalomethanen in de verschillende watertypes. Met name de monsters h, l en m tonen een duidelijke andere verhouding dan de overige monsters, en laten een verhoogd broomaandeel in het totale THM gehalte zien. In genoemde monsters van Kralingen en Zevenbergen is sprake van chloring van het water na koolfiltratie. De afwijkende verhouding van de trihalomethanen in water bij chloring na koolfiltratie houdt mogelijk verband met het feit dat door de koolfiltratie een verandering optreedt in de concentratie en de aard van de THM-precursor terwijl het bromidegehalte door de koolfiltratie niet wordt beïnvloed (Kruithof en Van Paassen, 1980). Rook toonde aan dat bij gelijkblijvende fulvinezuurconcentratie er een duidelijke relatie was tussen de hoeveelheid gevormde bromoformen en de (variërende) bromideconcentratie (Rook, 1978). In een door KIWA uitgevoerd onderzoek (Noordsij, 1980) is geconstateerd dat er een directe relatie bestaat tussen het chloorgehalte van de trihalomethanen en de chloordosering, maar dat het broomgehalte in de

trihalomethanen daardoor niet beïnvloed wordt. In drie onderzoeken in een bedrijf, waarbij de chloordosering per run verschilde, bleek het broomgehalte van de gevormde THM's een constante waarde te bezitten, terwijl het chloorgehalte een directe relatie vertoonde met de chloordosering.

4.4 Verbanden tussen de THM, EOX en AOX

In de Figuren 3, 4 en 5 zijn de relaties THM:EOX, THM:AOX en AOX:EOX weergegeven. Van de 57 waarnemingen in dit deel van het onderzoek zijn van 35 monsters de gemeten waarden beneden het niveau van $1 \mu\text{g/l}$ THM, $0.4 \mu\text{g/l}$ EOX en $10 \mu\text{g/l}$ AOX. Van de overige watermonsters zijn de 14 na chloring gecodeerd van a tot en met n (zie Tabel 6). De meetpunten a, b, h, i, j, k, l en m hebben direct of indirect betrekking op Maaswater.

Uit deze figuren is een aantal conclusies te trekken:

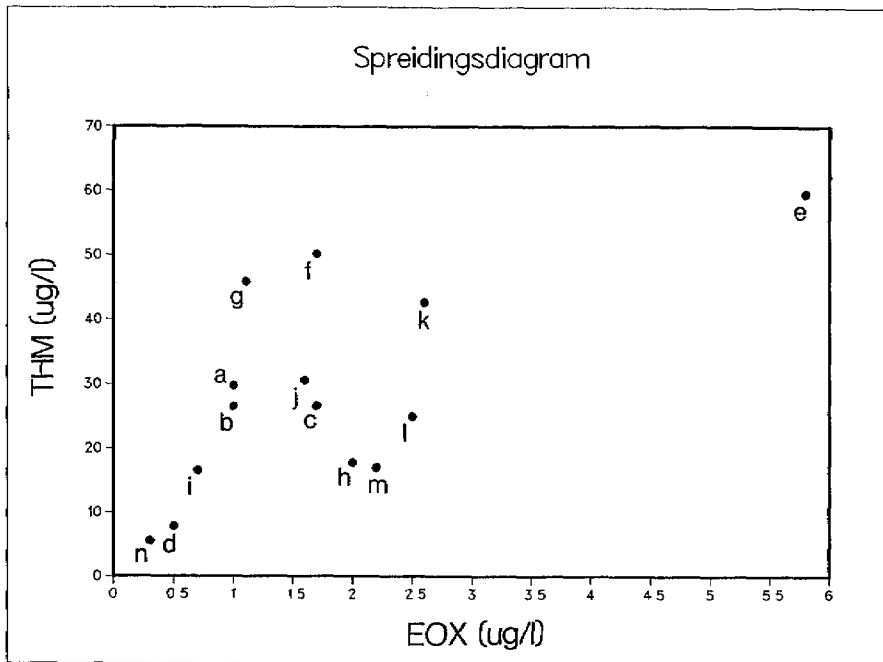
-In geen van de figuren is voor het totaal van de combinaties van waarnemingen een zeer duidelijke correlatie aanwezig.

-De EOX-waarde is laag vergeleken met de AOX-waarde.

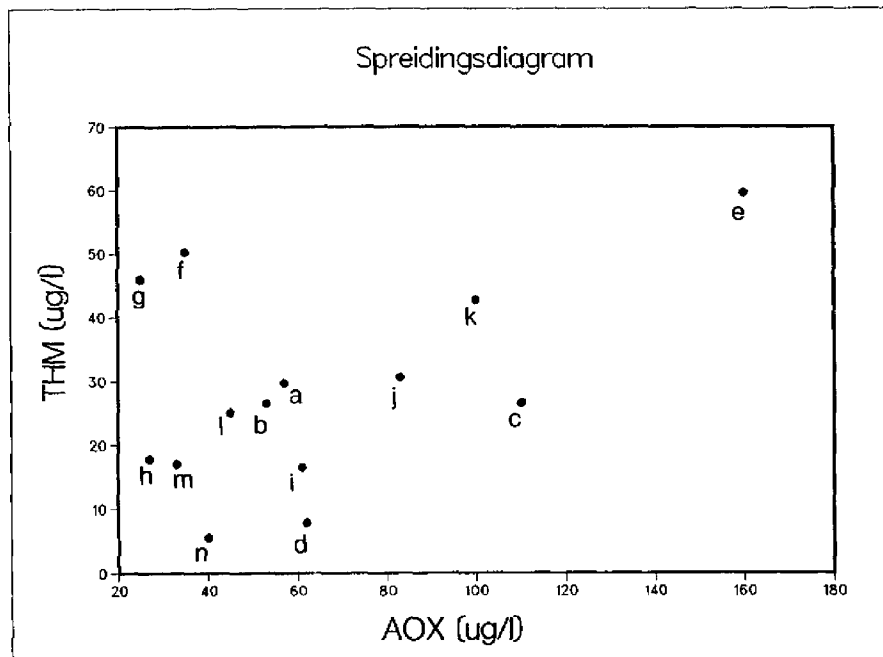
-Hoewel de trihalomethanen wat hun fysisch karakter betreft tot de extraheerbare organohalogeenvverbindingen behoren, zijn de EOX-waarden steeds een kleine fractie van het totaal THM-gehalte. Bij de EOX-bepaling gaan de trihalomethanen bij het indampen van het extract geheel of grotendeels verloren.

-Wanneer alleen de monsterpunten beschouwd worden die in verband staan met de Maas, lijkt er een correlatie te bestaan tussen THM en AOX, ongeveer volgens de verhouding $\text{THM} = 0.5 \text{ AOX}$.

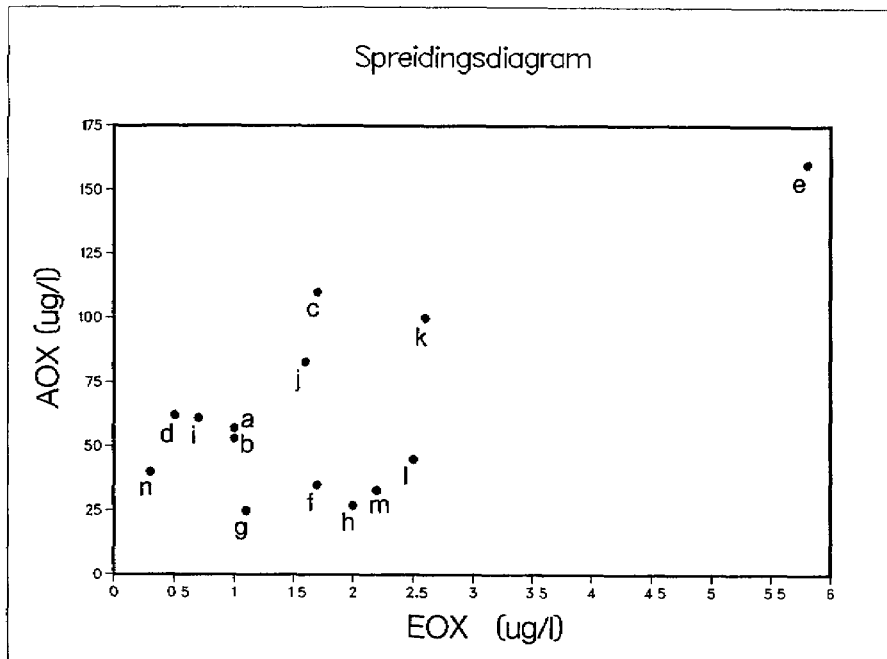
Bij de EOX-waarden kan op dezelfde wijze een redelijke correlatie verondersteld worden, indien de meetpunten h, l en m buiten beschouwing worden gelaten. Voor de monsters voortkomend uit de Maas gelden dan de volgende relaties: $\text{THM} = 20$ tot 30 EOX en $\text{AOX} = 40$ tot 60 EOX . De afwijkende relatie voor de monsterpunten h, l en m ($\text{THM} = 10 \text{ EOX}$) kan verklaard worden uit het hoge broomgehalte van de trihalomethanen. Het indampverlies bij de EOX-bepaling is bij de trihalomethanen met een hoog broomgehalte lager dan bij trihalomethanen met een hoog chloorgehalte. De EOX waarde komt daardoor in een extract met een hoog bromoform gehalte relatief



Figuur 3 THM gehalten versus EOX



Figuur 4 THM gehalten versus AOX



Figuur 5 AOX versus EOX

hoger uit dan in een extract met een hoog chloroformgehalte. Bij de drie voornoemde monsters is het gehalte aan bromoform 2 tot 4 maal hoger dan het EOX-gehalte, terwijl voor de overige monsters het bromoform gehalte slechts 10 - 70% bedraagt ten opzichte van de EOX waarde.

-Voor het water in Andijk (de punten e, f en g) bestaan er tussen THM en EOX en tussen THM en AOX geen duidelijk verband: het THM gehalte is vrijwel onafhankelijk van AOX en EOX. Tussen AOX en EOX is een relatie te formuleren volgens $AOX = 25 EOX$.

-Voor de twee meetpunten van het reine water in Enschede (c en d) gelden de volgende relaties: $THM = 15 EOX$, $THM = 0.3 AOX - 10$ en $AOX = 40 EOX + 40$. Het meetpunt Groningen-rein voldoet aan ongeveer dezelfde relaties, waarbij opgemerkt moet worden dat na 1 maart 1988 de chloring hier is stopgezet.

-De meetpunten a en b (water van de Afgedamde Maas voor duininfiltratie in Scheveningen respectievelijk Monster) zijn in wezen duplo bepalingen. De meetwaarden hiervan stemmen zeer goed overeen. De in de tijd verschoven herhaalde bepalingen voor Zevenbergen-rein stemmen redelijk goed overeen, voor Enschede-rein echter stemmen

zij slecht overeen. Dit laatste is mogelijk te verklaren uit de betrekkelijk korte verblijftijd van het water in het bekken (4-6 weken) en bij de infiltratie (2-8 weken) in Enschede.

Bovenstaande relaties zijn zeer globaal en gebaseerd op een beperkt aantal waarnemingen. Zij dienen dan ook met het nodige voorbehoud gehanteerd te worden. Het is echter duidelijk dat voor de diverse watertypes, in verschillende bedrijfssituaties verschillende relaties bestaan.

Samengevat :	THM = 20 tot 30 EOX	Maas
	THM = 15 EOX	Enschede + Groningen ¹⁾
	THM = 0.5 AOX	Maas
	THM = 0.3 AOX - 10	Enschede + Groningen ¹⁾
	AOX = 40 tot 60 EOX	Maas
	AOX = 40 EOX + 40	Enschede + Groningen ¹⁾
	AOX = 25 EOX	Andijk

1) tot 1 maart 1988

In de onderzochte monsters is geen relatie gevonden tussen DOC enerzijds en THM, AOX en EOX anderzijds.

4.5 Discussie per bedrijf

Leiduin

Het organohalogeen in de WRK-verdeelvijver is afkomstig uit het Lekwater. Na duinpassage is een duidelijke afname zichtbaar van de AOX en EOX waarden, waarbij eveneens het trichloormethaan wordt verwijderd. De verhouding AOX:EOX is voor en na infiltratie 11 respektievelijk 15, waarmee deze verhoudingen beduidend lager zijn dan bij Scheveningen en Monster. De aard van het organohalogeen is in beide gevallen dan ook geheel verschillend: in Leiduin afkomstig uit de Rijn en niet onderworpen aan een transportchloring, in

Scheveningen en Monster betreft het Maaswater met een transport-chloring. De gevormde chloringsprodukten hebben een hydrofieler karakter dan het organohalogen in de Rijn. De toename van AOX in Leiduin-rein is niet in overeenstemming met het normale beeld: normaliter wordt na infiltratie een AOX gehalte gemeten van circa 10-15 $\mu\text{g/l}$, hetgeen verderop in de zuivering nog een enigszins vermindert tot circa 10 $\mu\text{g/l}$. Het sulfide wordt verklaard door actinomicetenactiviteit in de bodem.

Castricum

De organochloor verbindingen in het ruwe water (dit is: na duin-infiltratie) zijn typische vertegenwoordigers van rivierverontreinigingen (Rijn): dichlooretheen, dichloorethaan, dichloorpropaan, tetrachlooretheen, dichloorbenzeen en bis(2-chloorisopropyl)ether. Met name laatstgenoemde verbinding herinnert aan een minstens 5 jaar geleden voorkomende verontreiniging in het Lekkanaalwater. Het onderzoek naar verontreiniging van oevergrondwater toonde aan dat het geheugeneffect bij oeverinfiltratie een duidelijke rol speelt (Van der Kooij, 1985). Ook bij duininfiltratie zal daar rekening mee gehouden moeten worden. Het nu aantonen van deze chloorether kan als een signaal geïnterpreteerd worden van verontreiniging van duinfiltraat tengevolge van een oppervlaktewaterverontreiniging van jaren geleden. Behalve de verblijftijden van het water in de duinen spelen ook de vertragingfactoren van de in het geïnfiltreerde water een grote rol (Van der Kooij, 1985). De zuivering in Castricum verwijdert alleen de meest apolaire organohalogenverbindingen; dichloorethaan en de chloorether zijn nog in het reine water aanwezig. Ook het AOX blijkt een sterk hydrofiel karakter te bezitten, en passeert de zuivering geheel. Het EOX is laag en in dezelfde orde van grootte als het stripbaar OCl. Het in veel watermonsters gemeten tetrahydrofuraan is mogelijk afkomstig van in installaties veelvuldig toegepast kunststofmateriaal.

Scheveningen

Het ruwe water van de Afgedamde Maas wordt voor het transport naar de duinen gechloord. De trihalomethanen en het hoge AOX zijn daardoor verklaard. Na duinpassage zijn deze chloringsprodukten verwijderd. Er blijft echter een rest AOX over met een meer polair karakter, getuige de toename van de AOX:EOX verhouding van 57 vóór infiltratie tot 85 erna. Opvallend is de aanwezigheid van bis(2-chloorisopropyl)ether in het uit de duinen gewonnen water. Deze verbinding herinnert, evenals in bijvoorbeeld Castricum, aan verontreinigd Rijnwater van meerdere jaren geleden. Dit zou een indicatie kunnen zijn, dat ondanks het feit dat al 12 tot 13 jaar Maaswater wordt geïnfiltreerd, verontreinigingen van daarvoor geïnfiltreerd Lekwater bezig zijn het winpunt in de duinen te bereiken. Het moment waarop de verschillende stoffen in het gewonnen water verschijnen is afhankelijk van de verdragingsfactor van die verbindingen. Het is onduidelijk of deze chloorether mogelijk ook bij duinpassage gevormd wordt.

Monster

Het ruwe geïnfiltreerde water in Monster is vrijwel identiek aan dat in Den Haag. Het duinfiltraat op deze lokatie bevat niet de organochloor verbindingen die in Den Haag werden aangetoond. Wel toont de AOX:EOX verhouding een toename van het polaire karakter van het organohalogen na infiltratie (150 ten opzichte van 53 ervoor). Ook is er sprake van enige doorslag van de trihalomethanen.

Wijk aan Zee

De enige aangetoonde verontreiniging wordt gevormd door alkanen die afkomstig zijn van de stookoliefractie (C15-C18). Na de zuivering worden ze niet meer aangetoond.

Haamstede

In de onderzochte monsters werden geen noemenswaardige verontreinigingen aangetoond.

Ouddorp

Het ruwwater monster is een mengsel van grondwater en geïnfiltreerd Haringvlietwater. In het ruwe water is behalve trichloormethaan een spoor dichloorpropaan aangetoond, welke als verontreiniging vóórkomt in formuleringen van het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen. Het AOX is waarschijnlijk afkomstig van het Haringvlietwater. In het reine water is een lage concentratie van trihalomethanen aangetoond ($1.2 \mu\text{g}/\text{l}$), gevormd bij de desinfectiechloring welke tot 1 oktober 1988 in gebruik was. Ook de geringe stijging van het AOX is hieraan te wijten. Vergelijking van de monsters van Haamstede en Ouddorp, die een identieke oorsprong en behandeling hebben, leert dat in het ruwe water de AOX-waarden en het DOC in Ouddorp ongeveer twee maal zo hoog zijn dan in Haamstede. Mogelijk spelen langere verblijftijd in het infiltratiepakket en een ander mengverhouding van grondwater en infiltraat een rol, welke hier voor een deel uit polderwater bestaat. Bovendien bestaat de bodem in Ouddorp uit veen, hetgeen het hogere DOC verklaart. De zuivering in Haamstede verwijdert het AOX, terwijl in Ouddorp door de chloring AOX gevormd wordt.

St. Jansteen

Behalve AOX ($10 \mu\text{g}/\text{l}$) is in het ruwe polderwater en in het reine water geen verontreiniging op significant niveau aangetoond. Het gevonden AOX is na de zuivering niet afgenomen. Het heeft een hydrofiel karakter.

Katwijk

In het ruwe water van De Pan is trichloormethaan aanwezig. Ook zijn de AOX en EOX waarden hoger dan in ruw water van het vliegveld. De

aanwezigheid van dichloorpropan en methylisothiocyanaat in het ruwe water van De Pan duiden op het gebruik van de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en metamnatrium. Beide worden echter niet in het reine water teruggevonden.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat het innamepunt De Pan vanaf april 1988 niet meer in gebruik is.

Enschede

Het organochloor in het ruwe water van het Twentekanaal is typisch voor rivier-oppervlaktewater. Zo ook het AOX dat overwegend een polair karakter heeft (AOX:EOX = 36) en voor onbehandeld oppervlaktewater een hoge waarde heeft. Opvallend is de verontreiniging met iso-octanol, mogelijk afkomstig van weekmakers, en de C9-C12 alkanen. Beide laatstgenoemde verontreinigingen blijken tegen de verwachting in tijdens de zuivering niet in concentratie af te nemen. Een verontreiniging van het water in het bedrijf of bij de monsterneming moet niet uitgesloten worden. Tijdens het verblijf van het water in het spaarbekken treedt wel een afname op van de vluchtige chlooralkanen. Het niet vluchtige trichloorbenzeen is na het spaarbekken niet afgenomen evenmin als AOX, EOX en DOC. Chloring van het water geeft in reinwater het te verwachten beeld van trihalomethanen, AOX en EOX.

De monsterneming in augustus 1987 levert voor alle parameters lagere waarden, evenwel met een vrijwel identiek patroon. Mogelijk spelen hierbij de relatief korte verblijftijden in bekken en bodem een rol, dan wel een verschillende verhouding van de debieten over de beide snelfilter straten. De verontreiniging met alkanen en iso-octanol is in dat monster niet aangetoond.

Weesperkarspel

De organochloor verbindingen in ruw Amsterdam-Rijnkanaal zijn typisch voor rivierwater, evenals het AOX (19 µg/l). In het polderwater met een hoog DOC gehalte (7.9 mg/l) zijn alkanen en naftaleen aangetoond. Het AOX en EOX zijn aanwezig in lagere gehalten dan in het kanaalwater. Tijdens de zuivering in de Loenderveenseplas en in

het bedrijf treedt een duidelijke verlaging op van de diverse parameters.

Braakman

In het ruwe water en in het deelmonster van het filter zijn trichloormethaan en trichloorethaan aangetoond. In het reine water zijn deze stoffen nagenoeg verdwenen. De AOX-waarden van 14 $\mu\text{g/l}$ in het ruwe water en het halffabrikaat doen vermoeden dat polaire organohalogenen verbindingen aanwezig zijn die het snelfilter passeren en pas door het koolfilter verwijderd worden. In het reine water zijn toluen, ethylbenzeen en xylenen aanwezig, die tijdens werkzaamheden in het bedrijf in het monster geïntroduceerd bleken te zijn. Opvallend is de sterke DOC-daling na koolfiltratie.

In oktober 1987 is een extra monsterneming gedaan van reinwater voor en na desinfectie. Na desinfectie is een toename van het AOX geconstateerd en een niet significante afname van het toch al lage EOX. Trihalomethanen werden niet aangetoond.

Kralingen

Het ruwe water, afkomstig van de Brabantse Biesbosch, bevat 11 $\mu\text{g/l}$ polair AOX (verhouding AOX:EOX >110), dat na het koolfilter verdwenen is. Een spoor naftaleen in het kooleffluent kan afgifte van de kool zijn. De trihalomethanen die gevormd zijn bij de chloring van het kooleffluent vertonen niet het gebruikelijke samenstellingspatroon. Het broom-aandeel van de THM's overheerst het chlooraandeel. (Zie 4.3 "Trihalomethanen")

In de zuivering vindt een aanzienlijke afname van DOC plaats.

Berenplaat

Het ruwe water van de Brabantse Biesbosch is nagenoeg identiek aan dat in Rotterdam-Kralingen. De trihalomethanen in het monster voor de nachloring tonen een ander patroon dan die in het reine water. Het broomaandeel is in het laatste geval duidelijk groter, terwijl ook jodium vertegenwoordigd is. De nachloring zorgt voor een

verdubbeling van THM en EOX, terwijl ook de AOX met circa 30% toeneemt.

Dordrecht

In de verschillende watermonsters van Dordrecht zijn geen opvallende verontreinigingen aangetoond. Opmerkelijk is evenwel dat na koolfiltratie het THM gehalte is toegenomen (van 0.1 naar 0.9 $\mu\text{g/l}$) en de AOX en DOC gehalten niet significant afnemen. Een verklaring voor de toename van het THM gehalte moet gezocht worden in het feit dat indien niet gechloord wordt na een periode van chlooring, de daarbij gevormde trihalomethanen geleidelijk van het koolfilter gestript worden en aanleiding geven voor een verhoging na kool.

Zevenbergen

Het ruwwater, afkomstig van Brabantse Biesbosch, vertoont hetzelfde beeld als bij Rotterdam en Dordrecht. Na chlooring worden trihalomethanen en AOX gevormd. Na koolfiltratie wordt nogmaals gechloord als desinfectie. Het patroon van de daarbij gevormde trihalomethanen verschilt sterk van dat van de THM's voor het koolfilter. Het reine water is in oktober 1987 nogmaals bemonsterd voor en na de desinfectie. Hoewel de parameters AOX en EOX lager zijn dan in het in juni 1987 genomen monster is het patroon van de trihalomethanen identiek. Bij de discussie onder Berenplaat is gezegd dat de EOX- en THM-waarden een zelfde verhoging te zien gaven bij de desinfectiechlooring (verdubbelen). Bij de monsters van Zevenbergen is dat niet het geval: de THM-waarde verdrievoudigt, terwijl de EOX bijna 6 maal groter wordt. Een mogelijke verklaring is de volgende: bij chlooring van water worden halogeenkoolwaterstoffen gevormd, te weten (tri)halocarbonzuren, trihalomethanen en hoogmoleculaire chloor- en broom-additieprodukten van humeuze verbindingen. Dat er ook matig vluchtige apolaire halogeenkoolwaterstoffen gevormd zouden worden is niet aangetoond. De halogeencarbonzuren worden met de extractie niet uit water geïsoleerd, evenmin als de polaire humeuze verbindingen. Het EOX zal dan ook vooral bestaan uit de hoogkokende trihalomethanen. De laagkokende trihalomethanen zullen

bij het indampen van het extract verloren gaan. Het gehalte van de hoogkokende THM's blijkt in het reine water in Zevenbergen hoger te zijn dan in het monster voor de desinfectiechloring. Dat betekent dat het indampverlies van de vluchtige halogeenvverbindingen in het reine water minder is, en de gemeten EOX-waarde relatief hoger. Hieruit blijkt dat vergelijking van EOX-getallen van verschillende monsters, ook in een zelfde zuiveringsstraat tot misinterpretaties kan leiden, wanneer geen inzicht bestaat in de samenstelling van de betreffende verbindingen.

Andijk

In het ruwe water, na het bekken, is organohalogeene aanwezig (AOX = 8.1 µg/l). De alkylsulfiden zijn afkomstig van biologische activiteit in de bodem.

Bij de breekpuntschloring worden grote hoeveelheden THM gevormd, die in de zuivering gedeeltelijk worden verwijderd. Met name de vluchtige trihalomethanen (trichloormethaan en dichloorbroommethaan) lijken de zuivering ongehinderd te passeren, terwijl chloordibroommethaan voor 60% en tribroommethaan voor bijna 90% worden verwijderd. In overeenstemming met deze trend blijkt uit de gegevens van PWN dat dichloorbroommethaan voor 20-30% wordt verwijderd. De behandeling van het reine water met chloordioxyde geeft geen verandering van de trihalomethanen en de OX-parameters. De gemeten verlagingen van EOX en AOX zijn niet significant.

De geringe hoeveelheid toluene in het ruwe water wordt door koolfiltratie verwijderd. Tevens wordt door de koolfiltratie het DOC gehalte gehalveerd; opmerkelijk is dat de hydrofilititeit van het organohalogeene niet toeneemt, maar zelfs iets lijkt af te nemen: de AOX:EOX verhouding verandert van 28 naar 21 na AKF.

Groningen

De alkylbenzenen in het Drentse Aa-water wijzen op een benzine verontreiniging van het oppervlaktewater, welke door de zuivering geheel verwijderd wordt. Het organohalogeene heeft een polair karakter met een AOX:EOX verhouding van >190. Het reine water

bestaat gemiddeld voor een derde deel uit water afkomstig van de Drentsche Aa, en voor twee derde deel uit grondwater. Het AOX in Groningen-rein is afkomstig van het oppervlaktewater en van de desinfectiechloring. De THM's na chloring tonen het bekende beeld, samen met AOX en EOX. Opvallend is hier in het reine water de verontreiniging met iso-octanol.

De zuivering van het oppervlaktewater lijkt de DOC en de AOX voor een groot deel te verwijderen, hetgeen bevestigd wordt door de eigen metingen van het bedrijf.

Opmerking

De gemeten OX waarden in monsters na chloring kunnen te hoog zijn, omdat bij het onderzoek in de 1^e-fase de verwijdering van het vrije restchlor niet heeft plaatsgevonden.

5 RESULTATEN EN DISKUSSIE B. GROEPSPARAMETERS

5.1 Vergelijking herhaalde XAD isolaties

Ten gevolge van technische problemen bij de XAD isolaties bij één van de monsterpunten in Scheveningen, Ouddorp, Andijk en Groningen, zijn deze bemonsteringen op een later tijdstip herhaald. Hierbij zijn ook de meetpunten bemonsterd die weliswaar niet mislukt waren, maar waarvoor een gelijktijdige monsterneming wenselijk was voor de vergelijkbaarheid van de resultaten. In deze in de tijd verschoven duplo isolaten zijn een aantal bepalingen uitgevoerd, namelijk de Ames-test en de XOX, XON en XOS bepalingen. Uit de resultaten bleken geen significante verschillen op te treden, ondanks het tijdsverschil van circa 3-4 maanden. Een mogelijke uitzondering hierop vormen de isolaties van Andijk-ruw en Groningen-ruw: in Andijk-ruw werd een X_7OX gemeten van 1.9 vs. 3.8 $\mu g/l$ en een X_7ON van 14 vs. 27 $\mu g/l$, en in Groningen-ruw een X_7OX van 3.0 vs. 1.3 $\mu g/l$.

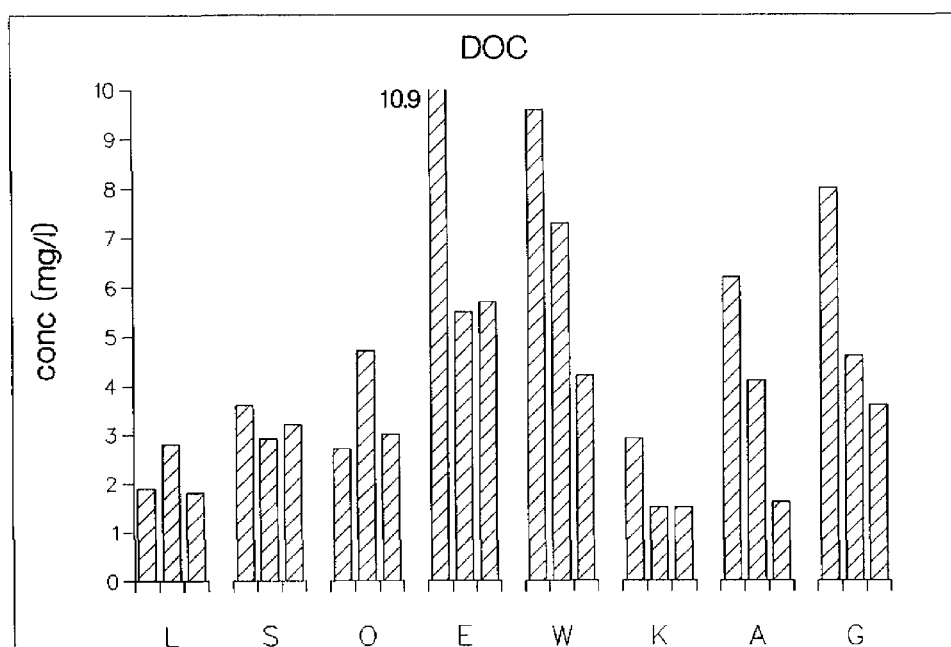
Ondanks een goede overeenstemming tussen de bovengenoemde groepsparameters, moet evenwel rekening worden gehouden met concentratieverschillen van individuele verbindingen op de twee monsterdagen. Dit betekent dat de resultaten van het stofgericht onderzoek en het GC/MS onderzoek van de XAD isolaten niet zonder meer kwantitatief te vergelijken zijn voor de produktiebedrijven Scheveningen, Ouddorp, Andijk en Groningen.

5.2 Organische stof (DOC en HPLC/UV)

5.2.1 Relatie DOC en HPLC/UV

Een screening op de hoeveelheid aanwezig organisch materiaal in het water wordt verkregen met zowel de DOC bepaling als met een HPLC/UV profiel van de met de XAD isolatietechniek verkregen extracten. Bij de bepaling van het DOC gehalte wordt direct in het water gemeten, waardoor de gevonden waarden onafhankelijk zijn van isolatie- en concentreringstechnieken: er wordt een betere benadering gegeven van het totaal gehalte opgelost organisch koolstof. Anders is dit

bij de HPLC/UV profielen van de XAD isolaten. Bij de XAD bemonstering worden de verschillende componenten met een verschillend rendement uit het water geïsoleerd, terwijl sommige in het geheel niet worden geadsorbeerd. Bovendien heeft elke geïsoleerde verbinding een eigen UV-extinctie coëfficiënt, waardoor de detectorgevoeligheid voor iedere verbinding anders is (kan zijn). Dit betekent dat het totale piekoppervlak van de HPLC/UV profielen een afgeleide grootte is van het gehalte aan opgelost organisch koolstof. Anderzijds geven de HPLC/UV profielen meer gedetailleerde informatie over de aard van de verbindingen: de verdeling naar polariteit wordt zichtbaar gemaakt door de vorm van de humeuze bult terwijl de aanwezigheid van individuele verbindingen zich manifesteert als discrete pieken in het chromatogram.

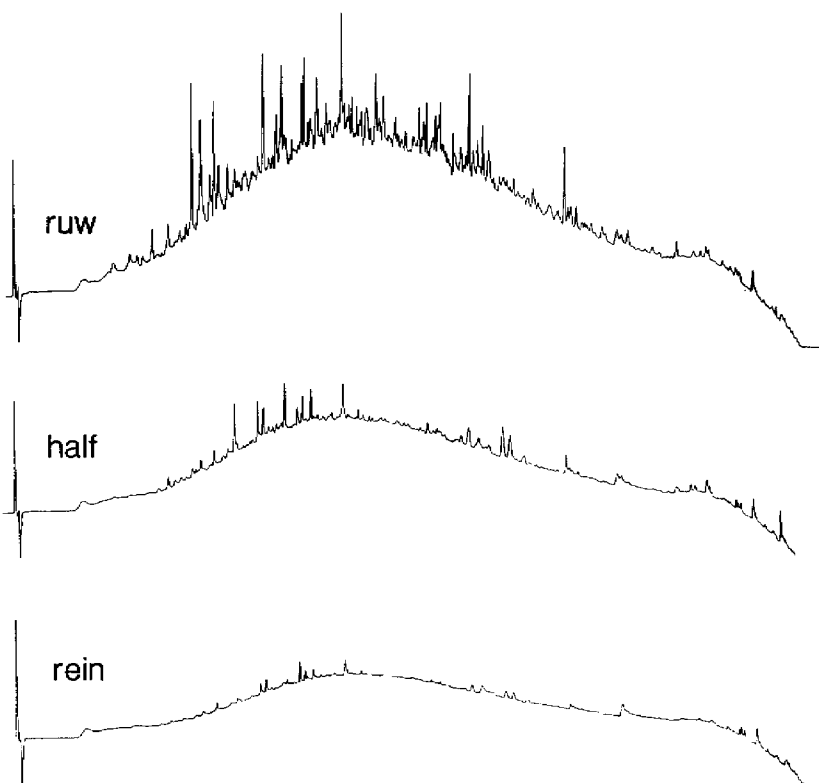


Figuur 6 DOC gehalten

Gebleken is dat de DOC gehalten zoals weergegeven in Figuur 6 goed overeenstemmen met de eigen metingen van de bedrijven, voorzover deze beschikbaar waren. Ook de resultaten van het uitvoerende laboratorium bij het KIWA ringonderzoek VIO 88.05 gaven geen aanleiding voor verder commentaar bij de gemeten gehalten. Ook indien

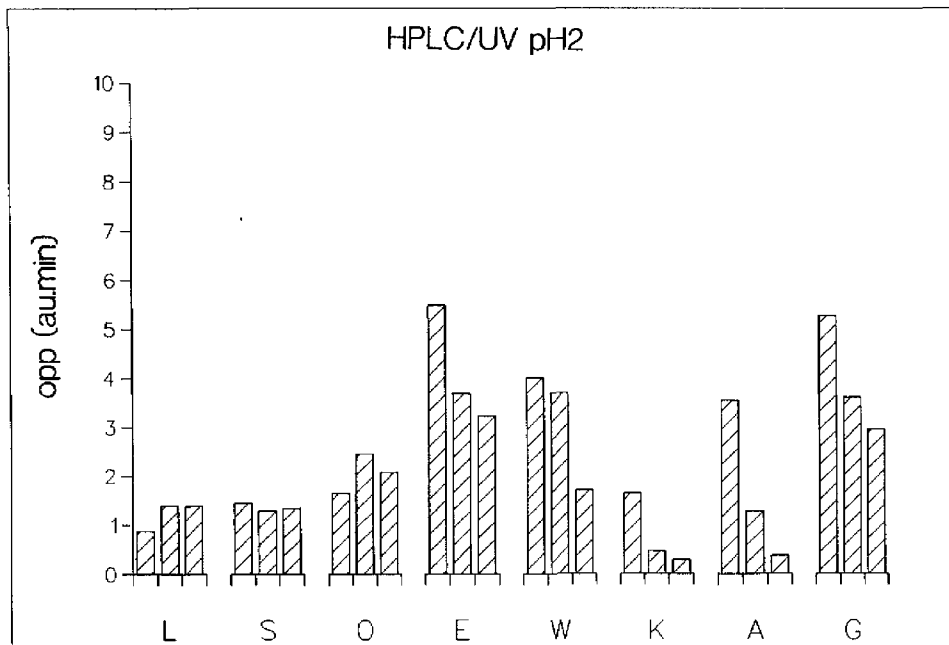
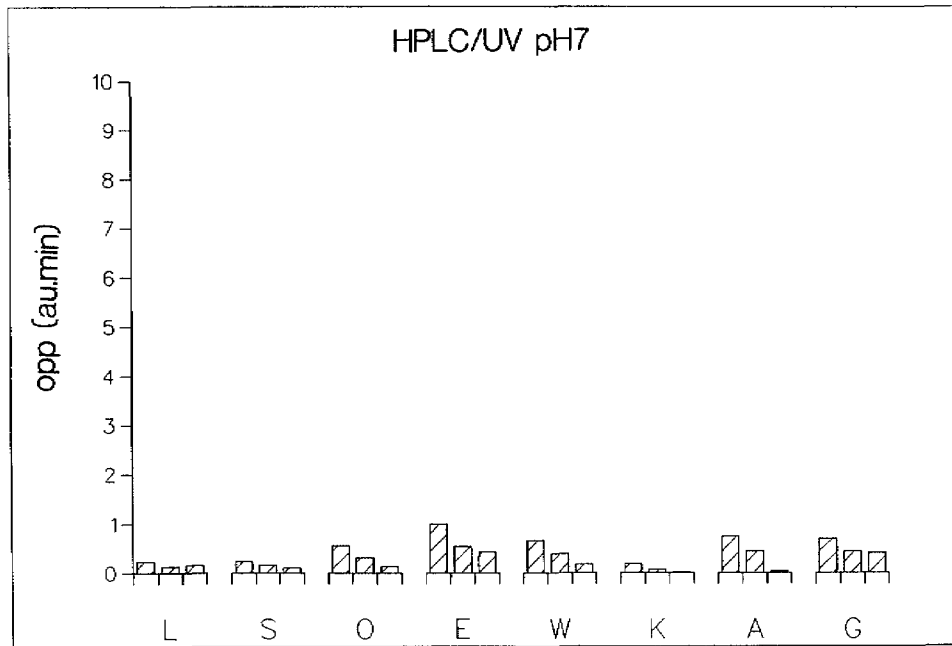
de DOC-waarden worden vergeleken met de resultaten van het oriënterend onderzoek, dan blijkt dat voor de 17 in beide deelonderzoeken met elkaar corresponderende monsterpunten de DOC gehalten goed met elkaar overeenkomen, ondanks het tijdsverschil van circa één jaar tussen de monsternemingen.

HPLC/UV pH7 OUDDORP



Figuur 7 HPLC/UV chromatogrammen van de XAD-isolaten bij pH=7 van de drie monsterpunten in Ouddorp

Het HPLC/UV chromatogram vertoont voornamelijk een "bult", bestaande uit een veelheid van niet van elkaar te scheiden componenten, welke vooral van natuurlijke oorsprong zijn, met daarop gesuperponeerd een patroon van discrete pieken, overeenkomend met individuele componenten die zowel natuurlijk als ook antropogeen van aard kunnen zijn. Figuur 7 toont als voorbeeld de HPLC/UV profielen van de XAD-isolaten bij pH=7 voor Ouddorp van het ruwe water, het halfprodukt en het reine water.



Figuur 8 Oppervlak van de humeuze bult in de HPLC/UV chromatogrammen van XAD-isolaten, uitgedrukt in au.min.
a. XAD isolatie bij pH=7; b. XAD isolatie bij pH=2

Het totale oppervlak van het profiel is een maat voor de hoeveelheid organisch materiaal, volgens de relatie:

$$\text{opp} = \sum c_i \cdot a_i$$

waarin opp = totale oppervlak HPLC/UV profiel (in au·min)

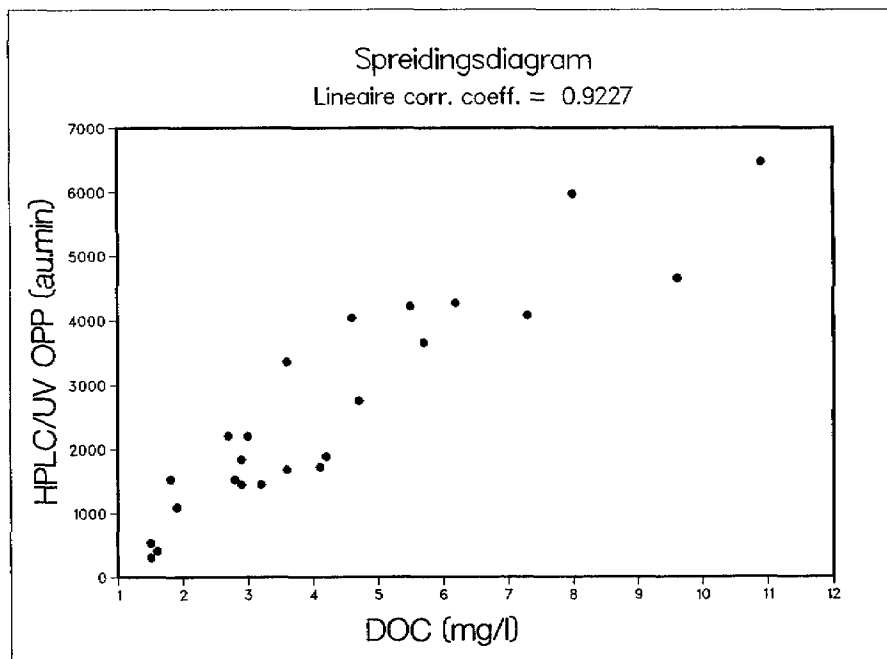
c_i = concentratie component i in het isolaat (in g/l)

a_i = detector gevoeligheid voor component i (in au·min·l/g)

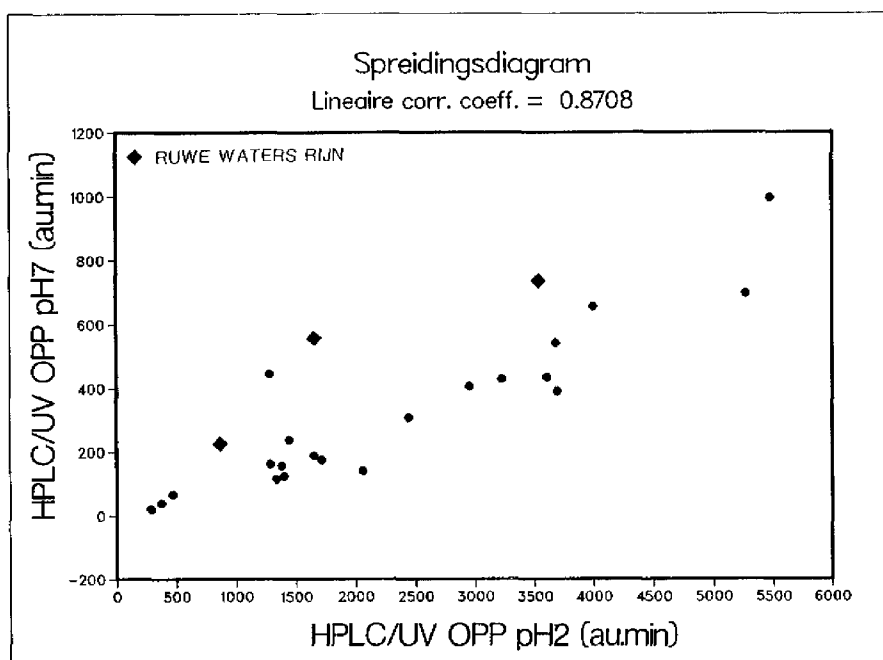
Voor het ideale geval dat de detektorgevoeligheid voor alle verbindingen gelijk zou zijn, is het totale oppervlak evenredig met de gesommeerde concentraties van alle verbindingen. In Figuur 8a en 8b zijn weergegeven de oppervlakken van de HPLC/UV profielen van de XAD isolaten bij beide pH's.

Uit recent onderzoek is voor oppervlaktewater gebleken dat met de XAD isolatietechniek bij pH=7 en pH=2 circa 50% van het totaal opgelost organisch koolstof wordt geïsoleerd (Noordsij, 1989). Uit hetzelfde onderzoek blijkt dat in de loop van de zuivering dit deel terugloopt tot 30-50%, afhankelijk van het zuiveringsproces. Bij de HPLC/UV profielen is gedetecteerd bij 254 nm, een golflengte waarbij vooral aromatische verbindingen adsorptie vertonen. Gezien de chemische aard van humeus materiaal kan gesteld worden dat met de HPLC/UV techniek dan ook 30-50% van het DOC zichtbaar gemaakt wordt, evenwel met een niet-constante gevoeligheid voor de individuele verbindingen. Dat er een zeer significante correlatie bestaat tussen DOC en het totale HPLC/UV piekoppervlak gesommeerd voor beide pH's blijkt ook uit Figuur 9. Voor de 24 paren meetwaarden wordt een lineaire correlatie coëfficiënt berekend van 0.92.

In het onderzoek naar de kwaliteit van drinkwater bereid uit oevergrondwater (Van der Kooij, 1985) bleek een sterke correlatie te bestaan tussen DOC, UV-adsorptie en kaliumpermanganaat verbruik. Met de UV-adsorptie bepaling, uitgevoerd in water, en de HPLC/UV screening in een XAD isolaat worden in principe dezelfde verbindingen gedetecteerd. Combinatie van de DOC-UV en de DOC-HPLC/UV correlaties bevestigt dan ook het voornoemde onderzoeksresultaat



Figuur 9 Spreidingsdiagram van DOC en het HPLC/UV piekoppervlak van de humeuze bult, gesommeerd voor beide pH's



Figuur 10 Spreidingsdiagram van de HPLC/UV piekoppervlakten van de humeuze bult bij pH=7 en pH=2

dat voor diverse watertypes met de XAD bemonstering een betrekkelijk constant deel van het organische pakket wordt geïsoleerd (ie. 30-50%, afhankelijk van de samenstelling).

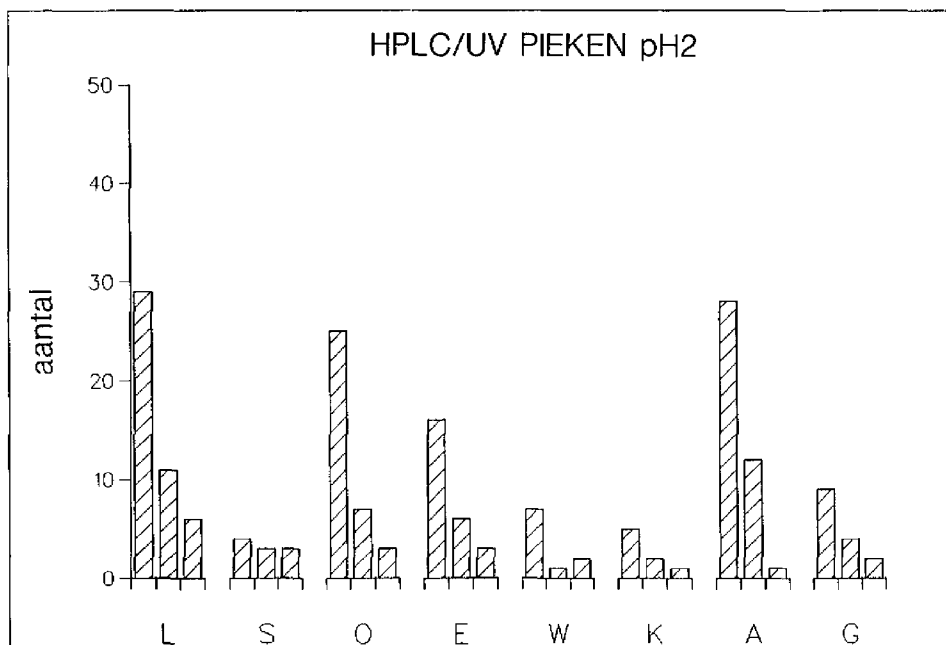
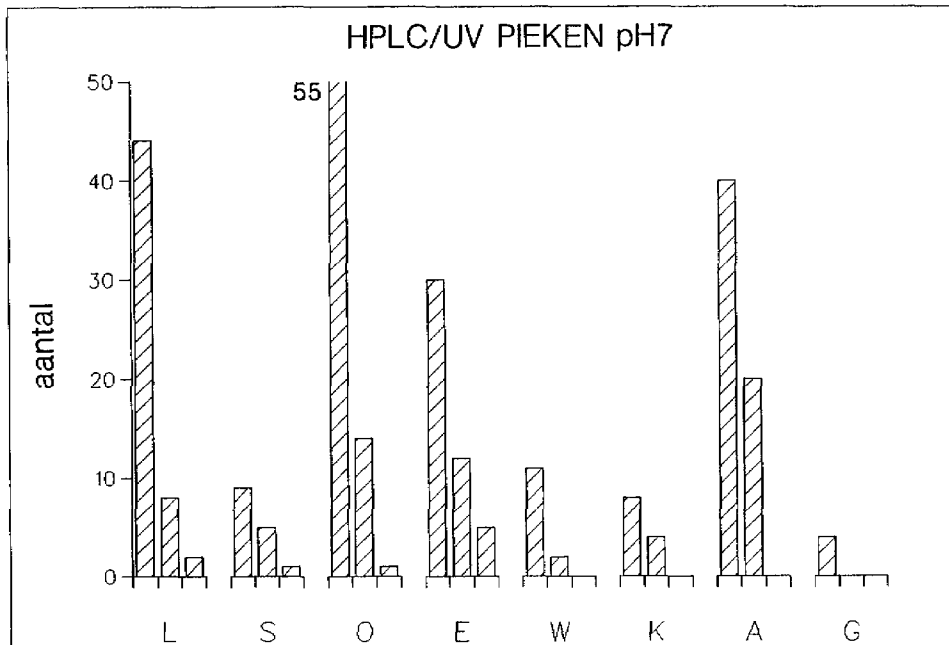
Uit Figuur 10 blijkt de goede correlatie tussen de totale oppervlakten van bij pH=7 en van bij pH=2 geïsoleerd materiaal waarbij het opvalt dat het oppervlak bij pH=7 veel kleiner is dan dat bij pH=2. De correlatie coëfficiënt bedraagt 0.87 en de volgende relatie geldt:

$$\text{Opp}(\text{pH}=7) = 0.15 \text{ Opp}(\text{pH}=2).$$

Hierbij dient opgemerkt te worden dat in de zure fractie het aandeel van de humuszuren met een sterke UV-adsorptie groter zal zijn dan in de neutrale fractie, waardoor de verhouding op gewichtsbasis minder extreem aan de kant van pH=2 zal liggen. Uit het voornoemd onderzoek (Noordsij, 1989) blijkt dat voor de Rijn de neutrale fractie circa 40%, en de zure fractie circa 60% is van het met XAD isoleerbaar opgelost organisch koolstof. Nadere beschouwing van de meetparen voor pH=7 en pH=2 in Figuur 10 toont dat voor de ruwe waters afkomstig van de Rijn de pH=7:pH=2 verhouding groter is dan voor de overige ruwe waters, wat duidt op een groter aandeel van neutrale lipofiele verbindingen in het water. Dit komt overeen met de reeds eerder gesignaleerde sterkere aanwezigheid van antropogene verbindingen in de Rijn.

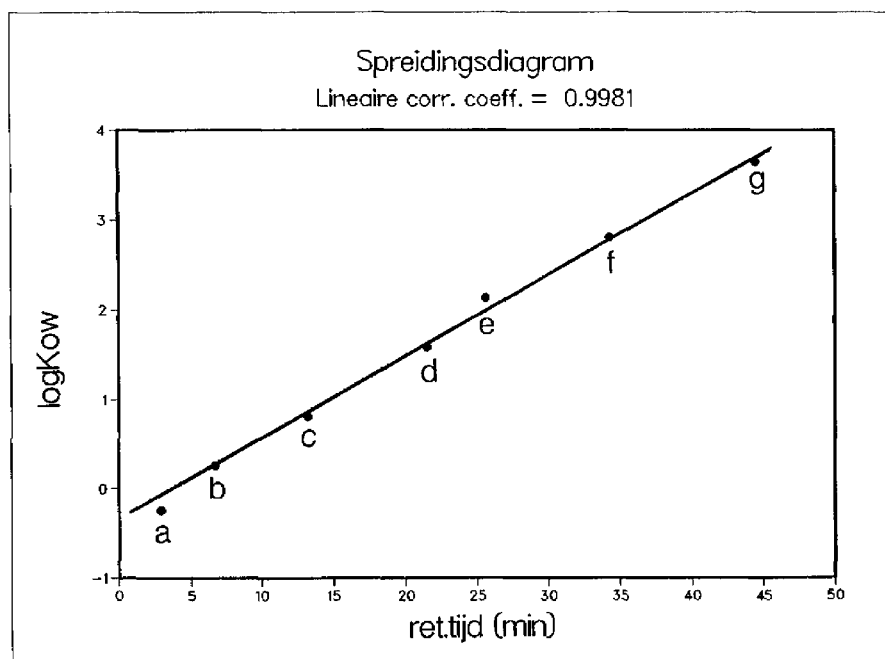
5.2.2 Screening van organische verbindingen met HPLC/UV

Het verschil in de aard van het organisch koolstof voor de Rijn en Maas wordt wellicht het meest duidelijk gedemonstreerd door Figuur 11a en 11b. Hierin is voor de XAD isolaten bij beide pH's weergegeven het aantal discrete pieken in het HPLC/UV chromatogram dat een signaalgrootte van 0.0025au overschrijdt, overeenkomend met 1/20 volle schaal uitslag (arbitrair gekozen). Voor beide pH's is duidelijk het onderscheid te zien tussen enerzijds de Rijn en anderzijds de Maas, Drentsche Aa en Bethunepolder (Weesperkarspel). Ook het Twentekanaal vertoont een sterke aanwezigheid van lipofiele verontreinigingen. Voorts vertonen de XAD isolaten bij pH=7 een

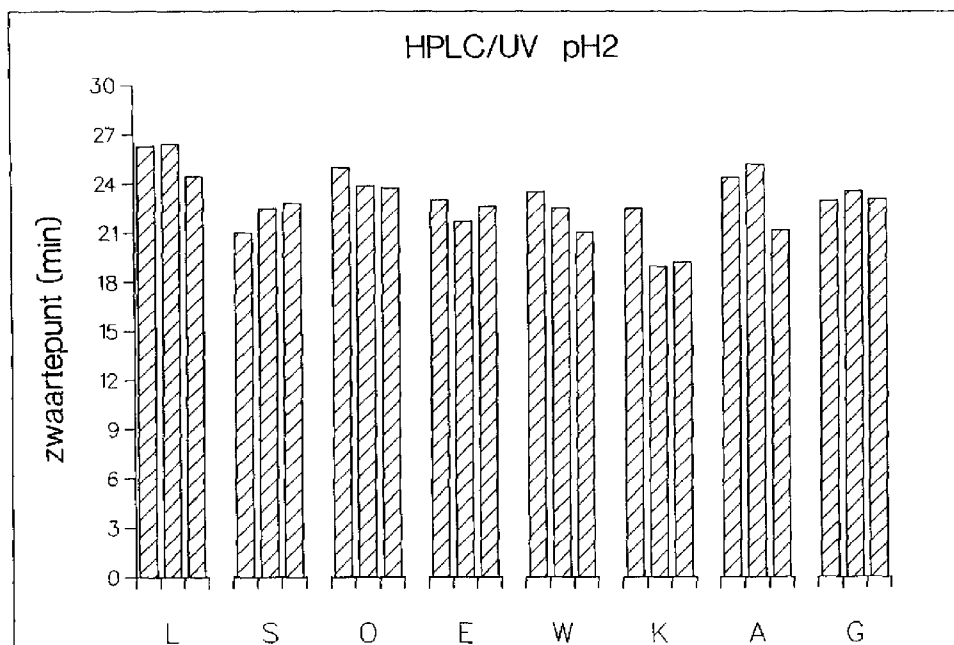
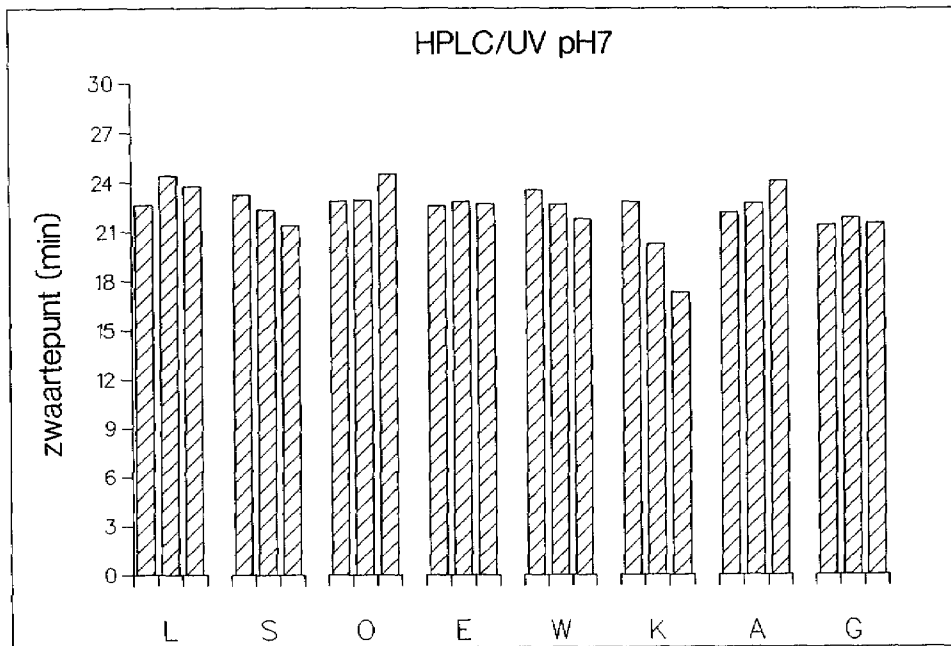


Figuur 11 Aantallen discrete pieken in de HPLC/UV chromatogrammen met een signaal groter dan 0.0025au
a. in XAD-isolaten bij pH=7; b. in XAD-isolaten bij pH=2

sterker piekenpatroon dan de zure isolaten. Figuur 11 laat ook duidelijk het effect van de zuivering zien op de aanwezigheid van lipofiele, met XAD isoleerbare verbindingen. Dit effect is het sterkst voor de bij pH=7 geïsoleerde verbindingen, die in de zuivering vrijwel volledig worden verwijderd. De zure lipofiele verbindingen welke bij pH=2 met XAD worden geïsoleerd laten zich moeilijker verwijderen. Uit de vergelijking van Leiduin en Andijk blijkt voor de neutrale verbindingen het reinigende effect van duininfiltratie in Leiduin, en voor de zure fractie het sterke effect van koolfiltratie in Andijk. Met de huidige stand van de techniek is het nog niet mogelijk om de identiteit van de HPLC pieken eenduidig vast te stellen. Op het moment dat met HPLC/MS identificatie van onbekende verbindingen in complexe matrices mogelijk is, biedt de combinatie van HPLC/UV met HPLC/MS nieuwe inzichten in de aanwezigheid van niet-gaschromatografeerbare (ic. polaire en/of hoogkokende) verbindingen in drinkwater en de grondstoffen en halffabrikaten.



Figuur 12 Verband tussen de $\log K_{ow}$ -waarde en de retentietijd op het gekozen HPLC systeem voor een aantal teststoffen
a=aceton; b=methylethylketon; c=cyclohexaan; d=acetofenon;
e=benzeen; f=tolueen; g=propylbenzeen.



Figuur 13 Zwaartepunten van de HPLC/UV profielen
a. in XAD-isolaat bij pH=7; b. in XAD-isolaat bij pH=2

5.2.3 Polariteitsverdeling

Een derde aspect wat door de HPLC/UV profielen tot uiting komt is de verdeling van de polariteit van de geïsoleerde verbindingen. Ten gevolge van het gekozen eluensprogramma is de tijdas van de chromatogrammen lineair evenredig met de $\log K_{ow}$ -waarden van niet-ionogene verbindingen. Het verband tussen de retentietijd en de $\log K_{ow}$ -waarde voor een 7-tal verbindingen is weergegeven in Figuur 12. Voor de interpretatie van de resultaten is het van belang hier te benadrukken dat lipofiele verbindingen op het gebruikte HPLC systeem elueren met een grote waarde voor de retentietijd, en hydrofiele verbindingen met een kleine retentietijd.

Op basis van gereconstrueerde chromatogrammen kan zowel de gemiddelde waarde als het zwaartepunt van de verdeling worden bepaald. Uit een gedetailleerde beschouwing blijkt het zwaartepunt het meest betrouwbaar te bepalen te zijn. Voor de XAD isolaties bij beide pH's zijn deze weergegeven in Figuur 13a en 13b. Afhankelijk van de grootte van de humeuze bult zijn de waarden voor pH=7 behept met een grote meetfout van 0.6 tot 3 minuten. Dit betekent dat voor pH=7 alle onderlinge verschillen niet significant zijn. Anders is dit bij pH=2, waar de grootte van de humeuze bult en de eenduidige ligging van de basislijn van het chromatogram een nauwkeurige bepaling van het zwaartepunt mogelijk maken. De meetfout bedraagt hier 0.05 tot 0.2 minuut. Hoewel de onderlinge verschillen in de ligging van het zwaartepunt gering zijn, zijn ze in de meeste gevallen wel significant. De systematisch hogere waarden voor de ruwe waters die betrekking hebben op de Rijn (Leiduin, Ouddorp en Andijk) duiden wederom op een grotere bijdrage van lipofiel materiaal (gemiddeld 25.2 min. ten opzichte van gemiddeld 22.0 min. voor Scheveningen en Kralingen (Maas) en gemiddeld 23.2 min. voor de overige ruwe waters). Het effect van de zuivering op de verdeling van de polariteit laat een minder duidelijk beeld zien dan verwacht werd, namelijk een toename van de polariteit overeenkomend met een kleinere waarde voor het zwaartepunt. Hierbij dient evenwel opgemerkt te worden dat als ten gevolge van de zuivering de organische verbindingen een meer polair karakter krijgen, het XAD isolatierendement zal afnemen. Dit betekent dat in het XAD isolaat

steeds verbindingen aanwezig zijn met een vrijwel gelijke verdeling van de lipofiliteit, ongeacht de oorspronkelijke samenstelling van het water. Dit wordt goeddeels bevestigd door de combinatie van Figuur 13b met Figuur 8b. Deze laatste toont in de zuivering een afname van de hoeveelheid organisch materiaal dat bij pH=2 met XAD geïsoleerd wordt, terwijl het effect ervan op de polariteitsverdeling gering is. Het duidelijkst doet zich dit voor bij Groningen (ruw→half), Andijk (ruw→half) en Enschede (ruw→half). Anderzijds correspondeert de ozonisatie bij Weesperkarspel (half→rein) en Kralingen (ruw→half) en de koolfiltratie bij Andijk (half→rein) met een vermindering van het zwaartepunt van de verdeling, i.e. een verhoging van de polariteit van het geïsoleerde materiaal. Op dit moment is nog niet voldoende vergelijkingsmateriaal voorhanden om de implicaties van veranderingen in de polariteitsverdeling volledig op waarde te kunnen schatten.

5.2.4 Gedrag van organische stof in de zuivering

Beschouwing van Figuur 6 leert dat bij duininfiltratie (Leiduin, Scheveningen en Ouddorp) het DOC niet afneemt en dat ook verderop bij deze bedrijven in de zuivering, bestaande uit snelfiltratie, langzame zandfiltratie en beluchting, het opgelost organisch koolstof vrijwel gelijk blijft. Dit is in overeenstemming met eerder onderzoek waarbij geconcludeerd werd dat deze zuiveringsprocessen nauwelijks het DOC gehalte beïnvloeden (Van der Kooij, 1985). Het effect op het DOC van ozonisatie in combinatie met coagulatie laat zich goed zien bij Weesperkarspel (half→rein) en Kralingen (ruw→half), evenals de invloed van koolfiltratie bij Andijk (half→rein) en coagulatie in combinatie met kool bij Groningen (ruw→half). Bij Kralingen lijkt de ozonisatie het DOC een meer hydrofiel karakter te geven, getuige het geringe effect op het DOC van de koolfiltratie na ozon. Een eveneens gering effect van de koolfiltratie is te zien bij Enschede (half→rein), wat behalve met het karakter van het DOC ook te maken kan hebben met de verhouding van de debieten door beide snelfilter straten, waarbij alleen in de straat met het opwaarts filter een koolfiltratie wordt toegepast. Deze effecten gelden in nagenoeg dezelfde mate voor de HPLC/UV piekoppervlakten.

5.3 Organohalogeenvverbindingen (AOX en X₇OX)

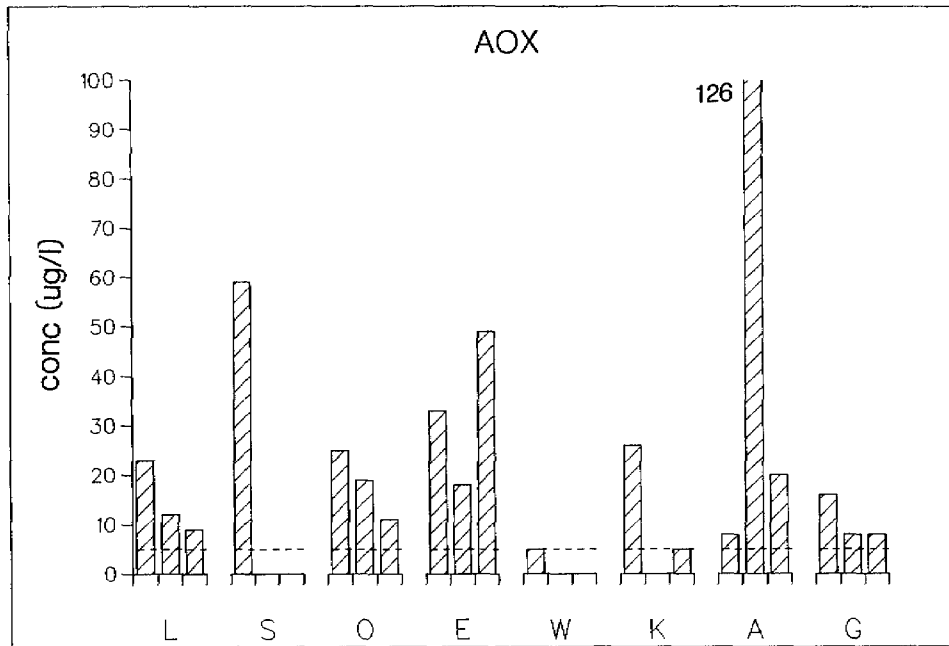
5.3.1 Analyseresultaten

In Figuur 14 en 15 zijn de analyseresultaten weergegeven van de AOX bepaling respectievelijk de XOX bepaling in de XAD isolaten bij pH=7. De gemeten AOX waarden voor Kralingen-half en Kralingen-rein zijn lager dan het bedrijf zelf meet: 13 respectievelijk 18 µg/l. Deze laatste waarde stemt ook redelijk goed overeen met het in de eerste fase gemeten gehalte van 27 µg/l (de halffabrikaten uit de eerste en tweede fase betroffen twee verschillende monsterpunten). Voor de interpretatie lijken de waarden van DWL-Rotterdam het meest realistisch. Bij het in 1988 gehouden ringonderzoek (VIO 88.12) vallen de resultaten van het uitvoerend laboratorium binnen het 1σ-gebied rondom het gemiddelde (categorie A; zie Bijlage 2).

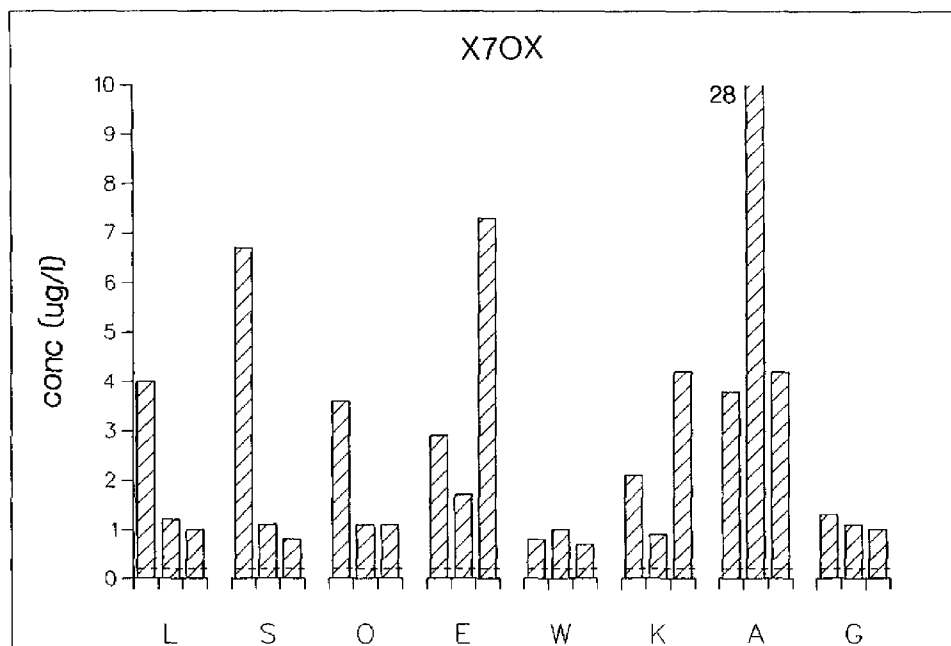
Vanwege het gebruik van HCl bij het aanzuren voor de XAD-isolatie bij pH=2, is het niet zinvol het organohalogeenv gehalte in de zure XAD-isolaten te bepalen. Dientengevolge zijn in Figuur 15 alleen de resultaten bij pH=7 weergegeven (X₇OX). Organohalogeenv verbindingen die met deze methode gemeten worden zijn lipofiel of zwak hydrofiel neutraal, en overwegend van niet-natuurlijke oorsprong. Zowel chloor- als ook broom- en joodverbindingen worden hierbij meebe-paald. De resultaten zijn uitgedrukt als µg Cl/l. De resultaten in Figuur 15 en in Bijlage B zijn niet gecorrigeerd voor de blanco waarde van de bepaling. Voor twee van de gebruikte XAD-batches werden blanco waarden bepaald van beide 0.2 µg/l.

5.3.2 Vergelijking AOX gehalten in beide deelonderzoeken

Van de 24 monsterpunten die in de tweede fase van het onderzoek onderzocht zijn, komen er 17 overeen met die uit de eerste fase. Vergelijking van deze 17 leert dat het grootste deel van de AOX gehalten redelijk tot goed met elkaar overeenstemmen. Uitzonderingen hierop zijn samengevat in het volgende overzicht, waarbij de getallen tussen haakjes de waarden van de bedrijfslaboratoria zijn (gehalten in µg/l):



Figuur 14 AOX gehalten



Figuur 15 X₇OX gehalten

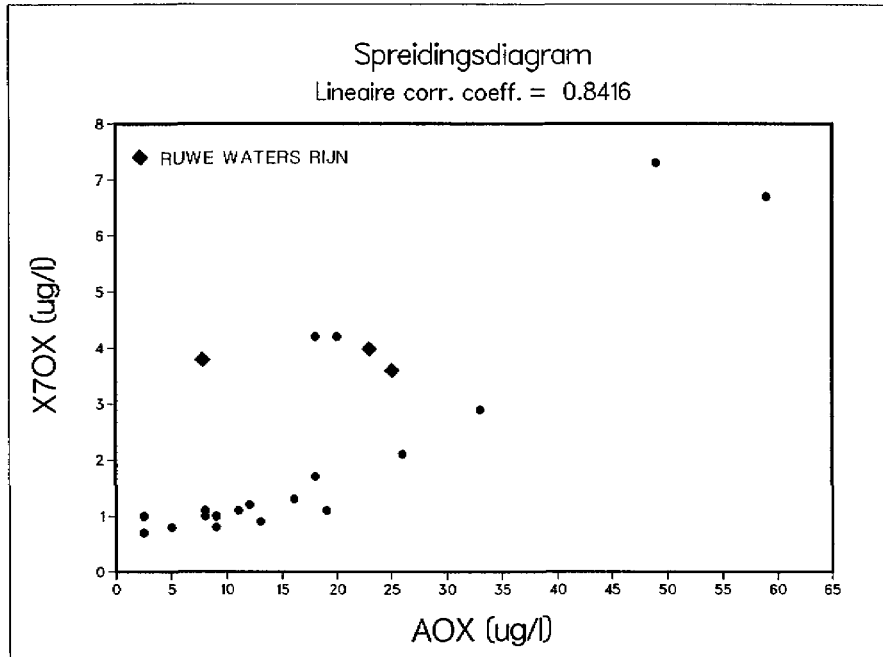
		<u>1^e-fase</u>	<u>2^e-fase</u>
-Scheveningen	-half	17 (11)	<5 (8)
	-rein	15 (9)	<5 (9)
-Enschede	-rein	110 (81)	49 (-)
-Kralingen	-ruw	11 (14-30)	26 (15-30)
	-rein	27 (19)	5 (18)

Ten gevolge van het niet wegnemen van rest-chloor in de eerste fase van het onderzoek, kunnen te hoge AOX gehalten gemeten zijn na chloring, hetgeen bij controle van de cijfers met de meetresultaten van de bedrijven zelf zeker geldt voor Kralingen-rein en Enschede-rein, en mogelijk ook voor Scheveningen-half en Scheveningen-rein. Het AOX gehalte in Kralingen-ruw is blijkens de beschikbare gegevens van DWL sterk aan variatie onderhevig. In de van belang zijnde periode wordt door DWL een gehalte van 14-30 $\mu\text{g/l}$ gemeten. Bij doorvoering van deze aanpassingen blijven de conclusies uit het oriënterend onderzoek overigens onveranderd.

Het gehalte van 5 $\mu\text{g/l}$ in Kralingen-rein in de tweede fase is beduidend lager dan het bedrijf zelf meet (18 $\mu\text{g/l}$). In het ruwe water meet DWL-Rotterdam 15-30 $\mu\text{g/l}$. In Scheveningen-half en -rein meet DWL-Den Haag gehalten van respectievelijk 8 en 9 $\mu\text{g/l}$. Voor Enschede waren geen gegevens beschikbaar.

Hoewel in Leiduin de gehalten van de met elkaar corresponderende punten redelijk tot goed overeenkomen, zijn de patronen van de afname van AOX in de zuivering verschillend. De geleidelijke afname zoals geconstateerd bij de 2^e fase stemt overeen met de eigen bevindingen van het bedrijf, terwijl de schijnbare toename in het reine water volgens de 1^e fase toegeschreven moet worden aan een waarschijnlijk te laag gemeten AOX gehalte na duininfiltratie (4.4 $\mu\text{g/l}$ in plaats van normaal 10-15 $\mu\text{g/l}$).

Indien de meetresultaten volgens het bovenstaande worden aangepast, blijken de AOX waarden, ondanks een verschuiving van circa één jaar, in beide deelonderzoeken met elkaar vergelijkbaar.



Figuur 16 Spreidingsdiagram AOX en X₇OX waarden

Tabel 7 Verhouding X₇OX:AOX voor de monsterpunten in de zuivering

Monsterpunt	X ₇ OX:AOX
Enschede-rein (na kool)	0.15
Kralingen-rein (")	0.23
Andijk-rein (")	0.21
Groningen-half (")	0.14
Leiduin-half	0.10
Leiduin-rein	0.11
Scheveningen-half	0.14
Scheveningen-rein	0.09
Ouddorp-half	0.06
Ouddorp-rein	0.10
Enschede-half	0.09
Kralingen-half	0.07
Andijk-half	0.22

5.3.3 Relatie AOX en XOX

Zowel Figuur 14 (AOX) als Figuur 15 ($X_7\text{OX}$) tonen duidelijk de in de zuivering toegepaste transportchloring (Scheveningen en Kralingen), breekpuntschloring (Andijk) en desinfectiechloring (Enschede). Hier dient nogmaals opgemerkt te worden dat de AOX in de halffabrikaten en reine waters voor Scheveningen en Kralingen waarschijnlijk te laag zijn bepaald, en waarden moeten hebben van 8 en 9 $\mu\text{g/l}$ voor Scheveningen en 13 en 18 $\mu\text{g/l}$ voor Kralingen. Uit het spreidingsdiagram van Figuur 16 blijkt visueel een matige correlatie tussen AOX en $X_7\text{OX}$, ondanks een hoge lineaire correlatie coëfficiënt van 0.84 (onder weglating van Andijk-half in verband met de extreem hoge gehalten), welke in hoge mate bepaald wordt door de paren met hoge meetwaarden (Enschede-rein en Scheveningen-ruw). Een meer gedetailleerde studie van de AOX/XOX paren geeft aan dat de ruwe waters onttrokken aan de Rijn (Leiduin, Ouddorp en Andijk) een vrij constante waarde voor XOX te zien geven (4.0, 3.6 respectievelijk 3.8 $\mu\text{g/l}$), terwijl de AOX varieert: in Andijk-ruw bestaat het AOX voor circa 50% uit $X_7\text{OX}$ terwijl in Leiduin en Ouddorp dit slechts voor circa 15% is. Overigens moet opgemerkt worden dat voor Andijk en Ouddorp de AOX en XOX betrekking hebben op monsters van verschillende datum. Uit de bedrijfsgegevens van WMZ blijkt het AOX gehalte in het Haringvliet redelijk constant te zijn, voor Andijk waren geen gegevens beschikbaar. Voor de ruwe waters niet afkomstig uit de Rijn wordt globaal voldaan aan de relatie: $X_7\text{OX} = 0.1 \text{ AOX}$. Het grotere aandeel van $X_7\text{OX}$ in het AOX gehalte voor de Rijn duidt op de aanwezigheid van neutraal lipofiel organohalogeën. Voorts lijkt de verhouding $X_7\text{OX}:\text{AOX}$ voor monsterpunten na koolfiltratie groter te zijn dan voor de overige monsterpunten in de zuivering, zoals Tabel 7 laat zien. Het is ook volgens verwachting dat AOX na koolfiltratie sterk afneemt. Dat echter XOX minder sterk zou afnemen kenmerkt de verschillende typen interactie bij adsorptie aan actieve kool en aan XAD hars. Op basis van het grotere isolatierendement bij de AOX bepaling ten opzichte van de XOX bepaling, zou echter juist het tegenovergestelde verwacht worden. Overigens dienen de verhoudingsgetallen met de nodige voorzichtigheid gehanteerd te worden, daar de meetpunten "na kool" niet alleen

door koolfiltratie, maar ook door andere processen zijn voorafgegaan, waaronder chloring bij Enschede-rein en Kralingen-rein. De patronen van de AOX gehalten in de zuivering komen sterk overeen met hetgeen in de eerste fase van het onderzoek is bepaald, en zijn geheel volgens verwachting ten aanzien van het effect van de zuivering op AOX en X_7OX . Met name illustreert Figuur 15 de sterk reinigende werking van duininfiltratie voor de verwijdering van antropogeen organohalogeen (gekenmerkt door X_7OX) in Leiduin, Scheveningen en Ouddorp.

5.4 Organozwavel en organostikstof verbindingen (XOS en XON)

5.4.1 Analyseresultaten

De resultaten van de OS en ON bepaling in de XAD isolaten van beide pH's zijn weergegeven in de histogrammen van Figuur 17a en 17b respectievelijk Figuur 18a en 18b. De verbindingen die met deze methode bepaald worden zijn lipofiel of zwak hydrofiel van aard, neutraal (X_7OS en X_7ON) of zwak zuur (X_2OS en X_2ON), en zij kunnen zowel van natuurlijke als antropogene oorsprong zijn. De gehalten zoals weergegeven in de figuren en in Bijlage B zijn niet gecorrigeerd voor de blanco. Blanco waarden van vier van de gebruikte XAD batches varieerden van 0.2 tot 0.6 $\mu\text{gN/l}$ voor de isolatie bij pH=7 en van 5.0 tot 8.5 $\mu\text{gN/l}$ voor pH=2 voor XON. Voor XOS bedroegen de gemiddelde blanco waarden voor twee XAD batches respectievelijk 0.3 $\mu\text{gS/l}$ voor de neutrale fractie en 0.4 $\mu\text{gS/l}$ voor de zure fractie.

5.4.2 Relatie XOS, XON en DOC

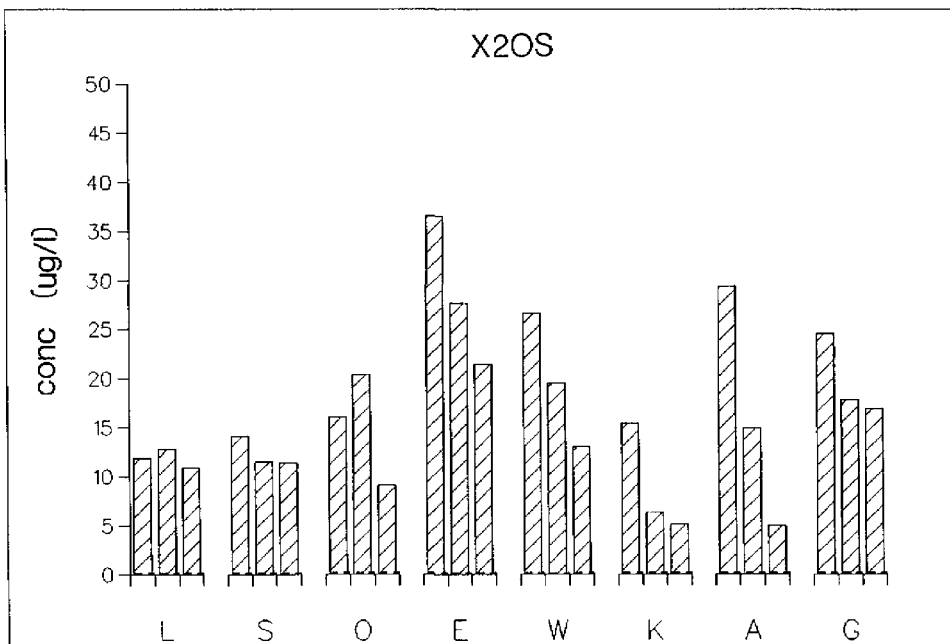
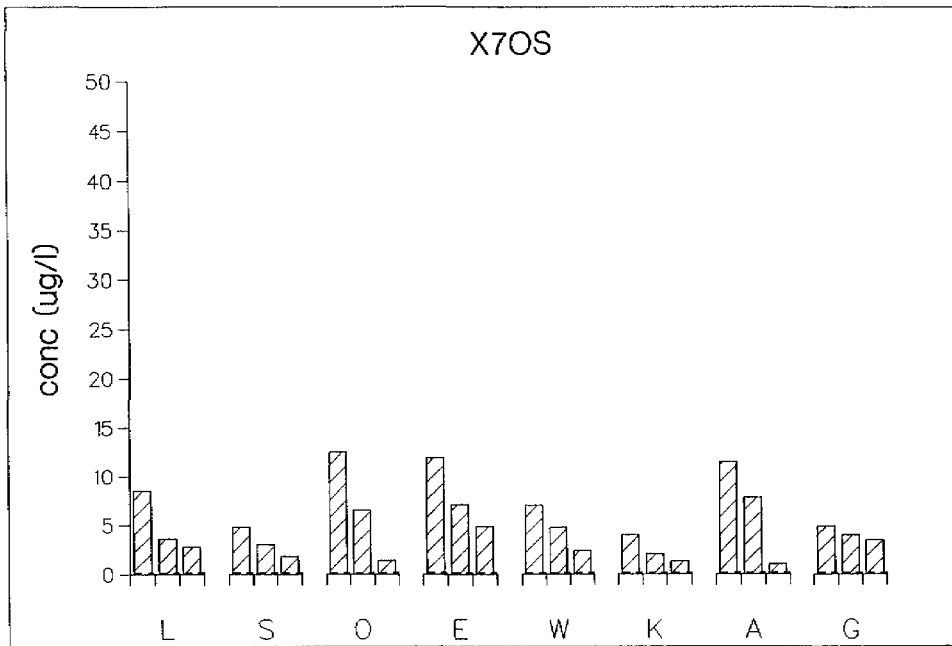
De gehalten aan met XAD isoleerbaar organozwavel en organostikstof zoals weergegeven in de Figuren 17 en 18 tonen dat in alle monsters de gehalten XOS en XON in de zure fractie 1 tot 5 maal groter zijn dan in de neutrale fractie. Voor de Rijnwater verwerkende bedrijven geldt evenwel een significante afwijking voor het ruwe water, zeker voor Leiduin en Ouddorp. Hier zijn de gehalten in beide fracties van eenzelfde grootte, hetgeen wederom duidt op een relatieve grote

aanwezigheid van neutraal lipofiel materiaal, in dit geval organozwavel en organostikstof. Uit de figuren blijkt eveneens dat de bij pH=7 geïsoleerde verbindingen beter in de zuivering verwijderd worden dan die bij pH=2, en dat in algemene zin organozwavel zich beter laat verwijderen dan organostikstof. In Tabel 8 zijn de verhoudingen gegeven van de gehalten in het ruwe en reine water voor DOC, X₇OS, X₂OS, X₇ON en X₂ON van de 8 lokaties, waarbij voor de XO bepalingen nu wel is gecorrigeerd voor de blanco. X₇OS wordt bij de meeste bedrijven verminderd met een factor 2 tot 3 en X₇ON met een factor 1.5 tot 2.5. Opmerkelijk in dit verband zijn de

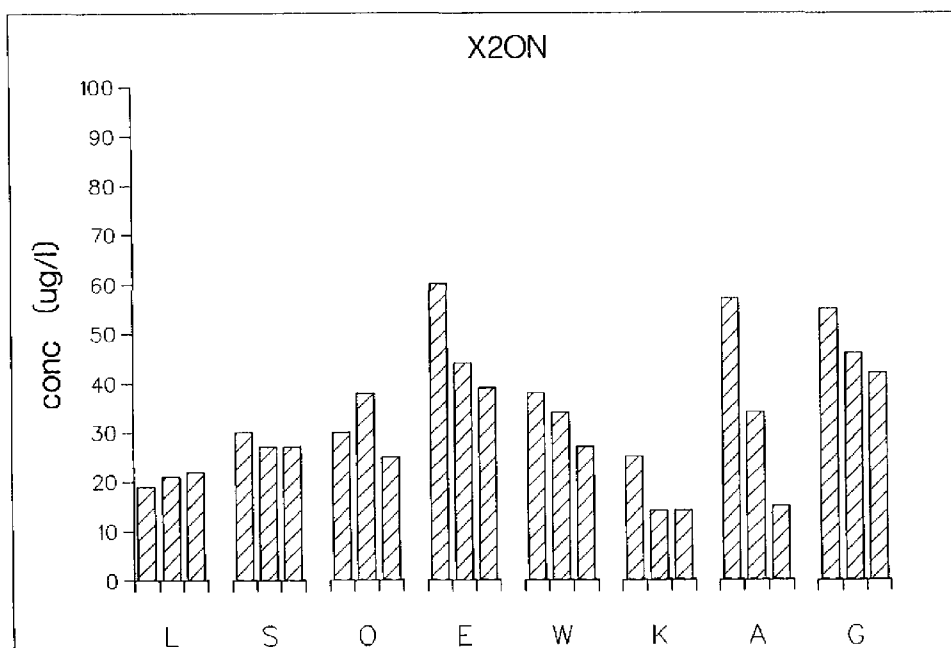
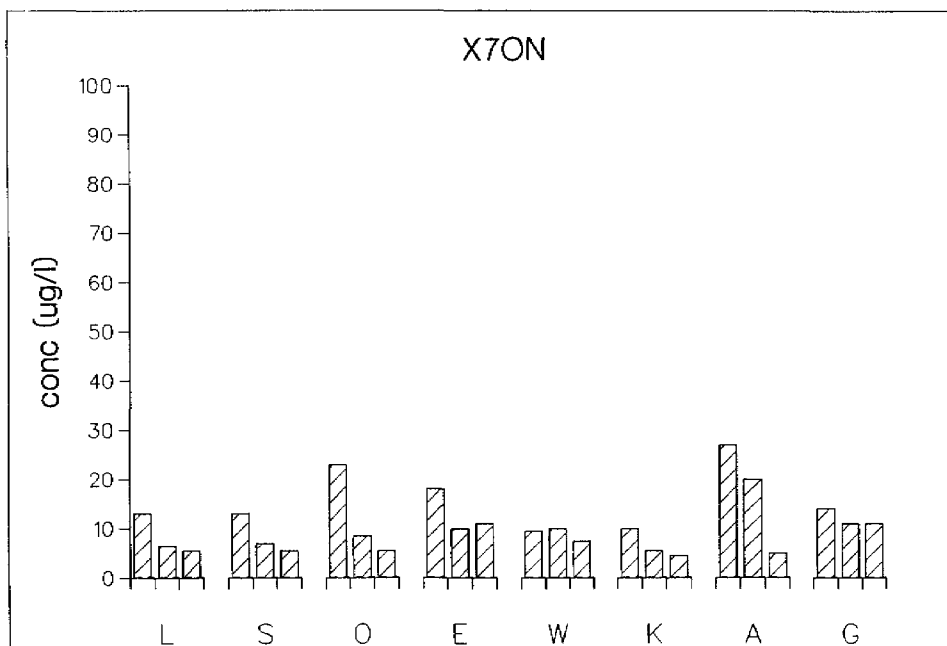
Tabel 8 Verhouding ruw:rein van DOC, XOS en XON

produktiebedrijf	verhoudingsgetal ruw:rein				
	DOC	X ₇ OS	X ₂ OS	X ₇ ON	X ₂ ON
Leiduin	1.1	3.0	1.1	2.4	0.8
Scheveningen	1.1	2.7	1.3	2.4	1.1
Ouddorp	0.9	9.3	1.8	4.2	1.3
Enschede	1.9	2.5	1.8	1.6	1.6
Weesperkarspel	2.3	2.9	2.1	1.3	1.5
Kralingen	1.9	3.1	2.9	2.2	2.4
Andijk	3.8	12	5.8	5.4	5.7
Groningen	2.2	1.4	1.5	1.3	1.4

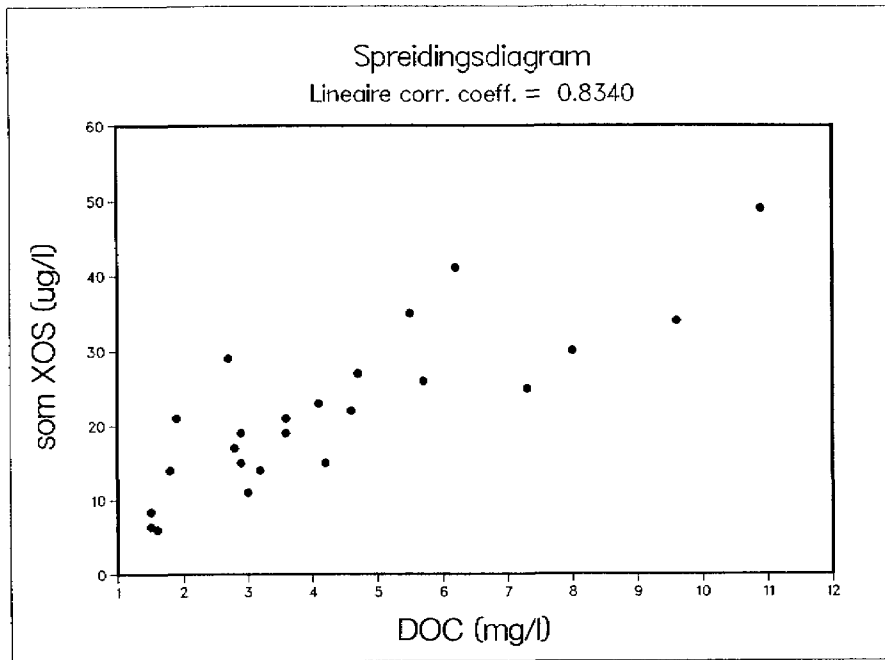
bijzonder hoge factoren die bij Ouddorp worden bepaald en waarvoor de zuivering geen directe verklaring biedt. De hoge waarden bij Andijk worden verklaard door het efficiënte gebruik van koolfiltratie. De verwijdering van het zure organozwavel en organostikstof verloopt gelijkmatig met de vermindering van DOC. Met name het effect van de koolfiltratie bij Andijk is voor de zure verbindingen goed zichtbaar. De vermindering van OS en ON bij Kralingen komt voor rekening van de ozonisatiestap, waarna het koolfilter het resterende OS en ON vrijwel niet meer wegneemt. Opmerkelijk is dat de ozonisatie in Weesperkarspel het aanwezige XON maar voor een zeer gering gedeelte verwijderd terwijl het effect op XOS van een vergelijkbare grootte is als de ozonisatie bij Kralingen. Het in de neutrale fractie aanwezige ON en OS wordt bij duinfiltratie voor circa 50% weggenomen (Leiduin, Scheveningen en Ouddorp), terwijl



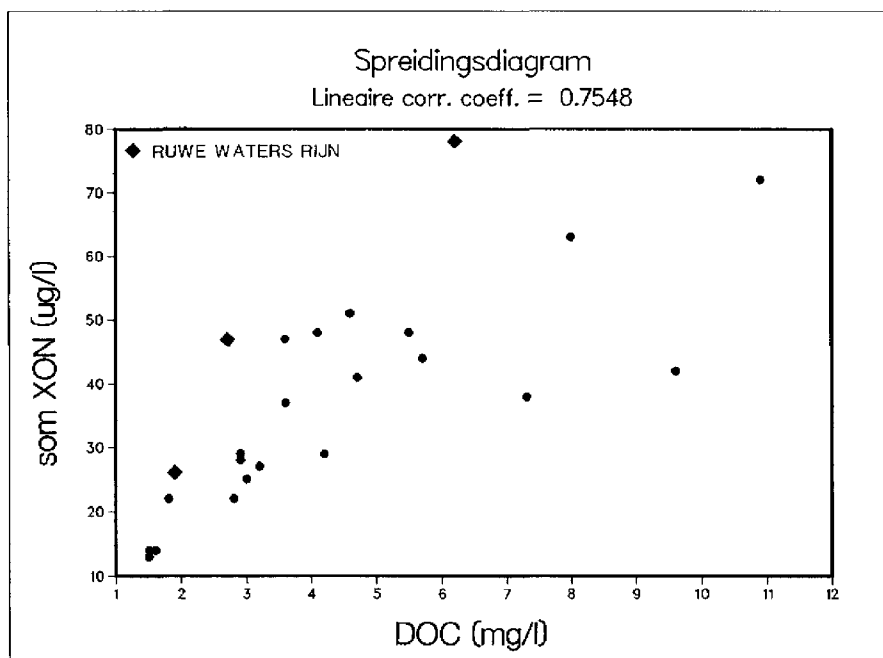
Figuur 17 XOS gehalten
a. XAD isolatie bij pH=7; b. XAD isolatie bij pH=2



Figuur 18 XON gehalten
a. XAD isolatie bij pH=7; b. XAD isolatie bij pH=2



Figuur 19 Spreidingsdiagram DOC en XOS, gesommeerd voor beide pH's



Figuur 20 Spreidingsdiagram DOC en XON, gesommeerd voor beide pH's

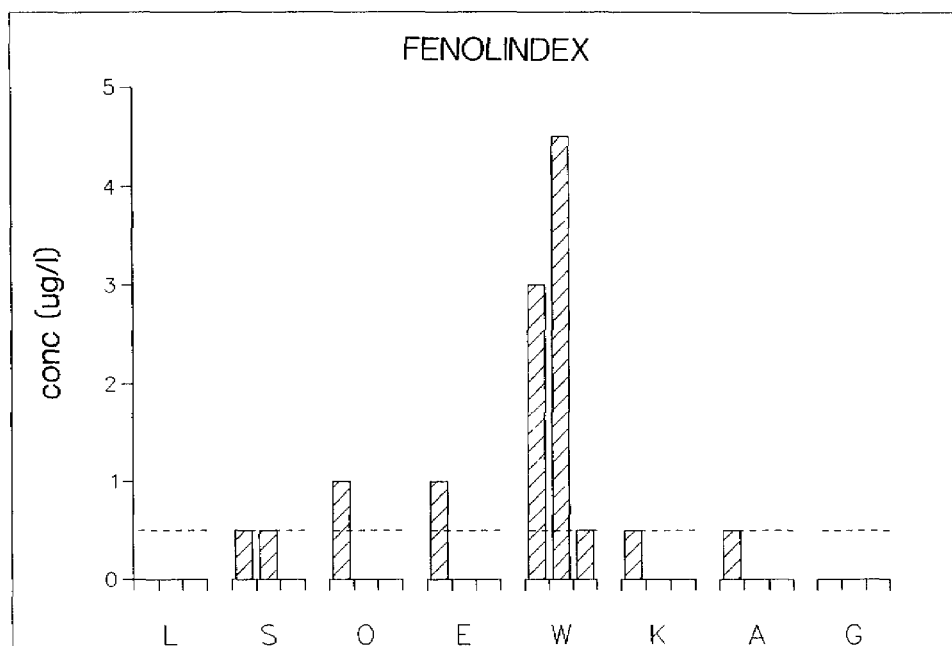
het gehalte van het zure ON en OS bij infiltratie vrijwel onveranderd blijft. De betrekkelijk geringe verlaging van organozwavel en organostikstof bij Groningen wordt verklaard doordat ten tijde van monsterneming slechts circa 40% van de produktie over het koolfilter werd geleid, en de overige 60% uitsluitend over een snelfilter. Ook de koolfiltratie in Enschede heeft slechts een gering effect op het na de infiltratie resterende XON gehalte.

Het organostikstof kan zowel van natuurlijke als antropogene oorsprong zijn, terwijl het organozwavel voornamelijk van natuurlijke oorsprong is. Beide elementen komen gebonden voor in de structuren van humus- en fulvinezuren, welke de in Tabel 9 gegeven bruto samenstelling hebben (Maters, 1976).

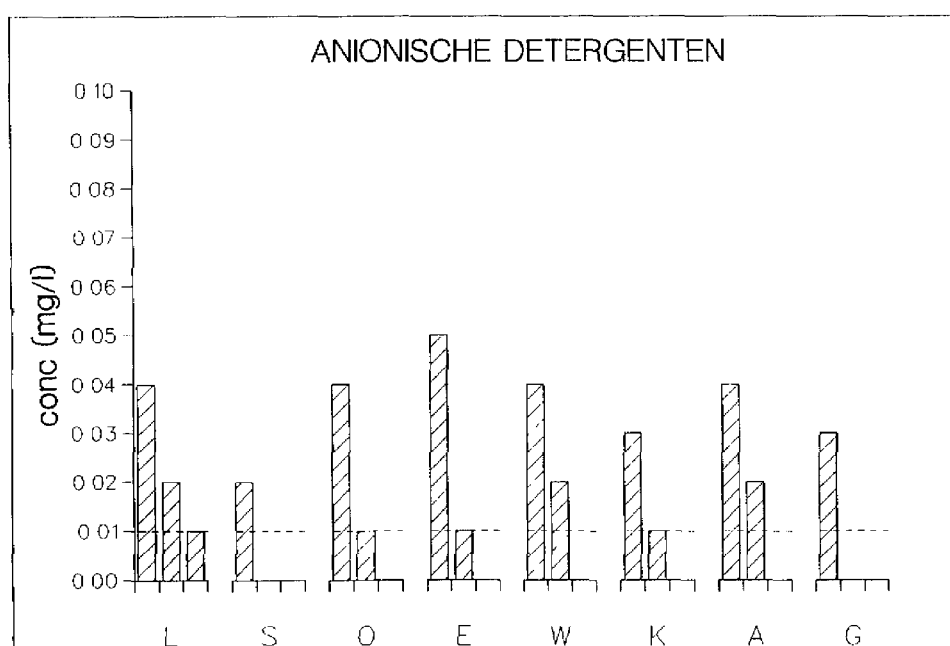
Tabel 9 Bruto samenstelling humus- en fulvinezuren (Maters, 1976)

element	% droog en asvrij gewicht	
	Humuszuur	Fulvinezuur
C	50-60	40-50
H	4- 6	4- 6
N	2- 6	1- 3
S	0- 2	0- 2
O	30-35	44-50

Sommatie van de bij beide pH's geïsoleerde hoeveelheid XOS toont dat het XOS gehalte 0.3 tot 1% van het overeenkomende DOC gehalte is. Uitgaande van een XAD isolatierendement van circa 50% komt dit aandeel van 0.6-2% goed overeen met de getalwaarde uit Tabel 10 van 0-4% ten opzichte van koolstof (C). Eenzelfde beschouwing van de gesommeerde XON gehalten toont een aandeel van 0.4-2% XON in het DOC, en bij wederom een isolatierendement van 50% betekent dit 0.8-4% ON ten opzichte van het organisch koolstof, welke verhouding volgens de tabel een waarde van 2-12% heeft. Een en ander betekent dat in principe het bepaalde organozwavel en organostikstof te verklaren is uit de natuurlijke aanwezigheid van humuszuren en fulvinezuren. De correlaties tussen DOC en XOS (beide pH's gesommeerd) en tussen DOC en XON (pH7+pH2) zijn weergegeven door de



Figuur 21 Fenolindex



Figuur 22 Gehalten anionische detergenten

Figuren 19 en 20. DOC en XOS correleren zeer significant (correlatie coëfficiënt 0.83) wat in overeenstemming is met de natuurlijke herkomst van het organozwavel. De correlatie tussen DOC en XON is enigszins slechter: $cc = 0.75$. Wat hierbij opvalt is de relatief grote bijdrage van XON voor de ruwe waters van Andijk, Ouddorp en Leiduin (Rijn) waarvoor geldt $XON = 0.02 \text{ DOC}$, en de veel geringere bijdrage voor Weesperkarspel-ruw: $XON = 0.004 \text{ DOC}$. Voor deze laatste zal, gezien de aard van de grondstof, het XON van natuurlijke oorsprong zijn, terwijl voor de Rijn, naast de natuurlijke bronnen voor XON, ook een aanzienlijke niet-natuurlijke bijdrage te verwachten is en hiermee bevestigd wordt. Ook in algemene zin is de slechtere correlatie voor XON en DOC in vergelijking met XOS en DOC een indicatie voor de aanwezigheid van additionele niet-natuurlijke bronnen voor XON.

5.5 Fenolindex

De fenolindex bepaling is een groepsparameter bepaling voor fenolen, waarbij de gevoeligheid van de methode voor de individuele fenolen erg verschillend is (Noordsij, 1988). Ook worden met deze methode een aantal para-gesubstitueerde fenolen in het geheel niet meebepaald. Dit betekent dat verschillen in de gemeten waarden weinig zeggen over verschillen in de gehalten van de individuele fenolen. Bovendien reageert deze bepaling ook op de aanwezigheid van humus.

De resultaten zijn weergegeven in Figuur 21. Een opvallend hoge waarde wordt gemeten in Weesperkarspel, wat in verband kan worden gebracht met de veenachtige samenstelling van de bodem. Door de zuivering wordt het gehalte teruggebracht tot $0.5 \mu\text{g/l}$. Ook voor de andere bedrijven wordt de wettelijke drinkwaternorm van $0.5 \mu\text{g/l}$ niet overschreden.

5.6 Anionische detergenten

Anionische detergenten zijn een veelvuldig in oppervlaktewater voorkomende groep van verontreinigingen. In alle 8 onderzochte ruwe waters zijn zij aanwezig, en wel in concentraties tussen 20 en 50

$\mu\text{g/l}$ (zie Figuur 22). Zij blijken evenwel door de zuiveringsprocessen goed te verwijderen te zijn, met als gevolg dat zij in het reine water nergens voorkomen in gehalten groter dan $10 \mu\text{g/l}$. Daarmee blijven de concentraties in het drinkwater ruim beneden de wettelijke norm van maximaal $200 \mu\text{g/l}$.

Het effect van de aanwezigheid van detergenten in het water op de zuivering voor andere stoffen is onduidelijk. Er moet evenwel rekening mee worden gehouden dat door de aard van deze verbindingen zij in staat moeten worden geacht, lipofiele, niet mobiele componenten te binden, en zo de mobiliteit ervan te vergroten. Hierdoor zullen deze componenten minder door de zuivering vertraagd worden dan op grond van hun oorspronkelijke structuur te verwachten zou zijn.

6 RESULTATEN EN DISKUSSIE C. STOFSPECIFIEKE BEPALINGEN

6.1 Vluchtige verbindingen

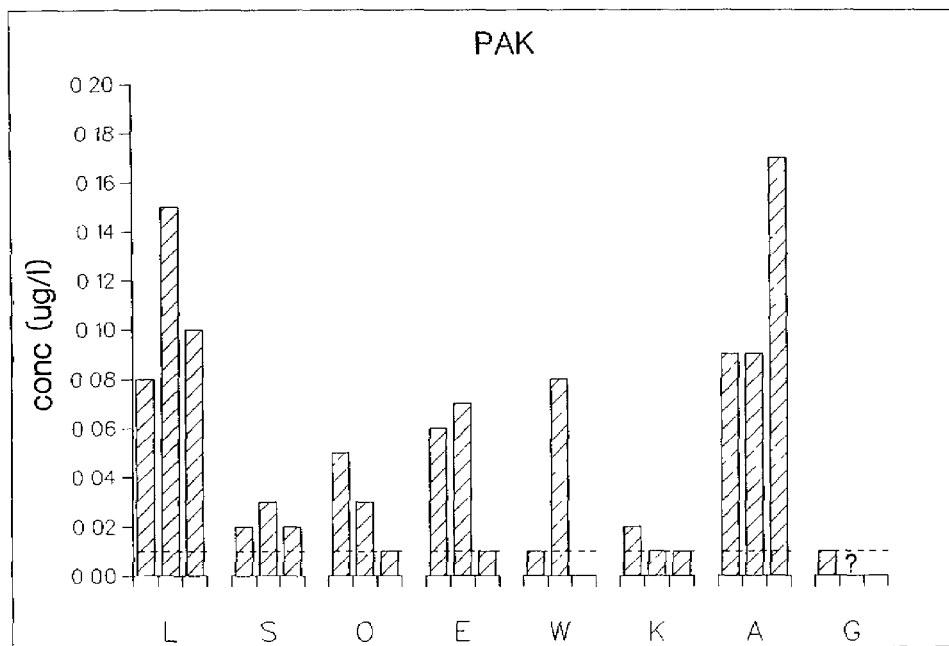
Vluchtige aromaten (benzeen, toluen , xylenen en ethylbenzeen) welke met de gasstrip-GC/MS methode bepaald kunnen worden, worden alleen in het ruwe water van Groningen teruggevonden in gehalten tussen 0.1 en 0.4 $\mu\text{g/l}$ en tevens in het ruwe water van Kralingen in een gehalte overeenkomend met de bepalingsgrens (0.1 $\mu\text{g/l}$). Ook bij het oriënterend onderzoek werden in de Drentsche Aa betrekkelijk hoge concentraties vluchtige aromaten bepaald (0.2 tot 1 $\mu\text{g/l}$). Andere vluchtige verbindingen die aangetroffen zijn, behalve de trihalomethanen die in het eerste deelonderzoek reeds geanalyseerd werden, zijn: 1,2-dichloorethaan (0.2 $\mu\text{g/l}$ in Enschede-ruw) en dichlooracetonitril (0.1 $\mu\text{g/l}$ in Andijk-half).

6.2 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK)

De monsters zijn onderzocht op de aanwezigheid van de volgende polycyclische aromatische koolwaterstoffen: fenantreen, antraceen, fluorantheen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, dibenzo(a,h)antraceen, benzo(ghi)perileen en indeno(1,2,3-cd)pyreen. De in Figuur 23 weergegeven gehalten aan PAK zijn de gesommeerde waarden voor alle geanalyseerde polycyclische aromatische koolwaterstoffen met uitzondering van fenantreen en fluorantheen, daar deze in de voorbereiding bij de analyse geïntroduceerd werden en daardoor een zeer hoge blankowaarde te zien gaven. De waarden voor de overige PAK zijn wel betrouwbaar, zoals ook blijkt uit de resultaten voor het uitvoerende laboratorium bij het KIWA ringonderzoek VIO 88.15. Het monster Groningen-half werd niet geanalyseerd.

De gevonden gehalten komen uitsluitend voor rekening van pyreen bij de productiebedrijven Scheveningen, Weesperkarspel, Kralingen en Groningen, voor rekening van pyreen en antraceen bij Leiduin, Enschede en Andijk (verhouding pyreen:antraceen bedraagt in alle monsters circa 2:1) en voor rekening van pyreen en benzo(b)fluorantheen bij Ouddorp. De laatste is de enige voorkomende in de reeks

"6 van Borneff", en is alleen aangetroffen in Ouddorp-ruw in een gehalte van $0.02 \mu\text{g/l}$. Gezien het ontbreken van andere PAK in dit monster en het zeer lage gehalte, kan het hier mogelijk ook een andere, niet tot de PAK behorende, verbinding betreffen. Voor de onderzochte polycyclische aromatische koolwaterstoffen wordt nergens in het reine water de drinkwaternorm van $0.2 \mu\text{g/l}$ overschreden. Wel dient hierbij opgemerkt te worden dat de beide niet meebepaalde PAK doorgaans in de hoogste gehalten in het water aanwezig zijn.



Figuur 23 Gehalten polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Opmerkelijk is het plotselinge verschijnen van pyreen in het half-fabriekaat van Weesperkarspel ($0.08 \mu\text{g/l}$), terwijl in het ruwe water slechts een gehalte van $0.01 \mu\text{g/l}$ werd gemeten. Aangezien de zuivering hiervoor geen verklaring biedt, moet geconcludeerd worden dat het mogelijk ten gevolge van natte of droge depositie vanuit de atmosfeer in het bekken is geraakt, omdat de introductie vanuit het Amsterdam-Rijnkanaal vanwege de geringe bijmenging (0-10%) verwaarloosbaar is. Dit laatste verklaart ook het verhoogde gehalte na infiltratie in Leiduin (open winning). De verhoging in het reine

water ten opzichte van het halffabrikaat bij Andijk wordt mogelijk veroorzaakt door afgifte door het koolfilter. De gehalten in het voorbehandelde Maaswater van Scheveningen en Kralingen, alsmede de gehalten in de Drentsche Aa zijn naar verwachting gering, gezien de industriële herkomst van PAK. Voorts kan gesteld worden dat in Ouddorp en Enschede de PAK efficiënt worden verwijderd door de laatste zuiveringscombinatie van snelfilter en (langlopend) koolfilter.

6.3 Polychloorbifenylen (PCB)

In geen van de monsters werden PCB-gehalten aangetroffen groter dan de analysegrens van 0.1 $\mu\text{g/l}$.

6.4 EDTA/NTA

NTA wordt toegepast als fosfaatvervanger in wasmiddelen, terwijl EDTA vooral in industriële reinigingsmiddelen gebruikt wordt. Beide komen voor in gehalten tot circa 10 $\mu\text{g/l}$ in de onderzochte ruwe waters. Hierbij moet opgemerkt worden dat op het moment van de uitvoering van het onderzoek, het nog niet mogelijk was geweest de analysemethode voor EDTA en NTA op te nemen in een vergelijkend (ring)onderzoek. Op basis van de informatie door het uitvoerende laboratorium moeten de gevonden gehalten dan ook gezien worden als orde-grootte indicaties. In latere onderzoeken door de bedrijven zelf worden concentraties gemeten van 10-20 $\mu\text{g/l}$.

Vooralsnog levert het vóórkomen van EDTA en NTA in het oppervlakte-water en het gedrag in de zuivering, zoals bepaald in dit onderzoek, geen consistent beeld op en is aanvullend onderzoek nodig om hier meer inzicht in te verkrijgen.

Wat de betekenis van EDTA en NTA betreft zijn het complexvormers die in staat moeten worden geacht (zware) metalen uit waterbodems te binden en op deze manier de mobiliteit ervan te vergroten.

6.5 Bestrijdingsmiddelen

6.5.1 Organochloor bestrijdingsmiddelen (OCP's)

Van de onderzochte organochloor bestrijdingsmiddelen (ic. HCB, α -, β - en γ -HCH, aldrin, endrin, dieldrin, heptachloor, heptachloor-epoxide, α - en β -endosulfan, p,p'-DDE, p,p'-DDD en p,p'-DDT) wordt met name lindaan (γ -HCH) in enkele ruwe waters teruggevonden, te weten in Scheveningen, Ouddorp en Kralingen in gehalten van 0.01 $\mu\text{g/l}$. In Enschede worden behalve γ -HCH in het ruwe water (0.02 $\mu\text{g/l}$) ook α - en β -HCH in het ruwe water en in het halffabrikaat aangetroffen in gehalten tussen 0.01 en 0.03 $\mu\text{g/l}$.

Gezien de lage concentraties van deze stoffen in het ruwe water en het weinig mobiele karakter ervan, leveren de organochloor pesticiden geen grote bedreiging voor de drinkwaterkwaliteit.

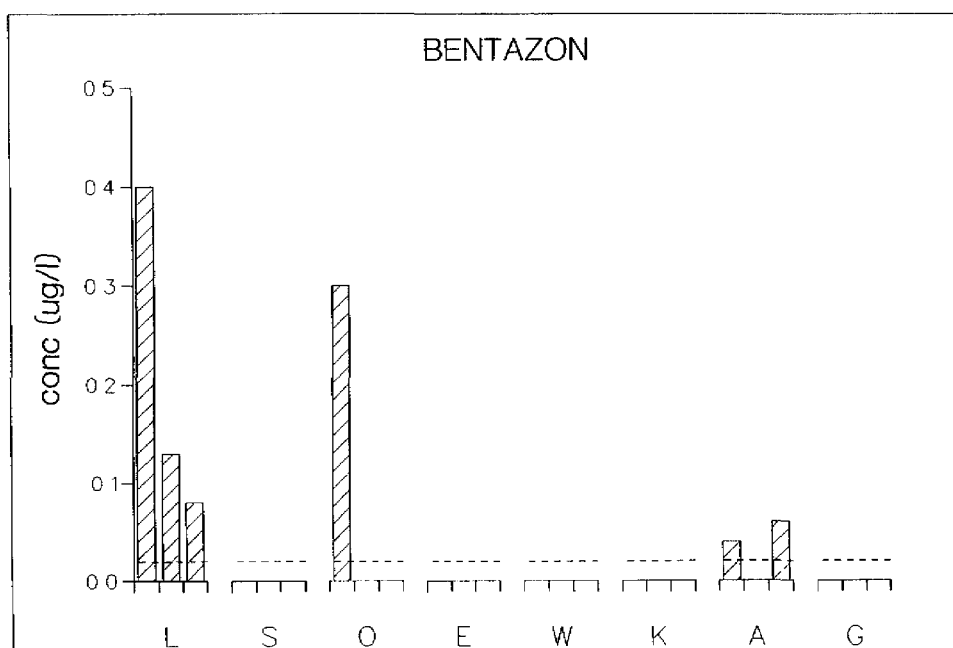
6.5.2 Vluchtige bestrijdingsmiddelen

De vluchtige grondontsmettingsmiddelen methylisothiocyanaat (het actieve metaboliet van metam-natrium) en 1,3-dichloorpropeen werden in geen van de monsters aangetroffen in gehalten groter dan 0.05 $\mu\text{g/l}$. Het gelijktijdig geanalyseerde dichloorpropaan (DCP) en trichloorpropaan, welke vaak als verontreiniging aanwezig zijn in dichloorpropeen, werden eveneens niet aangetroffen in dit deelonderzoek. Wel is bij het oriënterend onderzoek MITC aangetroffen in Katwijk (innamepunt De Pan, 0.3 $\mu\text{g/l}$) en DCP in het ruwe water van Castricum, Ouddorp, Groningen en Katwijk in gehalten $<0.1 \mu\text{g/l}$.

6.5.3 Bentazon

De analyseresultaten voor bentazon zijn weergegeven in de histogrammen van Figuur 24. Bentazon is aanwezig in de ruwe waters van de productiebedrijven Leiduin, Ouddorp en Andijk. De gehalten in Leiduin-ruw en Ouddorp-ruw zijn circa tweemaal hoger dan in dezelfde periode door de bedrijven zelf zijn gemeten. Overigens blijkt uit andere onderzoeken dat de gehalten bentazon in de tijd aan aanzienlijke schommelingen onderhevig kunnen zijn (Puijker en

Van Genderen, 1989; Hopman, 1989a), hetgeen ook bevestigd wordt door de gegevens van de betrokken bedrijven zelf. De aanwezigheid van bentazon in het halffabrikaat en het reine water van Leiduin wordt eveneens door de eigen metingen van GWA bevestigd, terwijl de aanwezigheid in het reine water van Andijk niet overeenstemt met de bedrijfsgegevens van PWN (in 1988 aangetroffen bij 1 van de 13 metingen). In Ouddorp-half wordt door WMZ doorgaans een gehalte van circa $0.06 \mu\text{g/l}$ gemeten.



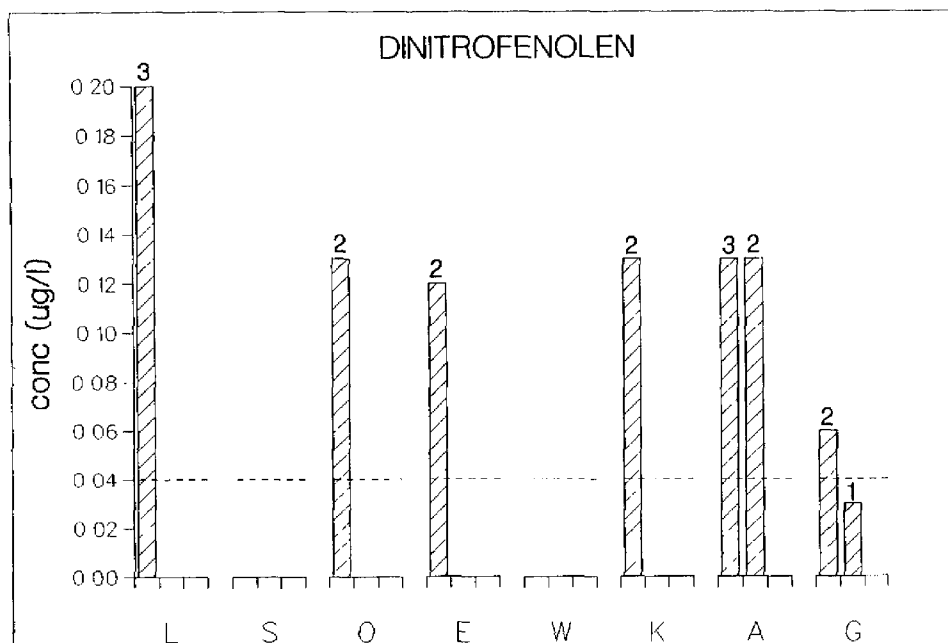
Figuur 24 Gehalten bentazon

Bentazon wordt door het produktiebedrijf BASF in Ludwigshafen (D) in de Rijn geloosd, hetgeen de belangrijkste emissie van bentazon is en niet het gebruik in de landbouw. Het is een tamelijk mobiel middel ($\log K_{ow} = 2.2$) wat ook blijkt uit het feit dat duininfiltratie maar ten dele in staat is het bentazon te verwijderen (Leiduin: van $0.2-0.4 \mu\text{g/l}$ vóór infiltratie naar $0.13 \mu\text{g/l}$ erna, en Ouddorp: van $0.15-0.3 \mu\text{g/l}$ naar $0-0.06 \mu\text{g/l}$). In aerob milieu bedraagt de halfwaarde-tijd 14-60 dagen (Hopman, 1989b), wat mogelijk de reden is dat het gehalte in Andijk-ruw slechts een fractie is van hetgeen in Leiduin-ruw en Ouddorp-ruw wordt bepaald.

Hoewel in dit onderzoek het aantal meetwaarden te beperkt is om uitspraken te doen over het effect van de zuivering, is elders gebleken dat het toepassen van ozonisatie of koolfiltratie een aanzienlijke reductie van het bentazon gehalte te zien geeft (Hopman, 1988).

6.5.4 Dinitrofenolen

In Figuur 25 zijn de gesommeerde gehalten weergegeven van 2,4-dinitrofenol, DNOC, dinoseb en dinoterb. Om een juiste interpretatie mogelijk te maken is tevens aangegeven het aantal dinitrofenolen waarop de gesommeerde gehalten betrekking hebben, waarbij de ingetekende analysegrens betrokken is op één enkele component. In Tabel 10 is een overzicht gegeven van het vóórkomen van de individuele dinitrofenolen in de onderzochte ruwe waters.



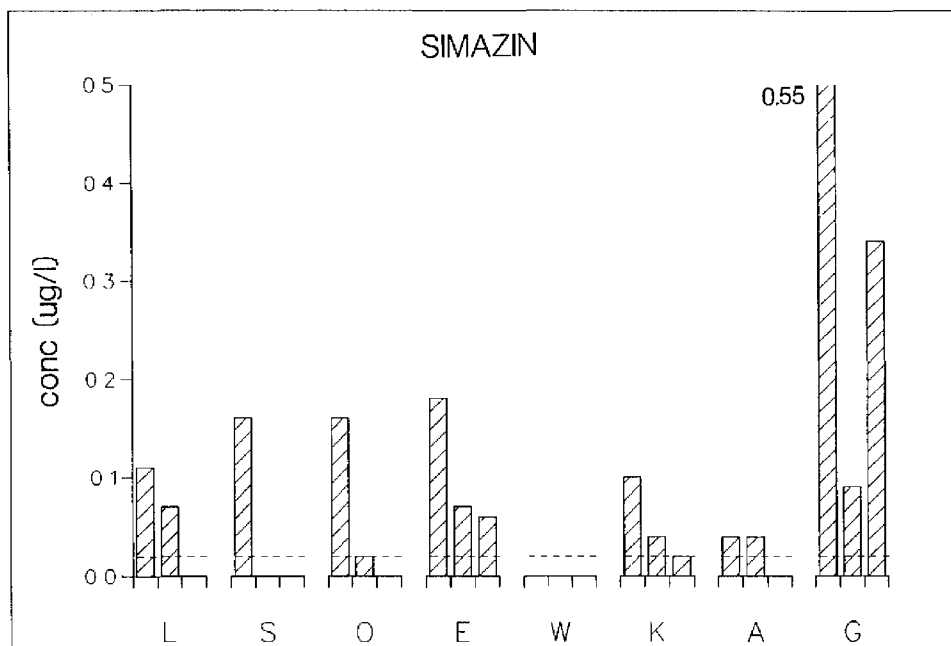
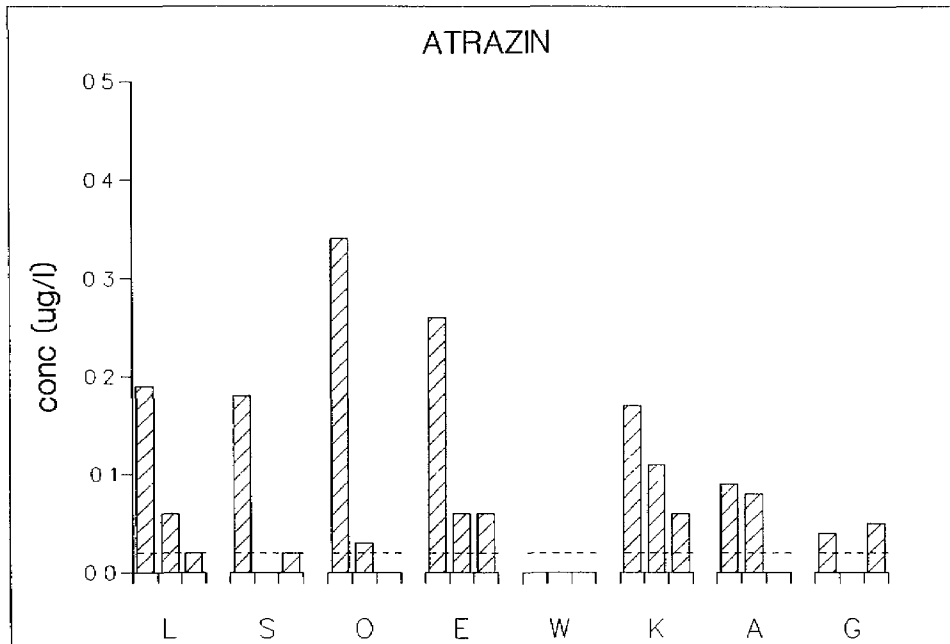
Figuur 25 Gesommeerde gehalten dinitrofenolen
Het vermelde cijfer geeft aan op hoeveel verbindingen de waarde betrekking heeft; de analysegrens geldt voor 2,4-dinitrofenol

Tabel 10 Voorkomen van individuele dinitrofenolen in het ruwe water ($\mu\text{g/l}$)

lokatie	2,4-dino	DNOC	dinoseb	dinoterb
Leiduin	0.05	<0.03	0.10	0.05
Scheveningen	<0.04	<0.03	<0.03	<0.03
Ouddorp	0.10	0.03	<0.03	<0.03
Enschede	0.07	0.05	<0.03	<0.03
Weesperkarspel	<0.04	<0.03	<0.03	<0.03
Kralingen	0.08	0.05	<0.03	<0.03
Andijk	0.06	0.04	0.03	<0.03
Groningen	<0.04	0.03	0.03	<0.03

De analyse is uitgevoerd met HPLC/UV waardoor bevestiging van de identiteit met massaspectrometrie niet mogelijk is. Voorts liggen de gehalten van de individuele dinitrofenolen op een nivo van 1 tot 3 maal de onderste analysegrens, waardoor de kwantificering een relatief grote spreiding kent.

De aanwezigheid van dinitrofenolen in het oppervlaktewater geeft een weinig constant beeld te zien, zowel wat betreft de aard van de verbindingen als de gemeten concentraties. Ook uit andere onderzoeken blijkt deze variatie (Puijker en Van Genderen, 1989; Hopman, 1989a). De weergegeven getalwaarden moeten dan ook gezien worden als een momentopname, waaruit blijkt dat deze vier onderzochte dinitrofenolen allen in het ruwe water kunnen voorkomen, en wel in gehalten tot circa $0.1 \mu\text{g/l}$. Bij het onderzoek naar de Rijn en Maas (Puijker en Van Genderen, 1989) zijn gehalten bepaald tot $0.2 \mu\text{g/l}$ in de Rijn (dinoseb tot $0.4 \mu\text{g/l}$), terwijl in de Maas de concentraties een factor 2 tot 4 lager waren. De systematisch lagere waarden in de ruwe waters zoals die in dit onderzoek zijn bepaald ten opzicht van de genoemde gehalten in Rijn en Maas worden mogelijk verklaard door het reinigende effect van de voorzuivering zoals toegepast bij de onttrekking van Rijn- en Maaswater. Uit het concentratieverloop van de dinitrofenolen in de zuivering is op te maken dat zij mogelijk ten gevolge van adsorptie dan wel afbraak effectief te verwijderen zijn. Zij worden in dit onderzoek nergens in het reine water aangetroffen en met uitzondering van Andijk en Groningen ook niet in het halffabriekwater.



Figur 26 Gehalten triazines
a. atrazin; b. simazin

6.5.5 Triazines

De monsters zijn onderzocht op de aanwezigheid van de volgende triazines en organofosfor bestrijdingsmiddelen: atrazin, simazin, propazin, cyanazin, desmetryn, terbutryn, terbutylazin, promethrin, metribuzin, ethopofos, ethylparathion en de metaboliëten: desisopropylatrazin en desethylatrazin. Van deze bestrijdingsmiddelen worden, met uitzondering van Weesperkarspel, op alle lokaties atrazin en simazin gevonden, terwijl in Leiduin-ruw bovendien een klein gehalte desmetryn gemeten is ($0.04 \mu\text{g/l}$). Voorts worden in enkele ruwe waters en halfprodukten de metaboliëten desethylatrazin (Leiduin-ruw, Kralingen-ruw en -half, Andijk-ruw) en desisopropylazin (Leiduin-ruw en -half) aangetroffen. De overige middelen zijn niet aangetoond.

Zowel de aanwezigheid als de gevonden concentraties van de aangetoonde triazines worden bevestigd in andere onderzoeken. Hierbij dient aangetekend te worden dat in Kralingen-rein doorgaans een gehalte wordt gevonden van <0.02 - $<0.05 \mu\text{g/l}$ in plaats van $0.06 \mu\text{g/l}$, terwijl in Leiduin-rein door GWA een gehalte van circa $0.1 \mu\text{g/l}$ wordt bepaald in plaats van $0.02 \mu\text{g/l}$, zoals in dit onderzoek. Ook het GC/MS onderzoek (zie Hoofdstuk 7) geeft eveneens een indicatie van concentraties groter dan $0.02 \mu\text{g/l}$.

In Figuur 26 zijn de gemeten gehalten aan atrazin en simazin weergegeven.

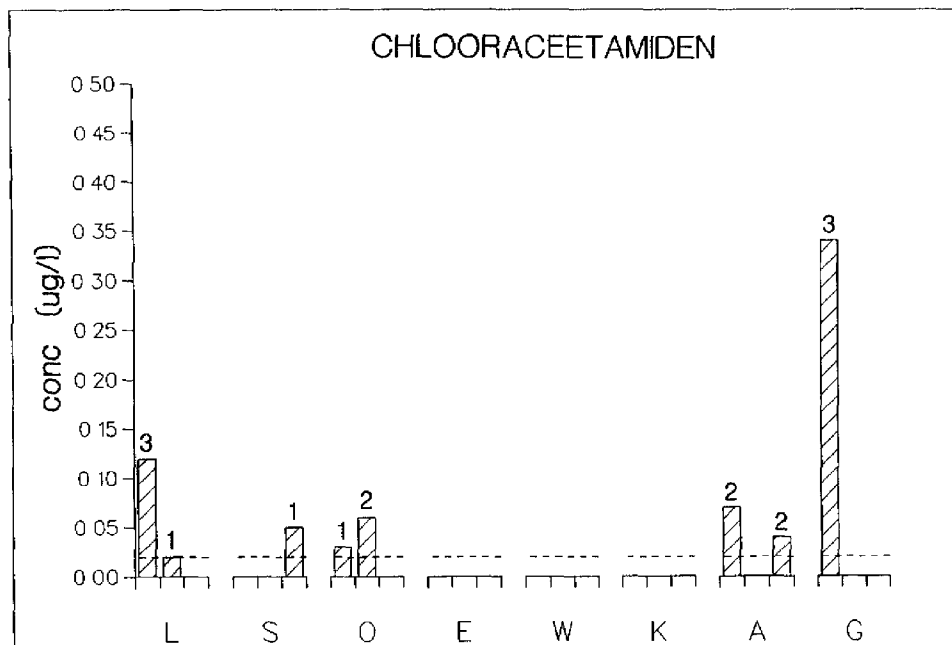
De gehalten aan atrazin en simazin in het oppervlaktewater zijn aan schommelingen onderhevig, hetgeen sterk samenhangt met het gebruik van deze middelen. Vooral de Maas kent voor atrazin en simazin een jaarlijkse piek in de zomermaanden, terwijl dit voor de Rijn weliswaar aanwezig, maar veel minder significant is (Puijker en Van Genderen, 1989). Het hoge gehalte aan simazin in de Drentsche Aa kon direct herleid worden tot het gebruik ervan stroomopwaarts in de periode voorafgaande aan de monsterneming.

In de toegepaste zuiveringen worden de triazines goeddeels verwijderd, waarbij atrazin en simazin zich nagenoeg op dezelfde wijze gedragen. Met name (duin)infiltratie toont een duidelijk effect (Leiduin, Scheveningen, Ouddorp en Enschede). Ook koolfiltratie levert een aanzienlijke reductie van de triazines, zoals duidelijk

te zien is in Andijk en Groningen, waar simazin door koolfiltratie voor 85% wordt verwijderd. In Kralingen lijkt de koolfiltratie minder efficiënt, waarbij echter opgemerkt moet worden dat DWL zelf doorgaans gehalten meet van <0.02 - $<0.05 \mu\text{g/l}$ in plaats van 0.06. Weinig effect op de triazines lijken te hebben coagulatie in combinatie met snelfiltratie (Andijk ruw→half, Kralingen ruw→half, Enschede half→rein) en ozonisatie (Kralingen ruw→half). Het effect van langzame zandfiltratie is uit de gegevens van dit onderzoek niet op te maken.

6.5.6 Chlooraceetamiden

De gesommeerde gehalten van de onderzochte chlooraceetamiden alachloor, metolachloor en metazachloor zijn weergegeven in Figuur 27. Ook hier is ten behoeve van een juiste interpretatie aangegeven het aantal verbindingen waarop de gesommeerde gehalten betrekking hebben.



Figuur 27 Gesommeerde gehalten chlooraceetamiden
Het vermelde cijfer geeft aan op hoeveel verbindingen de waarde betrekking heeft.

Alle drie de componenten worden in de monsters aangetroffen, en wel in gehalten tussen 1 en 3 maal de onderste analysegrens, behalve in de Drentsche Aa (Groningen-ruw), waar hogere concentraties worden gevonden. Gezien de complexiteit van het GC/ECD chromatogram en de geringe gehalten is de kwantificering minder betrouwbaar. In andere onderzoeken is de identiteit van deze verbindingen in diverse watermonsters herhaalde malen vastgesteld met behulp van massaspectrometrie.

Tabel 11 Aanwezigheid van de chlooraceetamiden alachloor, metolachloor en metazachloor in het ruwe water ($\mu\text{g}/\text{l}$)

lokatie	alachloor	metolachloor	metazachloor
Leiduin	0.03	0.03	0.06
Ouddorp	<0.02	<0.02	0.03
Andijk	<0.02	0.02	0.05
Groningen	0.11	0.08	0.15

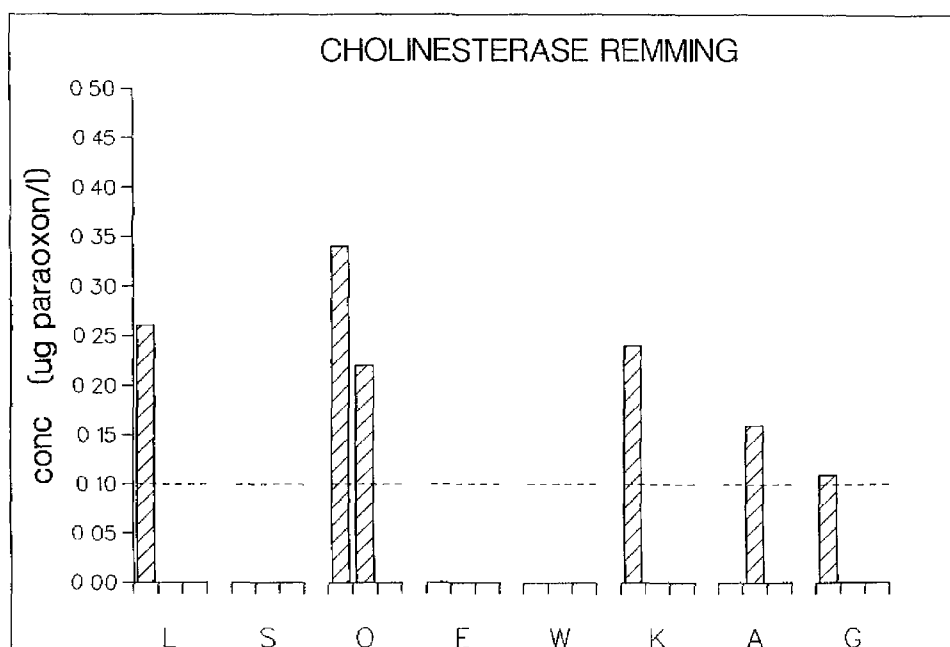
Er kan gesteld worden dat deze groep van bestrijdingsmiddelen op het moment van bemonstering bij de onderzochte produktiebedrijven geen wezenlijk aandeel heeft in de BM-problematiek, met uitzondering van Groningen, waar alachloor, metolachloor en metazachloor in significante hoeveelheden zijn aangetroffen in het water van de Drentsche Aa. Ander onderzoek toont aan dat de gehalten in Maas en Rijn over het algemeen weliswaar laag zijn (gemiddeld lager dan $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$), maar dat incidenteel aanzienlijk hogere concentraties worden gemeten (tot $0.6 \mu\text{g}/\text{l}$ metolachloor in de Maas) (Puijker en Van Genderen, 1989). Voor de lokaties waar deze componenten in het ruwe water zijn aangetroffen, is in Tabel 11 een onderverdeling gemaakt naar de individuele stoffen.

Gezien het beperkt aantal waarnemingen zijn geen conclusies te trekken over het gedrag van deze stoffen in de zuivering.

6.5.7 Cholinesterase remmende werking

De resultaten voor de cholinesterase remmende werking zijn weer-gegeven in Figuur 28 en uitgedrukt als μg paraoxon/l. De gevonden waarden stemmen goed overeen met de beschikbare eigen resultaten van de bedrijven, met uitzondering van Scheveningen-ruw, waar met twee weken verschil in de monsternemingen een gehalte van $0.31 \mu\text{g}/\text{l}$ werd bepaald ten opzichte een niet aantoonbare remming in dit onderzoek. Dit verschil kan verklaard worden uit de sterk wisselende cholinesterase remming van het ruwe water, zoals dit door DWL Den Haag is vastgesteld.

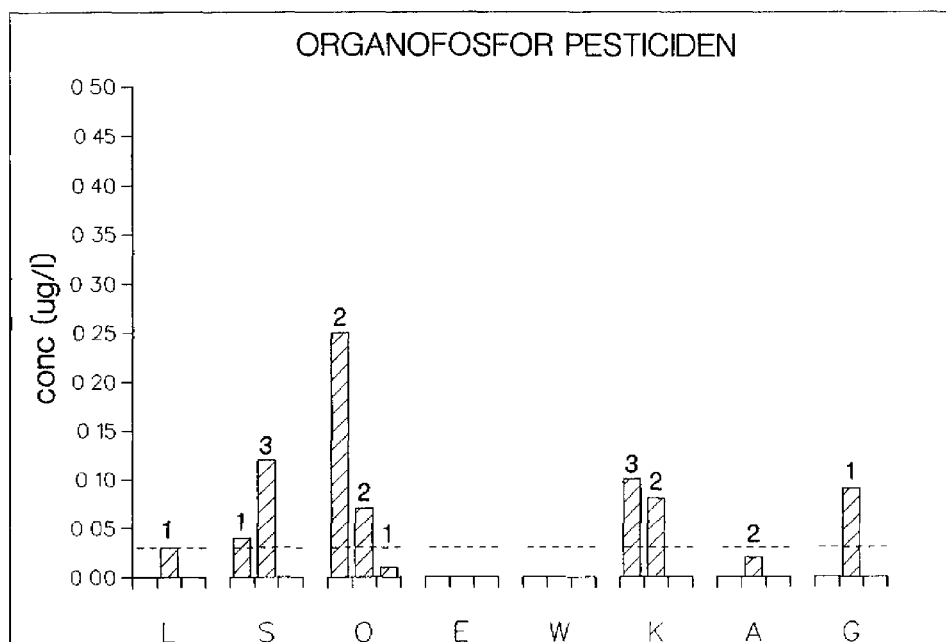
De cholinesterase remmende werking kan onder andere in verband worden gebracht met de aanwezigheid van organofosfor bestrijdings-middelen. Een nadere beschouwing volgt in paragraaf 6.5.8.



Figuur 28 Cholinesterase remmende werking, uitgedrukt als μg paraoxon/l

6.5.8 Organofosfor bestrijdingsmiddelen

In de analysemethode van het uitvoerende laboratorium worden de volgende organofosfor bestrijdingsmiddelen bepaald: dichloorvos, diazinon, azinfos-methyl, dimethoaat, TEPP, trichloronaat, mevinfos, omethoaat, sulfotepp, fosfamidon, parathion-methyl, malathion, parathion-ethyl, chloorfenvinfos, methidathion, bromofos-ethyl, vamidothion, tetrachloorvinfos, pyrazofos en temefos. Alleen de eerste zes verbindingen worden in één of meerdere monsters aangetroffen, in gehalten tussen 0.01 en 0.06 $\mu\text{g}/\text{l}$, met uitzondering van Ouddorp-ruw (azinfos-methyl 0.23 $\mu\text{g}/\text{l}$), Scheveningen-half (dichloorvos 0.09 $\mu\text{g}/\text{l}$) en Groningen-half (dimethoaat 0.09 $\mu\text{g}/\text{l}$). Wat de waarde voor Scheveningen-half betreft meet DWL-Den Haag in haar eigen meetprogramma geen gehalten die de analysegrens van 0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$ overschrijden.



Figuur 29 Gesommeerde gehalten organofosfor bestrijdingsmiddelen. Het vermelde cijfer geeft aan op hoeveel verbindingen de waarde betrekking heeft; de analysegrens is een gemiddelde voor de onderzochte componenten.

In Figuur 29 zijn de gesommeerde gehalten van de organofosfor bestrijdingsmiddelen weergegeven, met daarbij aangegeven het aantal individuele verbindingen waarop zij betrekking hebben. In Tabel 12 is weergegeven in hoeveel monsters per lokatie elk van de middelen aanwezig was en het totaal gehalte van de metingen. TEPP en tri-chloronaat komen alleen voor in Andijk-half, beide in gehalten van $0.01 \mu\text{g/l}$, en lijken geen rol van betekenis te spelen. Dimethoat wordt in 6 monsters aangetroffen in gehalten kleiner dan $0.03 \mu\text{g/l}$ met uitzondering van Groningen-half ($0.09 \mu\text{g/l}$). Dichloorvos en diazinon worden alleen bepaald in monsters welke de Maas als grondstof hebben (Scheveningen en Kralingen). Het meest in het oog springend is het hoge gehalte azinfos-methyl in het ruwe water van Ouddorp. Mogelijk ligt hieraan het lokale gebruik van dit middel in de fruitteelt ten grondslag (Hopman, 1989b).

Organofosfor bestrijdingsmiddelen vinden vooral toepassing als insecticide en worden gebruikt wegens hun cholinesterase remmende eigenschappen. Vergelijking van de resultaten voor cholinesterase remming (Figuur 28) met die voor de P-pesticiden (Figuur 29) levert niet een direct verband. Uit onderzoek van GWA (De Groot, 1989) blijkt de grote variatie in respons van de verschillende P-pesticiden voor de bepaling van de cholinesterase remming. Wordt voor de relatieve gevoeligheid gecorrigeerd dan worden de getalwaarden verkregen zoals vermeld in de rechtse kolom van Tabel 12, waar voor het totale gehalte P-pesticiden de cholinesterase remming is uitgedrukt als $\mu\text{g paraoxon/l}$. Het blijkt dat van de onderzochte middelen alleen diazinon een significante bijdrage levert aan de cholinesterase remming, en in mindere mate azinfos-methyl. In de resultaten van de cholinesterase remming bepaling worden echter in Scheveningen en Kralingen niet die hoge waarden gevonden die op basis van de aanwezigheid van diazinon verwacht zouden worden. Anderzijds worden de hoge waarden voor de cholinesterase remming in Leiduin-ruw, Ouddorp-ruw en -half, Andijk-half en Groningen-ruw niet verklaard door de aanwezigheid van de onderzochte middelen. Hierbij moet opgemerkt worden dat de onderzochte middelen slechts een fractie vertegenwoordigen van de middelen met cholinesterase remmende werking (onder andere carbamaten en pyrethroiden)

In het reine water is nergens sprake van een meetbare cholinesterase remmende werking, noch worden gehalten aan fosfor pesticiden aangetroffen die de waarde van 0.03 $\mu\text{g}/\text{l}$ overschrijden.

Tabel 12 Waarnemingen organofosfor bestrijdingsmiddelen, het totaal gehalte en de daarvan afgeleide cholinesterase remming uitgedrukt als μg paraoxon/l

middel	aantal waarnemingen								totaal gehalte ($\mu\text{g}/\text{l}$)	chol. remm. ($\mu\text{g}/\text{l}$)
	L	S	O	E	W	K	A	G		
dichloorvos		1				2			0.18	0.0108
diazinon		2				2			0.11	3.3
azinfos-methyl		1	2						0.31	0.062
dimethoaat	1		3		1			1	0.19	0.0104
TEPP								1	0.01	?
trichloronaat								1	0.01	0.01

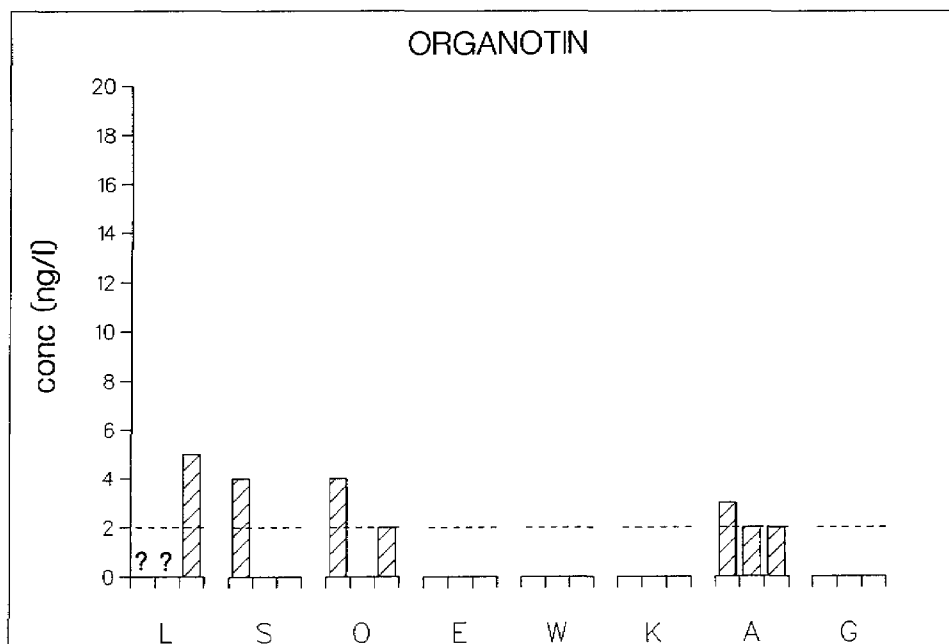
6.5.9 Carbendazim en thiabendazol

In geen van de monsters is één van deze fungiciden aangetroffen in gehalten groter dan 0.03 tot 0.07 $\mu\text{g}/\text{l}$, noch het metaboliet van carbendazim, 2-AB (2-aminobenzimidazol).

6.5.10 Organotin verbindingen

De gevonden gehalten aan organotin verbindingen (uitgedrukt in ng/l) zijn weergegeven in Figuur 30. De gehalten voor Leiduin-ruw en Leiduin-half zijn niet vermeld omdat hier een mogelijke verwisseling van de resultaten heeft plaatsgevonden (bepaalde concentraties: 14 en 6 ng/l). Voor deze parameter is geen vergelijkingsmateriaal aanwezig. Gezien de uitvoeringsvorm is er evenwel geen reden tot twijfel aan de gevonden gehalten.

De gevonden gehalten zijn dermate gering dat zij nergens een belangrijke rol lijken te spelen.



Figuur 30 Gehalten organotin verbindingen
De waarden voor Leiduin-ruw en Leiduin-half ontbreken

6.5.11 Chloorfenolen

In verband met analytische problemen bij een aantal monsters waardoor er onzekerheid bestaat over de identiteit van de individuele chloorfenolen, gelden de gevonden gehalten voor de productiebedrijven Enschede, Weesperkarspel en Groningen als maximale waarden. Het eigen onderzoek van DWL Den Haag geeft aan dat van de chloorfenolen alleen pentachloorfenol in het ruwe en reine water wordt teruggevonden in gehalten van maximaal 0.05 respectievelijk 0.04 $\mu\text{g/l}$. In elders uitgevoerd onderzoek naar de kwaliteit van Rijn en Maas water wordt in de onderhavige periode in de Rijn alleen 2,4,5-trichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol aangetroffen in gehalten tot maximaal 0.06, 0.03 respectievelijk 0.04 $\mu\text{g/l}$, en in de Maas 2,4,5-trichloorfenol en pentachloorfenol in gehalten tot maximaal 0.02 respectievelijk 0.03 $\mu\text{g/l}$ (RIWA, 1988).

In het GC/MS onderzoek van de XAD-isolaten (zie Hoofdstuk 7) worden evenmin chloorfenolen teruggevonden. Ook levert het gedrag van de individuele chloorfenolen in de zuivering geen consistent beeld op.

Gezien de aard van de bepaling (HPLC/UV, waardoor bevestiging met MS niet mogelijk is) en de afwijkende gehalten zoals gevonden door het uitvoerende laboratorium ten opzichte van die van de eigen bedrijfslaboratoria, bestaat er onzekerheid over de identiteit en de kwantificering van de vermelde chloorfenolen. Nader onderzoek is nodig om de vergelijkbaarheid van de verschillende bepalingmethoden te evalueren en om uitspraken te doen over het vóórkomen en gedrag van chloorfenolen bij de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater.

Ten aanzien van de ontbrekende waarden voor Leiduin-ruw en Leiduin-half geldt ook hier dat een mogelijke verwisseling van de resultaten heeft plaatsgevonden.

7 RESULTATEN EN DISKUSSIE D. GC/MS

7.1 Analyseresultaten

De organische verbindingen zijn geïsoleerd volgens de in Hoofdstuk 2 beschreven XAD-isolatie- en opwerkingsmethode. In Bijlage 3 zijn de GC-MS meetresultaten in de XAD-isolaten (pH=7 en pH=2) weergegeven, onderverdeeld in een aantal groepen van verbindingen met bijbehorende codering zoals die gebruikt is in de Figuren 31 tot en met 34:

Code	Groep van verbindingen
(H)	Halogeenverbindingen
(N)	Stikstofverbindingen
(S)	Zwavelverbindingen
(P)	Fosforverbindingen
(BM)	Bestrijdingsmiddelen
(Fn)	Fenolen
(AK)	Aldehyden en Ketonen
(T)	Terpeenachtigen
(CHO)	Diverse zuurstofverbindingen zoals ethers, esters en alcoholen
(A)	Aromaten
(Cz)	Carbonsuren ¹⁾
(NN)	Niet geïdentificeerde verbindingen.

1) De carbonsuren zijn als ethylesters weergegeven. Deze esters zijn gevormd tijdens de opwerking van de pH=2-XAD-isolaten bij het azeotropisch indampen in ethanol.

Het nummer dat voor de stofbenaming gegeven wordt is het spectrumnummer. Bij de MS-analyse is een scansnelheid gehanteerd van 1 massadecade per seconde bij een spectrumlengte van m/e 35 tot 400. De scanfrequentie is circa 1.1 seconde zodat de spectrumnummers ongeveer overeen komen met de GC-retentietijd/1.1. Enkele verbindingen komen in beide isolatiefracties voor. Door de verschillen in

de matrix van deze fracties treden kleine verschillen in de GC-retentietijden op, zoals blijkt uit de verschillende spectrumnummers van bijvoorbeeld joodcyclohexaan: 394 in het pH=7 isolaat, 402 in het pH=2 isolaat.

De in Bijlage 3 vermelde hoeveelheden zijn de piekintensiteiten, gesommeerd voor de acht onderzochte lokaties.

In Bijlage D van KIWA-mededeling 108, behorende bij dit onderzoek, zijn de meetresultaten per lokatie vermeld. De vermelde hoeveelheden zijn de piekintensiteiten per component, genormaliseerd op de intensiteit van de aan het isolaat toegevoegde standaardstof perdeuteroantraceen. De piekintensiteit hiervan is gesteld op 100 en komt overeen met een hoeveelheid van circa 100 nanogram van deze stof per liter water. Om enige indruk te hebben van de grootteorde van de concentraties van de aangetoonde verbindingen kan gesteld worden dat de vermelde piekintensiteiten gelezen kunnen worden als nanogrammen per liter water, waarbij evenwel geen rekening wordt gehouden met verschillen in meetgevoeligheid en verschillen in isolatierendement voor de diverse verbindingen. De getallenwaarden mogen daarom niet als absoluut kwantitatief gehanteerd worden. Om trends waar te kunnen nemen in de diverse stadia van de waterbehandeling, en om verschillende watertypes onderling te kunnen vergelijken is deze benadering evenwel zeer bruikbaar.

7.2 Kwantitatieve vergelijking en gedrag in de zuivering

In Bijlage 3 is een totaalbeeld gegeven van de in het onderzoek aangetoonde verbindingen in de drie stadia van de waterbehandeling: ruw, halfprodukt en rein. De genormaliseerde piekintensiteiten van de acht onderzochte lokaties zijn daarbij gesommeerd. Hierdoor wordt een indruk gegeven van het vóórkomen van de stoffen in de verschillende stadia van de drinkwaterproductie, en van de mate waarin de zuivering al dan niet functioneert. Sommige verbindingen in ruwwater verdwijnen tijdens de zuivering, andere blijken onverminderd of zelfs in hogere concentraties in het reine water voor te komen. Ook worden in het proces verbindingen toegevoegd, die niet in het ruwe maar wel in het reine water aangetroffen worden.

In een aantal van Bijlage 3 afgeleide tabellen zijn verschillende categorieën van verbindingen vermeld met elk een eigen voorkomenspatroon:

- Categorie I: Verbindingen die in ruwwater voorkomen, maar niet in het halfprodukt en reinwater (Bijlage 4).
- Categorie II: Verbindingen die in ruwwater en het halfprodukt voorkomen, maar niet in reinwater (Bijlage 5).
- Categorie III: Verbindingen die in ruwwater voorkomen, en verminderd (minder dan 50%) in reinwater (Bijlage 6).
- Categorie IV: Verbindingen die in ruw en reinwater in een zelfde grootte-orde voorkomen (of zelfs in een hogere concentratie in reinwater) (Bijlage 7).
- Categorie V: Verbindingen die alleen in het halfprodukt voorkomen (Bijlage 8).
- Categorie VI: Verbindingen die niet in ruwwater, maar wel in het halfprodukt en reinwater voorkomen (Bijlage 9).
- Categorie VII: Verbindingen die alleen in reinwater voorkomen (Bijlage 10).

In Tabel 13 zijn de gesommeerde piekintensiteiten (= "totale hoeveelheden") vermeld van de geïdentificeerde of chemisch gekarakteriseerde verbindingen en van de geheel niet geïdentificeerde verbindingen uit Bijlage 3. Hieruit blijkt, dat in het uitgevoerde onderzoek circa 65% van het met GC/MS gedetecteerde materiaal, uitgedrukt als piekintensiteit, kon worden geïdentificeerd of tenminste gekarakteriseerd.

7.3 Relatie met GC/MS aangetoonde verbindingen en DOC

In Tabel 14 is een overzicht gegeven van de hoeveelheden met GC/MS aangetoonde verbindingen in de verschillende XAD-isolaten van de 8 onderzochte lokaties. Aan de hand van de in diezelfde monsters bepaalde hoeveelheden totaal opgelost organisch koolstof (DOC; zie Hoofdstuk 5), is Tabel 15 samengesteld. Hierin is weergegeven het percentage van het DOC gehalte wat met behulp van GC/MS is aangetoond.

Tabel 13 Gesommeerde piekintensiteiten van wel en niet met GC/MS geïdentificeerde verbindingen

			ruw	half	rein
a. Geïdentificeerd		pH=7	15658	9284	5030
		pH=2	39946	27124	22006
	Totaal		55604=63%	36408=67%	27036=65%
b. Niet geïdentificeerd		pH=7	8354	4670	1963
		pH=2	24670	14448	12870
	Totaal		33024=37%	19118=33%	14833=35%
Totaal met GC/MS aangetoond (a+b)		pH=7	24012	13954	6993
		pH=2	64616	41572	34876
	Totaal		88628	55526	41869

Tabel 14 Totaal hoeveelheden van met GC/MS aangetoonde verbindingen ($\mu\text{g/l}$ op basis van genormaliseerde piekintensiteiten)

lokatie	pH=7			pH=2		
	ruw	half	rein	ruw	half	rein
Leiduin	6.3	3.9	2.9	4.9	5.7	3.7
Scheveningen	2.7	2.2	0.4	5.9	2.5	3.1
Ouddorp	2.3	1.4	0.2	8.2	6.0	5.0
Enschede	4.1	0.8	0.7	5.4	4.6	5.0
Weesperkarspel	3.0	1.2	0.7	5.5	4.8	5.2
Kralingen	1.6	0.9	0.9	6.5	3.7	3.0
Andijk	3.0	1.9	0.4	9.4	8.1	4.3
Groningen	1.1	1.7	0.8	18.8	6.1	5.6

Uit Tabel 15 blijkt, dat minder dan één procent van de totale hoeveelheid organisch materiaal in water met behulp van GC/MS wordt gemeten. Deze waarde komt qua grootteorde overeen met het resultaat van de in 1985 uitgevoerde RIWA-onderzoeken, waarbij circa 1% van de DOC van Rijnwater, en 0.2% van de DOC van Maaswater met GC/MS is gemeten (Noordsij, 1989). Onderzoek, dat door KIWA in het kader van het VEWIN-speurwerkprogramma is uitgevoerd, heeft aangetoond dat met XAD, afhankelijk van het watertype 30 tot 50% van het totaal gehalte organische verbindingen, gemeten als DOC wordt geïsoleerd (Noordsij, 1989).

Tabel 15 Met GC/MS aangetoonde verbindingen, weergegeven als percentage van het DOC-gehalte

lokatie	pH=7			pH=2			totaal		
	ruw	half	rein	ruw	half	rein	ruw	half	rein
Leiduin	0.33	0.14	0.16	0.26	0.20	0.21	0.59	0.34	0.37
Scheveningen	0.08	0.08	0.01	0.16	0.09	0.10	0.24	0.17	0.11
Ouddorp	0.09	0.03	0.01	0.30	0.13	0.17	0.39	0.16	0.18
Enschede	0.04	0.01	0.01	0.05	0.08	0.09	0.09	0.09	0.10
Weesperkarspel	0.03	0.02	0.02	0.13	0.07	0.12	0.16	0.09	0.14
Kralingen	0.06	0.06	0.06	0.43	0.25	0.20	0.49	0.31	0.26
Andijk	0.05	0.05	0.03	0.15	0.20	0.27	0.20	0.25	0.30
Groningen	0.01	0.04	0.02	0.24	0.13	0.16	0.25	0.17	0.18

7.4 Identificatie van verontreinigingen in de verschillende stadia van de zuivering

In Tabel 16 is voor de verschillende categorieën van de Bijlagen 4 tot en met 10 een overzicht gegeven van de aantallen wel en niet geïdentificeerde verbindingen in de neutrale en zure isolaten.

Van de in ruwwater vóórkomende verbindingen kon van 235 stoffen (=43%) een indicatie gegeven worden over de identiteit, van 311 stoffen (=57%) is alleen spectruminformatie gegeven. Van de niet in ruwwater vóórkomende verbindingen zijn er 33 gekarakteriseerd (=23%), terwijl 110 stoffen niet geïdentificeerd konden worden (=77%).

Tabel 16 Aantallen geïdentificeerde (of gekarakteriseerde) en niet geïdentificeerde verbindingen in de verschillende categorieën (inclusief verwijzing naar de bijlagen)

cat. (bijl.)	pH	patroon van vóórkomen			geïdentificeerd		totaal
		ruw	half	rein	wel	niet	
I (4)	7	+	-	-	46	93	139
	2				22	59	81
II (5)	7	+	+	-	30	25	55
	2				17	35	52
III (6)	7	+	+	<+	17	7	24
	2				29	28	57
IV (7)	7	+	+	+(+)	22	13	35
	2				52	51	103
V (8)	7	-	+	-	9	41	50
	2				6	19	25
VI (9)	7	-	+	+	3	-	3
	2				9	27	36
VII (10)	7	-	-	+	4	7	11
	2				2	16	18
Totaal					268	421	689

+ = aanwezig

- = niet aangetoond

<+ = aanwezig, <50% van concentratie in ruwwater

+(+)= aanwezig, gelijke of hogere concentratie

Uit Tabel 16 blijkt dat van de 546 in ruwwater aangetoonde verbindingen er 326 (=60%) ook in het halfproduct zijn gevonden, en dat 219 verbindingen (=40%) in reinwater voorkomen. De in ruwwater monsters geïdentificeerde verbindingen zijn voornamelijk verontreinigingen van industriële herkomst. Van een groot aantal van deze

industriële verontreinigingen zijn spectra gepubliceerd omdat deze verbindingen in min of meer zuivere vorm verkrijgbaar zijn. Verbindingen van natuurlijke oorsprong zijn vaak veel moeilijker te identificeren, omdat óf geen referentiespectra voorhanden zijn, óf omdat zij meestal een structuur bezitten, die met de toegepaste ionisatietechniek (EI) een weinig specifiek spectrum opleveren. Van de verbindingen, die gevormd worden tijdens het zuiveringsproces kon maar een klein deel geïdentificeerd worden, zoals ook blijkt uit de verhoudingen wel:niet geïdentificeerd van de categorieën V-VII ten opzichte van de overige categorieën.

In de Bijlagen 4 tot 7 worden verbindingen vermeld, aanwezig in het ruwe oppervlaktewater, met een toenemende mobiliteit in het zuiveringsproces, dan wel in geringere mate worden afgebroken. De pH=7 isolaten bevatten verbindingen met een neutraal hydrofoob karakter, in de pH=2 isolaten bevinden zich vooral meer hydrofiele verbindingen die in gedissociëerde vorm in water aanwezig zijn, zoals carbonzuren. Door de toegepaste opwerkingsmethode zijn deze zuren als ethylesters in het isolaat aanwezig. De minst mobiele zuren in deze isolaten zijn verzadigde alifatische carbonzuren, die vrijwel alleen in ruwwater vóórkomen. De onverzadigde carbonzuren behoren tot de categorie stoffen, die ook in het halfprodukt vóórkomen, terwijl de meest mobiele dicarbonzuren ook in het reine water worden aangetoond. De toenemende mobiliteit in het systeem blijkt ook uit de verhouding in de aantallen aangetoonde verbindingen in de neutrale en zure fractie in de Bijlagen 4 tot 7, zoals weergegeven in de Tabellen 17 en 18.

In Tabel 17 zijn ook de gesommeerde piekintensiteiten gegeven in de verschillende stadia bij pH=7 en bij pH=2. De tabel laat zien, dat met de mobiliteit van met name de zure verbindingen ook de hoeveelheid (totaal intensiteit) van deze klasse van verbindingen toeneemt. Ook blijkt het aantal gemeten verbindingen in het zure isolaat in vergelijking met het neutrale toe te nemen.

Wanneer we daarbij in beschouwing nemen dat deze verbindingen met betrekkelijk lage rendementen uit het water geïsoleerd worden, blijkt dat de geconstateerde verhoudingen een afgezwakte weergave zijn van de werkelijkheid.

Van het totaal gemeten organisch materiaal in ruwwater (88628) wordt volgens Tabel 17 42% (37590) teruggevonden in reinwater en 57% (50275) in het halfprodukt.

Tabel 17 Vóórkomen van in ruwwater aanwezige stoffen

ruw half rein			cat.	aantal verbindingen pH7:pH2	totaal intensiteit van pieken					
					pH 7			pH 2		
ruw	half	rein		ruw	half	rein	ruw	half	rein	
+	-	-	I	2:1	6747	0	0	6593	0	0
+	+	-	II	1:1	4365	3187	0	9824	3647	0
+	<+	<<+	III	1:2	6993	3311	1688	19197	9543	5417
+	+	+	IV	1:3	5907	5494	4552	29002	25093	25933

Tabel 18 Vóórkomen van in het proces geïntroduceerde stoffen

ruw half rein			cat.	totaal intensiteit van pieken						
				pH 7			pH 2			
ruw	half	rein		ruw	half	rein	ruw	half	rein	
-	+	-	V		0	1623	0	0	951	0
-	+	+	VI		0	336	291	0	2338	2658
-	-	+	VII		0	0	542	0	0	869

Ook voor de verbindingen die niet in het ruwe water aanwezig zijn, maar in het proces geïntroduceerd worden, geldt dat de meer mobiele stoffen in de zure isolatiefractie in een grotere hoeveelheid aanwezig zijn dan de minder mobiele die tegengehouden worden in de laatste zuiveringstrappen van de drinkwaterproduktie (Tabel 18). De conclusie is dat 60% van het aantal componenten in oppervlaktewater in lagere of in gelijke concentratie wordt teruggevonden in het halfprodukt en 40% in het reinwater.

Op basis van de hoeveelheid materiaal, gemeten aan de piekintensiteiten, blijkt dat 57% van de in het oppervlaktewater aangetoonde verbindingen wordt teruggevonden in het halfprodukt en 42% in het reine water.

In het halfprodukt worden verbindingen geïntroduceerd in een hoeveelheid die overeenkomt met circa 10% van de uit het oppervlaktewater afkomstige materiaal, in het reinwater is dat circa 12%.

Tabel 19 Globale verdeling van de met GC/MS aangetoonde verbindingen (gemiddelde van de 8 lokaties)

groep	aandeel (%)
carbonszuren	@ 22
ethers, esters, alcoholen	@ 12
stikstofverbindingen	10
aldehyden en ketonen	@ 10
terpeenachtigen	(@) 4
halogeenverbindingen	3.5
bestrijdingsmiddelen	2
fenolen	@ 2
fosforverbindingen	1.5
zwavelverbindingen	1.5
aromaten	0.5
niet geïdentificeerd	(@) 35

@ = waarschijnlijk vooral van natuurlijke herkomst

(@) = zowel van industriële als van natuurlijke herkomst

7.5 Aard van de verbindingen

Bijlage 3 geeft een totaal overzicht van alle in de drie stadia van de zuivering met de massaspectrometer aangetoonde gaschromatografeerbare verbindingen. In Tabel 19 is een globale verdeling gegeven van de aantallen verbindingen over de verschillende groepen van stoffen. Tabel 16 toont dat circa 40% van het aantal aangetoonde verbindingen geïdentificeerd kan worden. Deze 40% van het aantal

verbindingen komt overeen met 65% van de hoeveelheid met GC/MS aangetoond organisch materiaal.

Hier zij nogmaals opgemerkt, dat kwantificering heeft plaatsgevonden op basis van een gelijke gevoeligheid van de verbindingen als de interne standaard en een 100% isolatierendement.

Tabel 17 en 18 tonen, dat het merendeel van de in halfprodukt en reinwater aangetoonde verbindingen afkomstig is van het ruwwater. De in halfprodukt en in rein geïntroduceerde stoffen zijn of van biologische herkomst, of ontstaan als reactieproducten van het chloringsproces (bijvoorbeeld gehalogeneerde azijnzuren).

De in ruwwater aangetoonde verbindingen zijn van natuurlijke of van antropogene herkomst. De industriële verontreinigingen zijn vooral aangetroffen in de neutrale isolaten. In de zure isolaten overheersen carbonzuren en dicarbonzuren, die waarschijnlijk vooral van biologische oorsprong zijn.

De volgende verbindingen zijn naar alle waarschijnlijkheid van antropogene oorsprong:

- a. in het pH=7 isolaat: alkylbenzenen, halogeenaromaten en pyridines, amines en amides, (chloor)anilines, nitroaromaten, chinolines, indolen, thiazolen, sulfonen en sulfonamiden, ftalaten, alkylfosfaten, fosfine-oxide en -sulfide, diacetonglucose en daarmee verwante verbindingen;
- b. in het pH=2 isolaat: diverse sulfonzuren, alkylbenzeensulfonamides, chloorfenoxycarbonzuren, chloorftaalzuren en chloortoluidines.

Van waarschijnlijk biologische herkomst zijn de terpeenachtige verbindingen en veel van de organische zuurstofverbindingen. Van isoforon (pieknummer 382 in pH=7) en van de stoffen met spectrum 127-170, en molecuulgewicht 198 (met CI bepaald), met mogelijke brutostructuurformule $C_{11}H_{18}O_3$ (1291, 1325, 1339 in pH=7, en 1302, 1336, 1355 en 1396 in pH=2) bestaat het vermoeden dat zij van industriële herkomst zijn. In het oevergrondwater onderzoek (Van der Kooij, 1985) werd voor deze laatstgenoemde verbindingen een redelijk goede correlatie gevonden met Tritium, d.w.z. met recent geïnfiltreerd oppervlaktewater van de Rijn. Indien deze stoffen van

natuurlijke oorsprong zouden zijn, zouden ze ook in oud oppervlaktewater moeten voorkomen.

De componenten 1627 (pH=7), 1866 en 2236 (pH=2) zijn als benzeensulfonamides aangeduid. Van beide laatste verbindingen is geen referentiespectrum aanwezig, maar de structuur is afgeleid van die van N-butylbenzeensulfonamide, waar wel een standaardspectrum van beschikbaar is. Overigens bestaan er in de spectra van deze verbindingen en de eerder genoemde stoffen met spectrum 127-170 overeenkomsten, die erop zouden kunnen wijzen dat ook bij die spectra sprake kan zijn van met benzeensulfonamide verwante structuren. Toekomstig onderzoek met chemische ionisatie kan hier wellicht meer duidelijkheid verschaffen.

Van de verbindingen joodcyclohexaan (394 in pH=7 van Leiduin ruw, en 402 in pH=2 van vrijwel alle lokaties), broomcyclohexaan (246 in pH=2 fracties van Andijk en Kralingen na chloring) is niet duidelijk of zij als zodanig in het water aanwezig zijn, of dat zij gevormd worden tijdens de isolatie- en opwerkingsprocedure. Het is opvallend, dat juist in de watertypes waarin ook dibroomacetonitril werd aangetroffen en die een duidelijke mutageniteit in de Amestest vertoonden broomcyclohexaan aanwezig is. Een verklaring hiervoor is nog niet voorhanden.

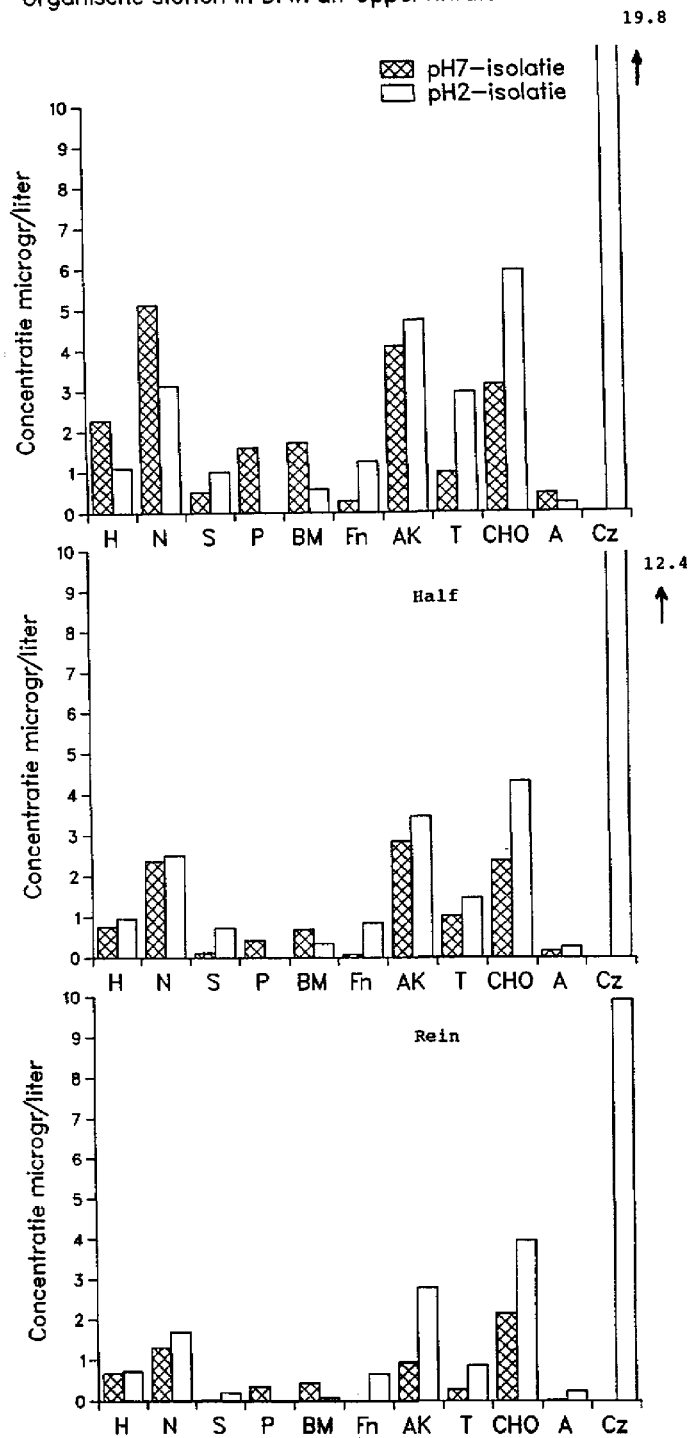
Enkele bestrijdingsmiddelen of daaraan verwante verbindingen die in de neutrale isolaten zijn aangetoond, zijn dichlobenil (888), DEET (=N,N-diethyl-3-methyl-benzamide; 1354), simazin (1608), atrazin (1632), dichloorfenylethylcarbamaat (1758), bromacil (1920), metolachloor (2020) en triadimefon (2037).

In het pH=2 isolaat zijn mecoprop (1422) en 2,4-DP (1533) aangetroffen.

In Bijlage 3 is van deze verbindingen een overzicht gegeven van hun vóórkomen in de drie stadia van het zuiveringsproces. simazin, atrazin, dichloorfenylethylcarbamaat, tetrachloorbenzoesuur en tetrachloorftaalzuur(anhydride) worden in reinwater aangetroffen.

De in Bijlage 3 genoemde bestrijdingsmiddelen zoals cafeïne, tetrachloorbenzoëzuur en tetrachloorftaalzuur(anhydride) zijn mogelijk ook van andere toepassingsgebieden afkomstig.

Organische stoffen in Drw. uit Oppervl.water Ruw



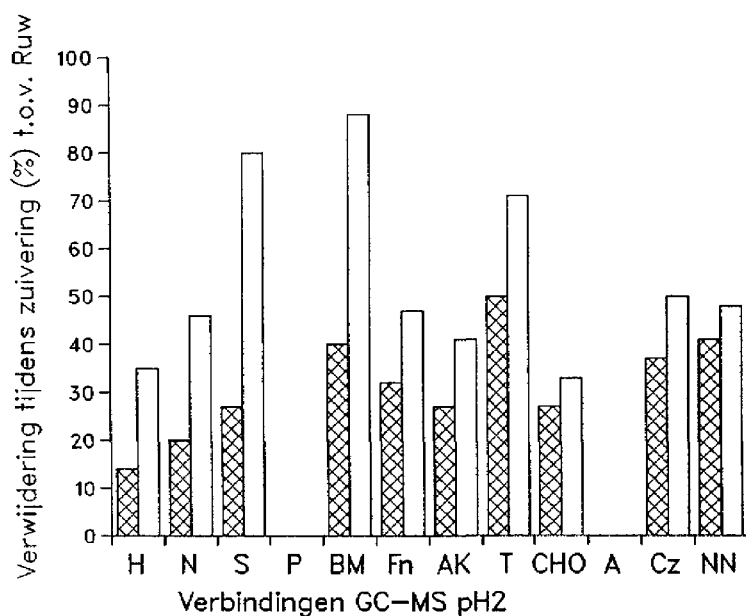
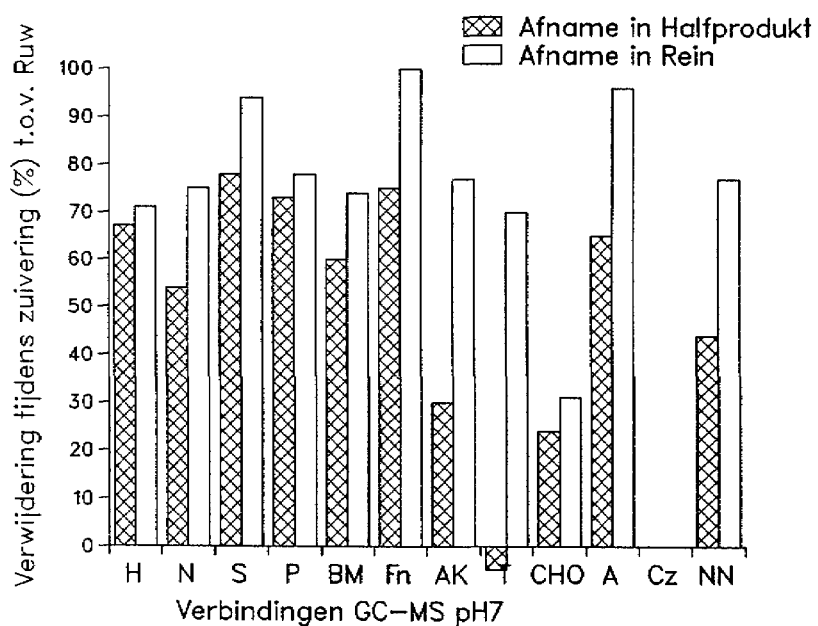
Figuur 31 Gehalten van de groepen van verbindingen in de drie stadia van de zuivering (gemiddelde resultaten van de 8 lokaties). a=ruw; b=halfprodukt; c=rein.

Voor verklaring van de letters zie paragraaf 7.1.

In Figuur 31 is het concentratieverloop weergegeven van de gemiddelde hoeveelheden van verschillende groepen van verbindingen. Deze figuur laat zien dat met name stikstofverbindingen (N), aldehyden en ketonen (AK), ethers, esters en alcoholen (CHO) en carbonzuren (CZ) het meest resistent zijn in de zuivering, terwijl de antropogene verontreinigingen zoals zwavelverbindingen (S), fosforverbindingen (P) en bestrijdingsmiddelen (BM) in sterkere mate verdwijnen gedurende de zuivering. Dat de halogeenvbindingen meer persistent lijken te zijn wordt veroorzaakt door de vorming van chloorazijnzuren bij de chloring in de zuivering. De organohalogeenvbindingen die afkomstig zijn van het ruwe water worden wel degelijk verwijderd in de zuivering.

In Figuur 32 is de procentuele afname gegeven per groep in het halfprodukt en het reine water, ten opzichte van de hoeveelheid in ruwwater. De niet-ionogene verbindingen, geïsoleerd bij pH=7 en vooral van antropogene herkomst, worden voor het grootste deel verwijderd in het eerste deel van het zuiveringsproces. De extra verwijdering in de eindfase is daarbij vergeleken marginaal. Uitzondering op deze algemene conclusie vormen de aldehyden en ketonen (AK), de CHO-groep en de terpeenachtigen (T). Deze laatste groep toont een toename van 5% in het halfprodukt, waarschijnlijk veroorzaakt door het ontstaan van deze verbindingen tijdens infiltratie en toegepaste langzaam zandfiltraties. De aldehyden en ketonen en de CHO-groep, bestaande uit ethers, esters en alcoholen, alsmede de NN-groep, die waarschijnlijk ook voor een groot deel uit zuurstofbevattende stoffen bestaat, zijn sterk mobiele verbindingen, die in geringere mate verwijderd worden, met name in het eerste deel van de zuivering. De aldehyden, ketonen en terpenoïden worden in de eindfase meer effectief verwijderd.

De zwak hydrofiele verbindingen, geïsoleerd bij pH=2, blijken met lager rendement verwijderd te worden in het eerste deel van de zuivering. Conventionele filtratietechnieken en duininfiltratie zijn minder effectief voor dit type van stoffen. Met name de antropogene halogeenvbindingen, stikstofverbindingen, zwavelverbindingen en bestrijdingsmiddelen met een meer hydrofiel karakter worden voornamelijk in de eindfase verwijderd. De verbindingen die

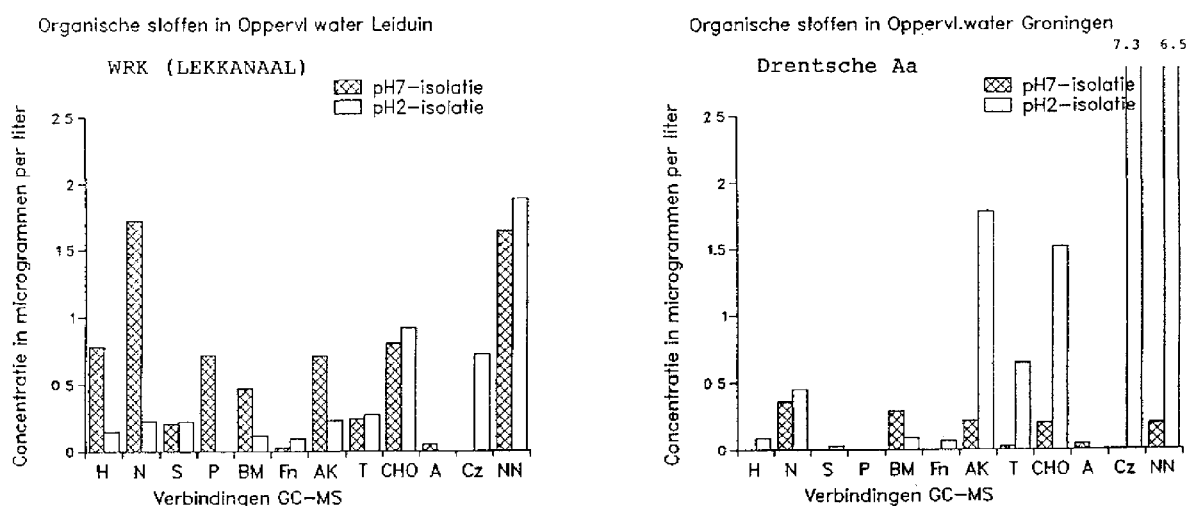


Figuur 32 Verwijdering van de groepen verbindingen tijdens de zuivering, uitgedrukt als percentage van de concentratie in het ruwe water. Gearceerd: afname van ruw naar half; wit: totale afname van ruw naar rein.
a.pH=7; b.pH=2

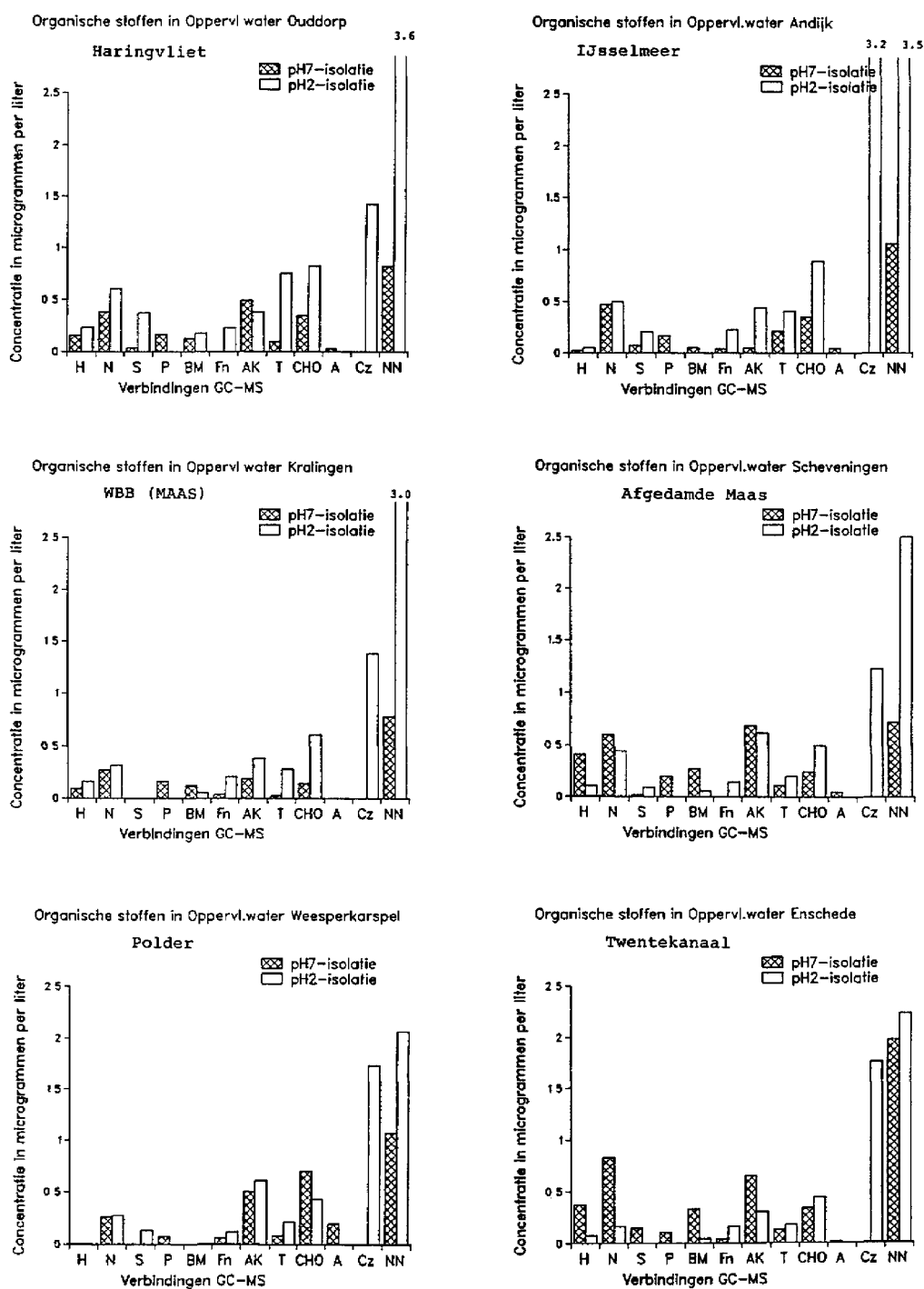
van natuurlijke oorsprong zijn, vertonen een gedrag dat vergelijkbaar is met de niet-ionogene soortgenoten in het pH=7 isolaat: het accent in de verwijdering ligt meer in het eerste deel van de zuivering. Bij de carbonzuren treedt zoals al eerder gezegd onderscheid op in het type verbindingen in de drie stadia van de zuivering. De verzadigde zuren komen vooral voor in het ruwe water, onverzadigde carbonzuren ook in het halfproduct en de twee- en driewaardige zuren in het reine water (zie Bijlagen 4, 5, 6 en 7).

7.6 Vergelijking van de verschillende grondstoffen

In de Figuren 33 en 34 is de samenstelling weergegeven van de met GC/MS aangetoonde verbindingen in het ruwe water van de acht lokaties. Het WRK-water van Leiduin en het water van de Drentsche Aa zijn voorbeelden van twee zeer verschillende grondstoffen: het Lekkanaalwater bevat vooral antropogene verontreinigingen, die bij de XAD isolatie bij pH=7 geïsoleerd worden. Het water van de Drentsche Aa bevat daarentegen veel meer verbindingen van natuurlijke oorsprong zoals aldehyden en ketonen, terpenoïden, ethers, esters en alcoholen en carbonzuren. Deze verbindingen worden vooral



Figuur 33 Samenstelling van de verschillende grondstoffen a=Leiduin-ruw (Lekkanaal); b=Groningen-ruw (Drentsche Aa)



Figuur 34 Samenstelling van de verschillende grondstoffen a=Ouddorp-ruw (Haringvliet); b=Andijk-ruw (IJsselmeer); c=Kralingen-ruw (Maas-WBB); d=Scheveningen-ruw (Maas); e=Weesperkarspel-ruw (polder); f=Enschede-ruw (Twente Kanaal).

in de zure isolaten aangetroffen. De hoeveelheid niet geïdentificeerd materiaal (NN) in de zure fractie is ook veel groter dan in het Lekwater en is waarschijnlijk ook van natuurlijke herkomst. Hun zuurstofrijke en sterk vertakte molecuulstructuren maken de interpretatie van het massaspectrum moeilijk.

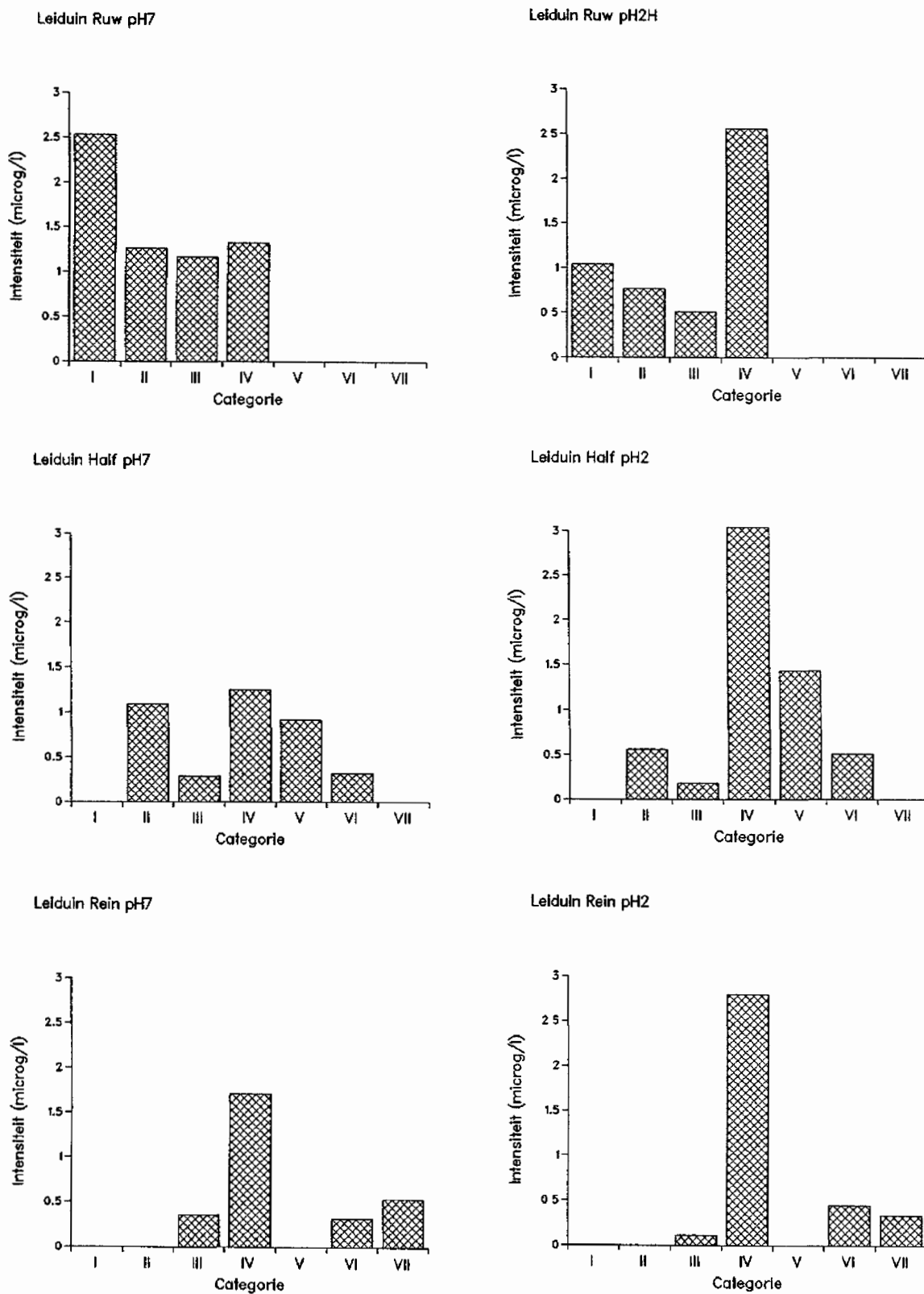
Ook in het ruwe water van Ouddorp, Andijk en Kralingen (Figuur 34) overheersen de meer hydrofiele verbindingen, terwijl in het ruwe water van Enschede en van Scheveningen de meer lipofiele antropogene verbindingen duidelijker aanwezig zijn. De niet geïdentificeerde verbindingen in de pH=7 fractie zijn sterker aanwezig dan bijvoorbeeld in de Drentsche Aa. Mogelijk betreft het hier vooral meer lipofiele verbindingen van niet-natuurlijke oorsprong. Het polderwater van Weesperkarspel bevat nauwelijks antropogene stoffen. De hoeveelheid neutrale biogene verbindingen is relatief groter dan in de Drentsche Aa.

7.7 Resultaten per lokatie

De resultaten per lokatie zijn grafisch weergegeven in de Figuren 35 tot en met 42, waarbij een onderverdeling is gemaakt in de categorieën I tot en met VII. Bij de interpretatie van deze figuren gaat het vooral om de onderlinge verhoudingen van de hoeveelheden van elk der categorieën binnen één monster (bijvoorbeeld I ten opzichte van IV), het vergelijken van de verhoudingen bij beide pH's (pH=7 ten opzichte van pH=2) en het vergelijken van overeenkomstige monsters voor verschillende lokaties (bijvoorbeeld Leiduin-ruw ten opzichte van Groningen-ruw). Bij de vergelijking van de patronen voor ruw, half en rein dient men er rekening mee te houden dat, overeenkomstig de definities van de categorieën, in ruwwater V, VI en VII ontbreken, in het halfprodukt I en VII en in reinwater de categorieën I, II en V.

7.7.1 Leiduin

Van de met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen is een groot deel vooral op de lokatie Leiduin aangetoond, te weten: dichlobenil,



Figuur 35 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Leiduin-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

DEET, atrazin, dichloorfenyl-ethylcarbamaat, bromacil, metolachloor en triadimefon, (spectrumnummers 888, 1354, 1632, 1758, 1920, 2020 en 2037 in pH=7), en mecoprop (1422 in pH=2). Van deze in het ruwe water aangetoonde verbindingen werden het carbamaat en atrazin ook in het reine water aangetroffen. DEET en mecoprop zijn aangetoond in het water na duininfiltratie, evenals een spoor bromacil (enkele nanogrammen per liter).

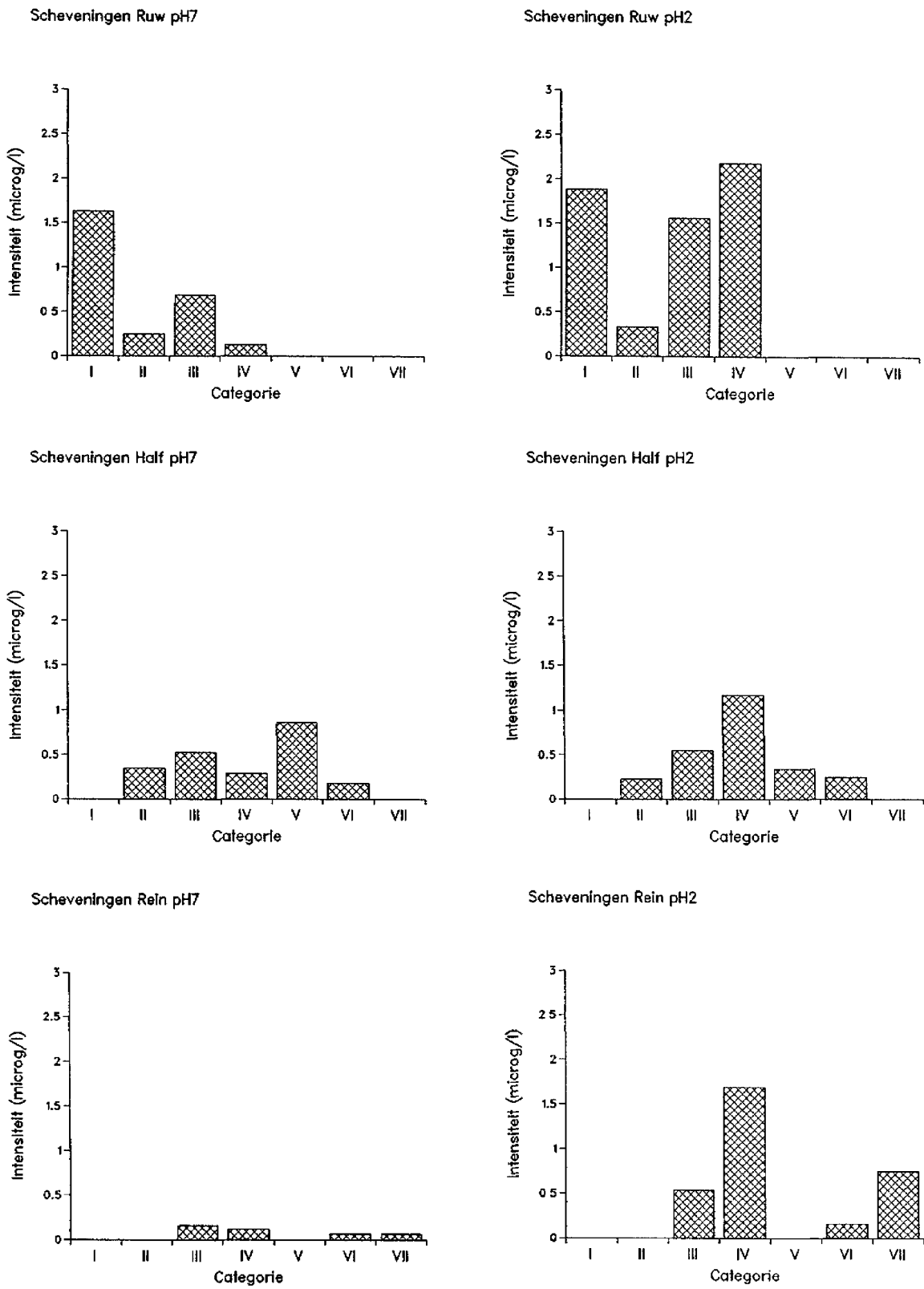
De bij pH=7 geïsoleerde verbindingen van het reinwater zijn grotendeels afkomstig uit het ruwwater: trimethyloxindool en verwante stoffen, cafeïne, een niet nader geïdentificeerde verbinding $C_{14}H_{18}N_3O_2Cl$ (2178), alkylfosfaten, trifenylfosfine-oxide, diacetonglucose en verwante stoffen en de genoemde bestrijdingsmiddelen. Dit geldt ook voor de bij pH=2 in het reinwater aangetroffen, aan bestrijdingsmiddelen verwante stoffen tetrachloorbenzoëzuur en tetrachloorftaalzuur(anhydride), en eveneens voor enkele suikerachtige verbindingen. In de pH=2 fractie overheersen echter de verbindingen van natuurlijke herkomst, voornamelijk afkomstig van het ruwwater, gedeeltelijk geïntroduceerd in het proces tussen duininfiltratie en de laatste zuiveringsstap.

In Figuur 35 is het verloop van verschillende categorieën van verbindingen in het zuiveringsproces weergegeven. Deze categorieën zijn gedefiniëerd in paragraaf 7.2.

Het ruwwater bevat vooral minder mobiele verbindingen die in het halfprodukt sterk verminderd zijn. In het halfprodukt is evenwel een duidelijke toename van meer mobiele verbindingen (categorie IV tot VI), die in het reinwater niet of nauwelijks zijn verwijderd. De verbindingen van categorie V, die wel in halfprodukt voorkomen maar niet in rein, zijn met name enkele chinolinestructuren en verzadigde carbonzuren.

7.7.2 Scheveningen

De met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen zijn dichlobenil, simazin, atrazin, metolachloor (spectrumnummers 888, 1608, 1632 en 2020 in pH=7), en mecoprop (1422 in pH=2). Bij het stofgerichte GC/MS onderzoek werd ook desisopropylatrazin gevonden. Alleen



Figuur 36 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Scheveningen-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

simazin en atrazin zijn ook in het reinwater aangetroffen. Mecoprop is aangetoond na de duininfiltratie. In het reinwater zijn voorts de volgende, waarschijnlijk anthropogene, stoffen aangetoond die afkomstig zijn van het oppervlaktewater: trimethyloxindool en verwante verbindingen in de pH=7 fractie en een suikerachtige en enkele polyethers (1464 en 1587) in de pH=2 fractie. Het overgrote deel van de aangetoonde verbindingen in het reine water bestaat uit mobiele zuurstofverbindingen die ook in ruwwater vóórkomen of tijdens het proces geïntroduceerd worden.

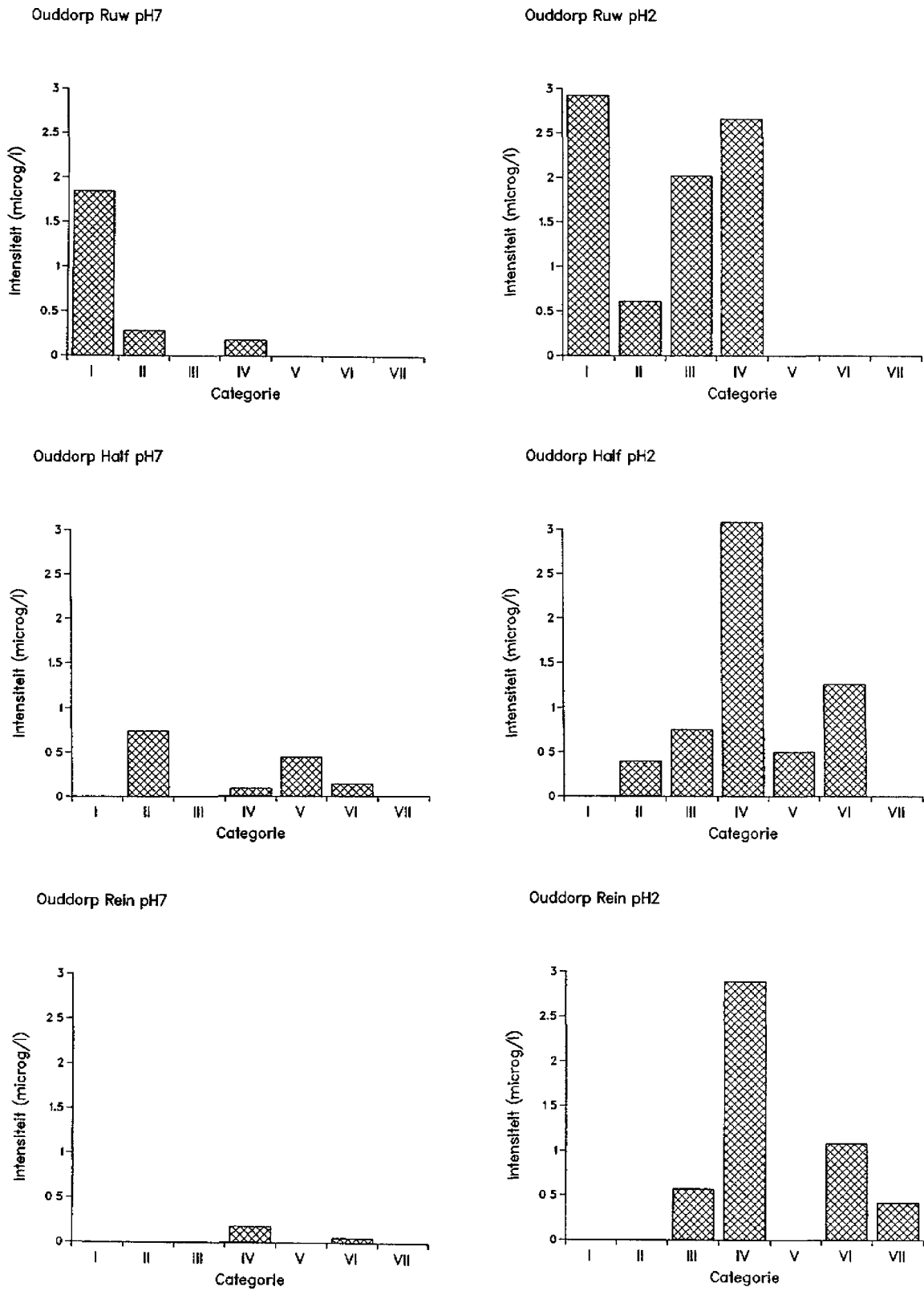
Figuur 36 laat zien dat er een duidelijke afname is van de verschillende categorieën van verbindingen uit het ruwe water, en dat er tevens een introductie is, die is weergegeven als categorie VII.

In het reine water zijn zowel in het pH=7 als in het pH=2 isolaat nauwelijks verbindingen meer aanwezig vanuit het ruwe water, met uitzondering van categorie IV (zuur), bestaande uit vooral mono- en dicarbonsuren.

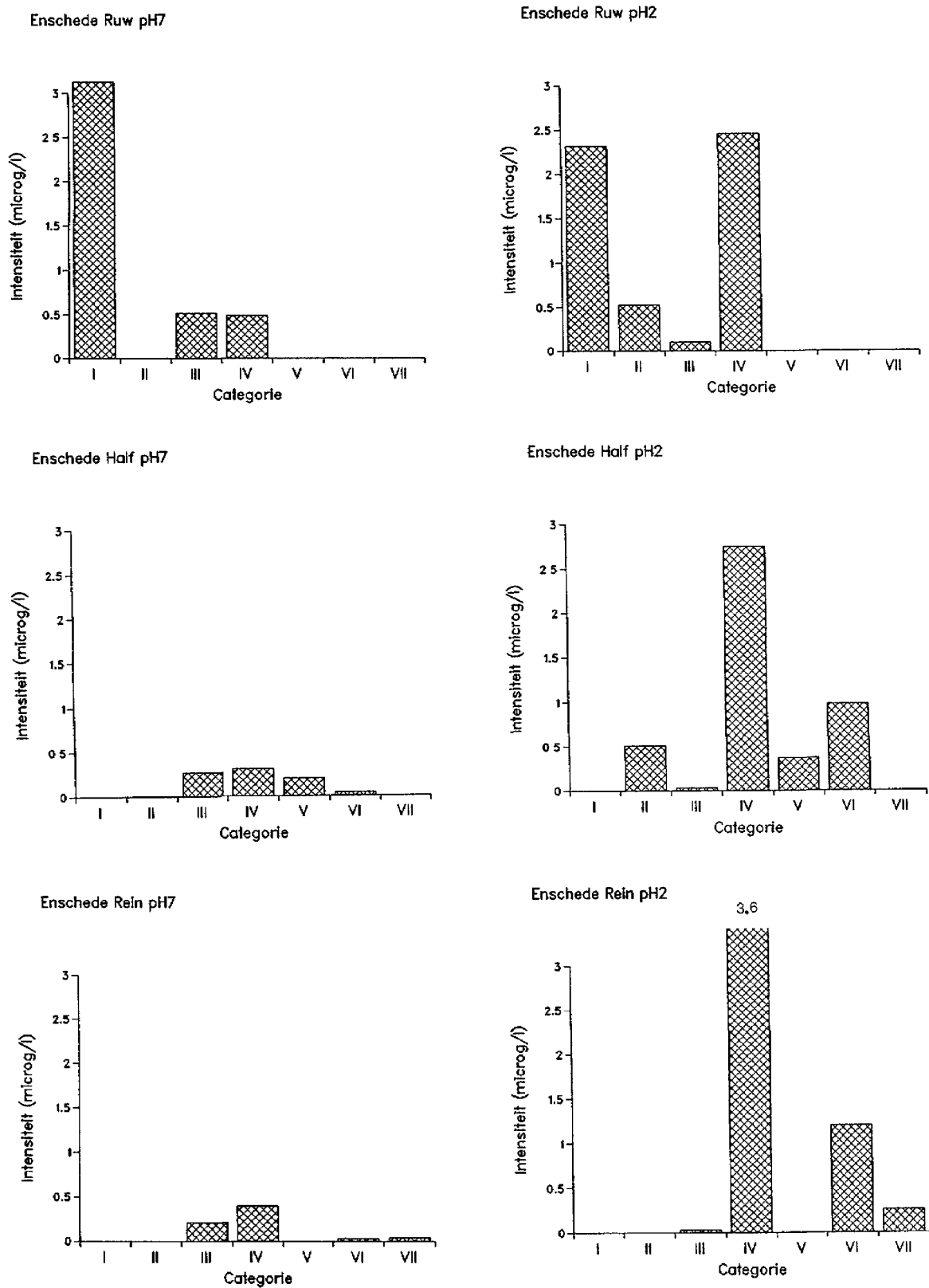
7.7.3 Ouddorp

Geen enkele van de op deze lokatie in het ruwe water met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen simazin, atrazin, mecoprop en 2,4-DP is aangetroffen in het reine water. Alleen mecoprop is aangetoond in het halfprodukt. Stoffen als diacetonglucose (1412), dibutylftalaat (1837) in het pH=7 isolaat, en polyethers (1464 en 1529), tetrachloorbenzoëzuur (1794) en N,N-dialkylbenzeensulfonamide (1866) in het pH=2 isolaat kunnen als anthropogene verontreinigingen uit het Haringvliet afkomstig zijn. Het grootste deel van de in de zure isolaten aangetoonde stoffen bestaat uit carbonzuren en CHO-verbindingen, die uit het ruwwater komen of in het proces ontstaan zijn.

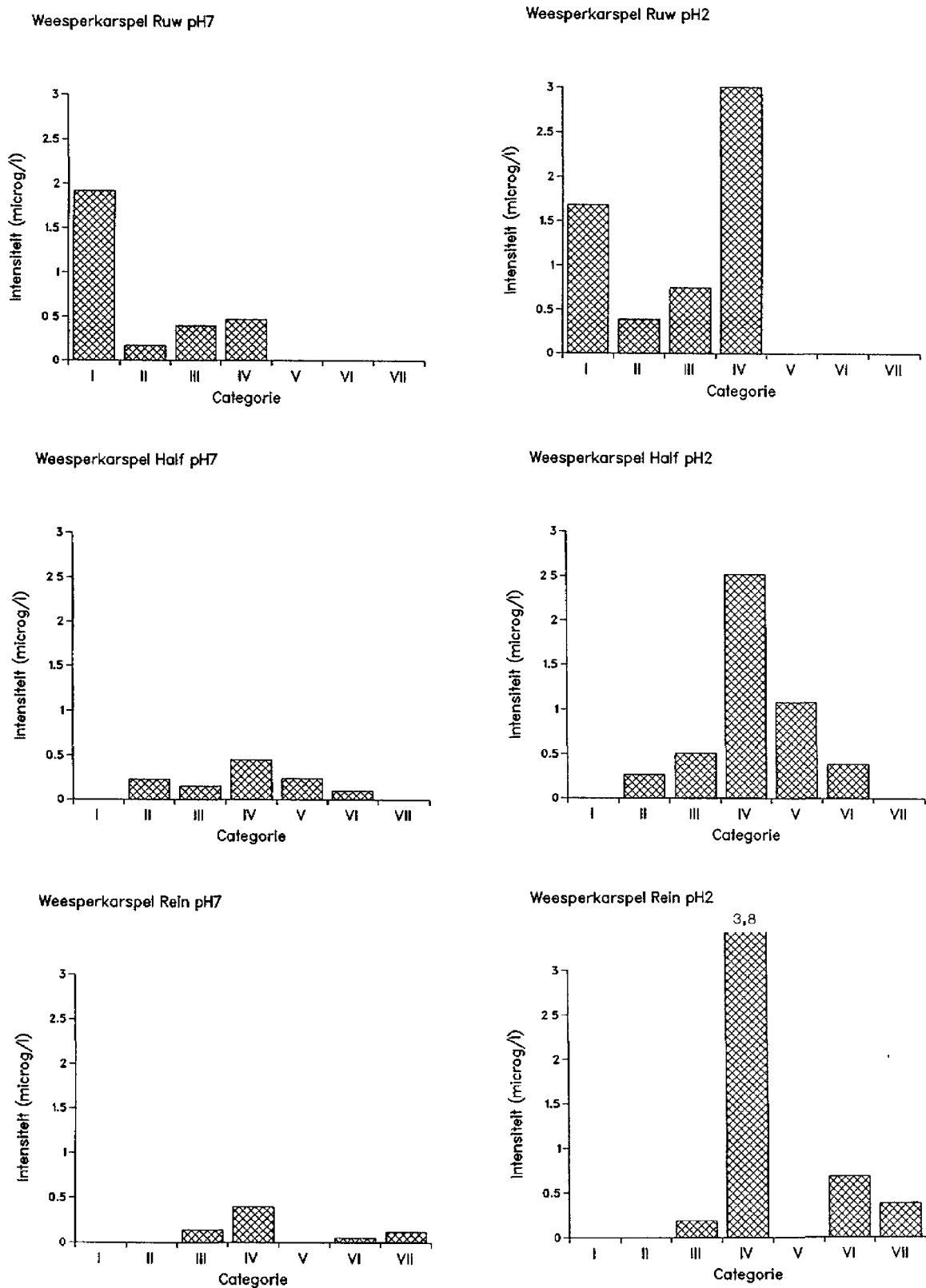
Figuur 37 toont aan dat een groot deel van de aangetoonde verbindingen behoort tot de meer mobiele categorieën III tot VI. Mogelijk kan dit verklaard worden uit de menging van het Haringvlietwater met polderwater, dat relatief veel organische verbindingen van natuurlijke herkomst bevat.



Figuur 37 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Ouddorp-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2



Figuur 38 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Enschede-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2



Figuur 39 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Weesperkarspel-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

7.7.4 Enschede

In Enschede zijn de bestrijdingsmiddelen simazin, atrazin en metolachloor (1608, 1632 en 2020 in pH=7) en mecoprop (1422 in pH=2) aangetroffen in de XAD-isolaten van het ruwwater. Bij het stofspecifieke GC/MS onderzoek werd ook een aanwijzing verkregen voor DEET (<30 nanogram/l) en bromacil. simazin en atrazin zijn ook in het reinwater aangetoond. De overige in reinwater aange-toonde stoffen hebben een natuurlijk karakter en zijn hoofdzakelijk bij pH=2 geïsoleerd.

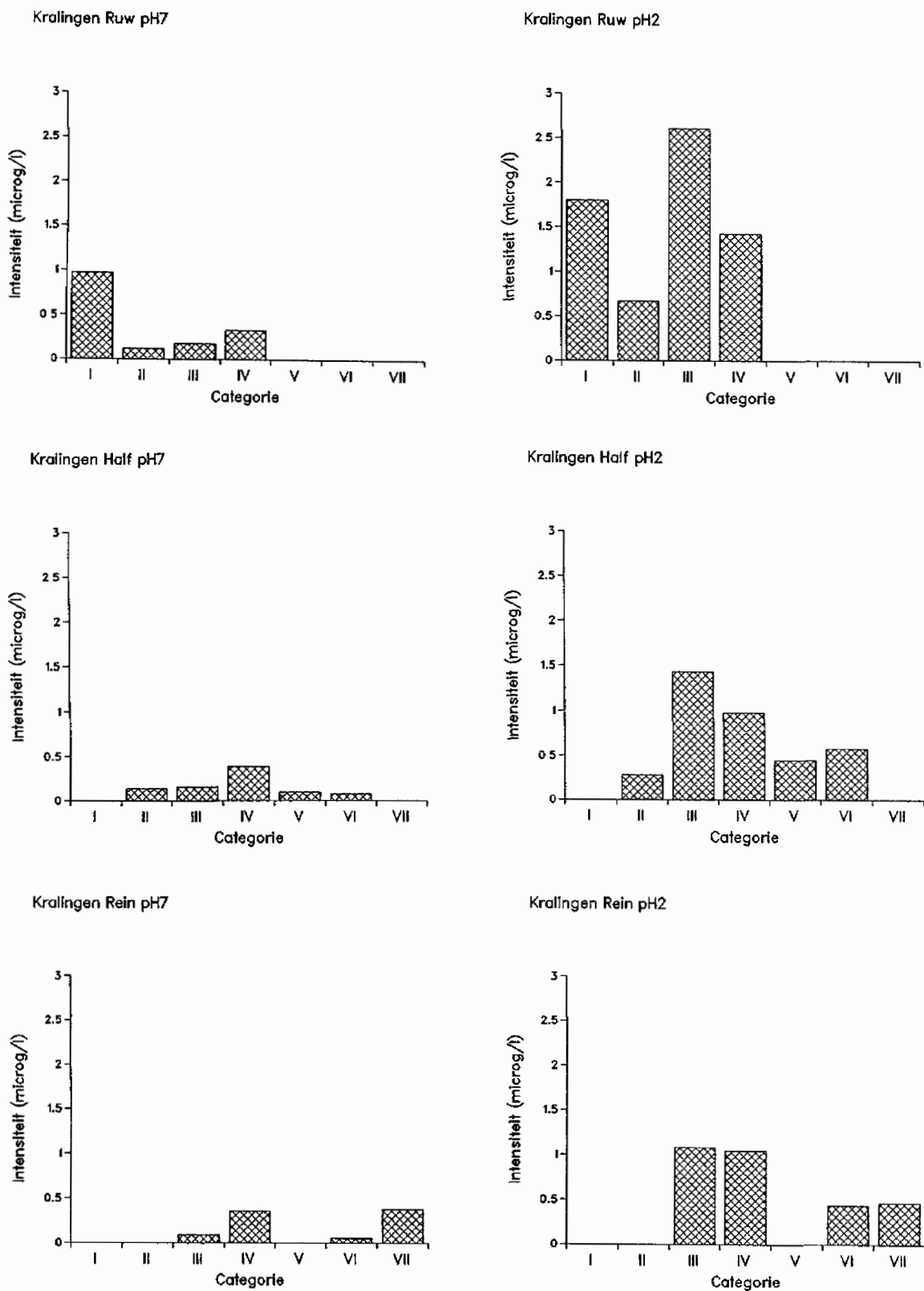
In Figuur 38 wordt een beeld gegeven van de invloed van de zuivering op de kwantitatieve verhoudingen van de verschillende categorieën van verbindingen. De minder mobiele verbindingen (I, II en III) uit het oppervlaktewater verdwijnen nagenoeg geheel tijdens het proces.

De mobiele categorie IV toont een toename in concentratie van ruw naar rein. Het zijn met name mono- en dicarbonsuren, die hiervan deel uit maken. De tijdens het proces geïntroduceerde verbindingen zijn vooral van de groep CHO en terpenoïden.

7.7.5 Weesperkarspel

In Weesperkarspel zijn met het GC/MS onderzoek geen bestrijdingsmiddelen aangetoond. Als antropogene verontreinigingen in reinwater, afkomstig uit het oppervlaktewater kunnen genoemd worden trimethylthiofosfaat, trimethyloxindool, diacetonglucose (230, 963 respectievelijk 1412) in het pH=7 isolaat en poly-ethers (1529, 1587) in het pH=2 isolaat. Overigens bevat het ruwwater maar weinig verbindingen die van duidelijk antropogene herkomst zijn. Het ruwwater is dan ook voornamelijk polderwater, met zeer geringe bijmenging van Rijnwater via het Amsterdam-Rijnkanaal (maximaal 6% in de periode voorafgaande aan de monsternemingen).

Opvallend zijn in dit verband de verschillende alkylbenzenen, naphthalenen en acenaftheen, verbindingen die als polderwaterverontreinigingen via neerslag verklaarbaar zijn.



Figuur 40 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Kralingen-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

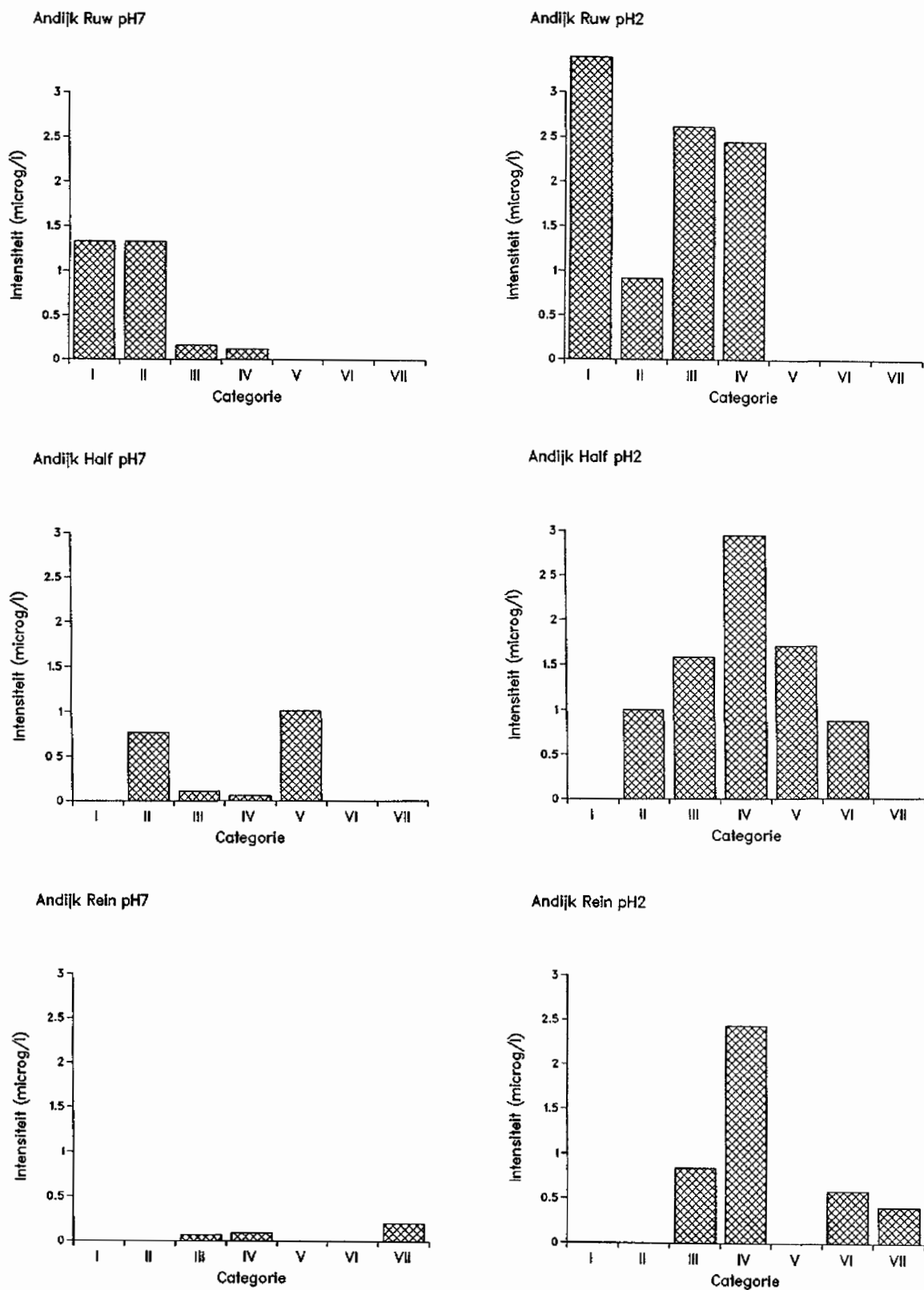
Figuur 39 geeft een beeld dat sterk overeenkomt met dat van Figuur 38 (Twentekanaal). Door de aard van het ruwwater (polderwater) bestaan de organische verbindingen voornamelijk uit stoffen van natuurlijke herkomst met een hoge mobiliteit in het proces. Evenals in Enschede treedt in de zure isolatiefractioneering een toename op van de verbindingen van categorie IV van ruw naar rein, ook hier bestaand uit vooral mono- en dicarbonsuren. Het histogram van het reine water van Weesperkarspel is qua intensiteitsverhoudingen van de verschillende categorieën vrijwel identiek met dat van Enschede.

7.7.6 Kralingen

In het ruwwater van Kralingen zijn met de GC/MS analyse de volgende bestrijdingsmiddelen aangetroffen: dichlobenil, simazin, atrazin, in het pH=7 isolaat (888, 1608, 1632) en mecoprop (1422) in het zure isolaat. Alleen atrazin werd ook in het reine water gevonden. Met het stofspecifieke GC/MS onderzoek werd ook desisopropyl-atrazin aangetoond (<30 ng/l). In reinwater zijn voorts in relatief hoge concentraties (circa 0.2 µg/l) tribroommethaan en dibroom-acetonitril aangetoond (86 in pH=7). Deze verbindingen zijn waarschijnlijk ontstaan bij de chloring van het water. Met name laatstgenoemde stof bezit sterk mutagene eigenschappen. De Amestest van het reinwatermonster is positief.

Verder zijn triëthylfosfaat, tributylfosfaat, trichloorethylfosfaat, diëthyl- en dibutylftalaat in het neutrale isolaat (472, 1487, 1624, 1369, 1837, 1977) en N,N-dialkylbenzeensulfonamide (1866) in het pH=2 isolaat aangetoond. Deze verbindingen zijn bekend als antropogene oppervlaktewaterverontreinigingen.

Figuur 40 geeft de kwantitatieve verhoudingen van de verschillende categorieën van verbindingen tijdens het zuiveringsproces. Opvallend is dat het verontreinigingsniveau van het ruwe water bij pH=7 laag is in vergelijking met bijvoorbeeld Leiduin en Enschede. Bij pH=2 ligt de verhouding van de categorieën III en IV bij Kralingen en Groningen aan de kant van III, terwijl voor de overige lokaties categorie IV de grootste is.



Figuur 41 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Andijk-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

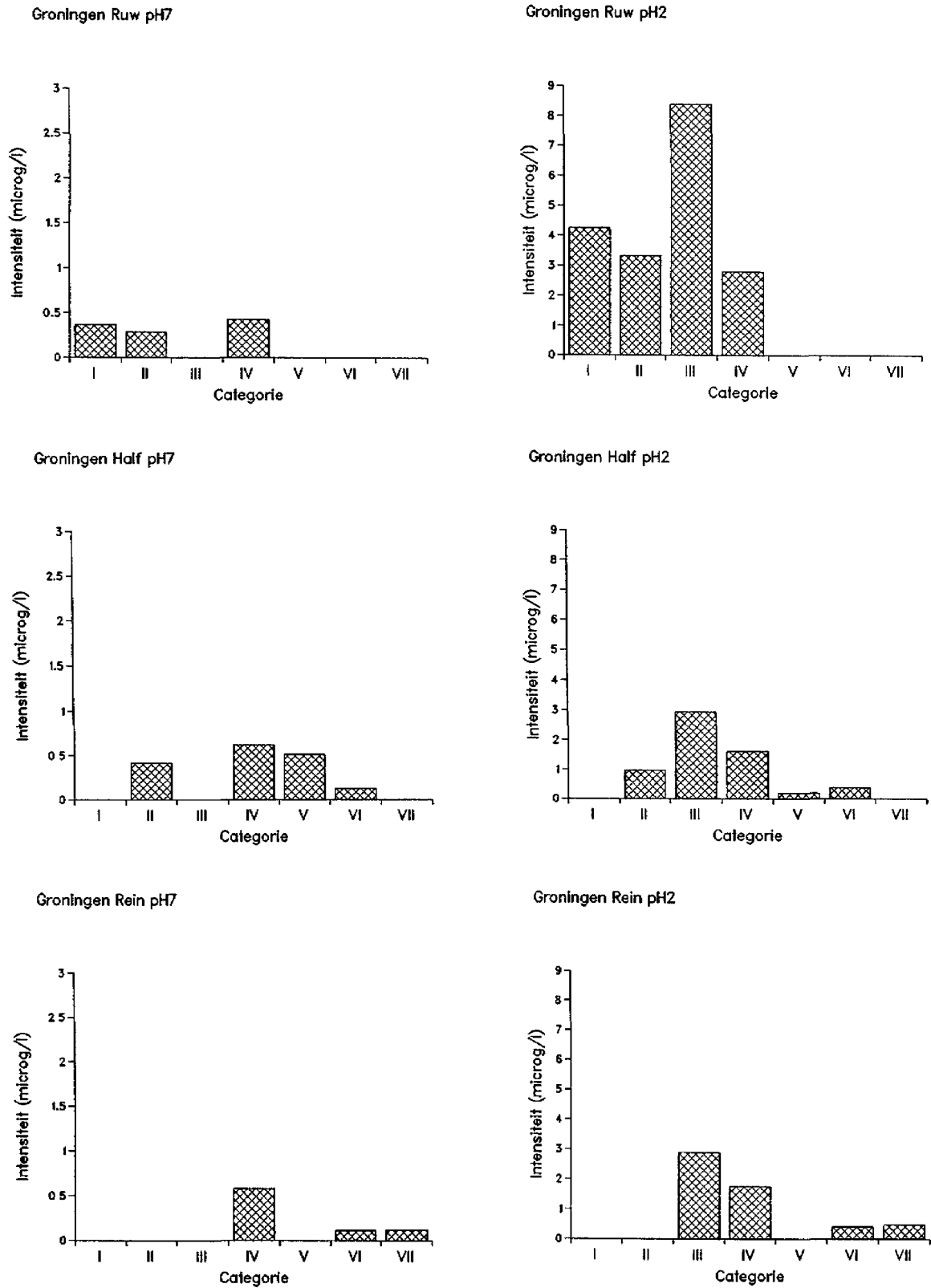
7.7.7 Andijk

In het reine water van Andijk zijn in het GC/MS-screeningsonderzoek geen bestrijdingsmiddelen aangetoond, echter wel in geringe hoeveelheden in het ruwe water en het halfprodukt. Bij de stofgerichte GC/MS analyse werden eveneens aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van lage gehalten bestrijdingsmiddelen, onder andere atrazin, in ruwwater: 50 ng/l, in het halfprodukt: 40 ng/l en in reinwater: 10 ng/l. In ruwwater is met deze methode ook simazin aangetoond. Diacetonglucose (1412) en dibutylftalaat (1837) in het pH=7 isolaat, polyether (1587), een suikerachtige verwant met diacetonglucose (1695) en N,N-dialkylbenzeensulfonamide (1866) in het pH=2 isolaat van reinwater komen ook als anthropogene oppervlaktewaterverontreinigingen voor. De overige verbindingen in de pH=2 fractie zijn voornamelijk zuurstof bevattende verbindingen zoals carbonzuren, terpenoïden, aldehyden en ketonen, alcoholen, ethers en niet nader gedefiniëerde CHO-verbindingen.

In het halfprodukt zijn in de pH=7 isolatiefractioneering tribroommethaan en dibroomacetonitril aangetoond, in de zure isolatiefractioneering mono-, di- en trichloorazijnzuur. Gezien de lage isolatieopbrengsten van laatstgenoemde stoffen bij pH=2, zullen de concentraties in het watermonster veel hoger zijn, dan in de resultatentabel aangegeven. Van deze verbindingen is bekend, dat zij mutageen zijn. Het monster was duidelijk positief in de Amestest met stam TA100 zonder S9 mix. Figuur 41 toont een schoon reinwater bij pH=7 isolatie, terwijl in de zure isolaten een duidelijke afname te zien is van de minder mobiele verbindingen. Opvallend in vergelijking met bijvoorbeeld Leiduin zijn de hoge gehalten van de categorieën I en III in de zure fractie van het ruwe water, en de hogere gehalten van I, III en IV in de neutrale fractie.

7.7.8 Groningen

Simazin, atrazin (1608 en 1632 in pH=7) en mecoprop (1422 in pH=2) zijn de bestrijdingsmiddelen, die met GC/MS zijn aangetoond. Atrazin komt in reinwater voor in een relatief hoge concentratie



Figuur 42 Gehalten van verschillende categorieën organische verbindingen in Groningen-ruw, -half en -rein bij pH=7 en pH=2

(circa 20 $\mu\text{g/l}$). Het ruwwater (Drentsche Aa) bevat veel organisch materiaal van natuurlijke herkomst. Het pH=2 isolaat bevat carbonzuren, terpenoïden en andere CHO verbindingen in een concentratie van enige tientallen microgrammen per liter. Deze verbindingen worden voor circa 30% teruggevonden in het reinwater.

In Figuur 42 is dit in beeld gebracht (let op: schaal van Y-as van pH=2 isolaat: 0 tot 9 $\mu\text{g/l}$). Het accent van de organische componenten in de verschillende watertypes ligt op de hydrofiele en ionogene verbindingen met een hoge mobiliteit, die echter in het halfprodukt na kool al grotendeels verwijderd blijken te zijn. Opvallend zijn de lage gehalten in de pH=7 fracties, en de zeer hoge gehalten in de zure fractie van het ruwe water.

8 RESULTATEN EN DISKUSSIE E. MUTAGENITEIT

8.1 Inleiding

Zoals in Hoofdstuk 7 van deze mededeling beschreven is, wordt in oppervlaktewater een groot aantal organische verbindingen aangetroffen. Afhankelijk van de fysisch-chemische eigenschappen kunnen verschillende van deze verbindingen via de zuiveringsinstallatie ook in het drinkwater terechtkomen en al dan niet schade berokkenen aan de consument. Derhalve dient die informatie verkregen te worden, waarmee de eventuele schade aan de gezondheid van de mens kan worden voorkomen of beperkt.

Het verkrijgen van de nodige informatie kan op een aantal manieren geschieden. In de eerste plaats kunnen de chemisch-analytisch geïsoleerde en geïdentificeerde verbindingen worden getoetst aan de wettelijke normen op drinkwatergebied. Op deze wijze wordt echter maar een zeer beperkte hoeveelheid informatie verkregen, omdat zowel nationaal als internationaal slechts voor een gering aantal organische stoffen een norm is opgesteld. Meer informatie kan verkregen worden door de geïdentificeerde verbindingen te evalueren op grond van de in de literatuur voorhanden zijnde toxicologische gegevens. Deze benadering kan een breed scala aan toxicologische gegevens over diverse stoffen verschaffen. Gelet echter op het feit dat het merendeel van de in het water aanwezige componenten nog niet geïdentificeerd kan worden, wordt hiermee ook nog niet die informatie verkregen die voor een verantwoorde risicoschatting noodzakelijk is. Hierbij komt dat met een beoordeling van individuele componenten voorbij wordt gegaan aan een mogelijke combinatiewerking van de in het water aanwezige stoffen. De individuele beoordeling van stoffen die in water worden aangetroffen en het chemisch-analytisch onderzoek vormen samen wel een belangrijke ondersteuning voor het epidemiologisch-toxicologisch onderzoek. In het laatstgenoemde onderzoek wordt getracht een relatie te leggen tussen het vóórkomen van bepaalde gezondheidseffecten en bijvoorbeeld de consumptie van een bepaald type water. Vanuit toxicologisch oogpunt wordt de meeste informatie verkregen met het testen

van (concentraten van) water in proefdieren, lagere organismen en cel- of orgaanculturen. Door verschillende toxicologische onderzoeksmethoden met elkaar te combineren kunnen veelal die gegevens verkregen worden op grond waarvan voor de mens een schatting van de schade bij inname van het betreffende water kan worden gemaakt. De gegevens van het toxiciteitsonderzoek kunnen op hun beurt weer als leidraad dienen voor een nader gericht chemisch-analytisch, dan wel een epidemiologisch onderzoek.

8.2 Toxicologische onderzoeksmethoden en criteria

Het vermogen van een stof om schade of een vergiftiging te veroorzaken is afhankelijk van de aard van de stof, de grootte van de dosis, de duur van de blootstelling, en de route waarlangs de stof wordt opgenomen in het lichaam. Het onderzoek naar de giftigheid van stoffen wordt uitgevoerd met een serie qua opzet min of meer gestandaardiseerde dierproeven en toetsen met celkweeksystemen en micro-organismen. In Tabel 20 is een overzicht gegeven van die toetsen die met betrekking tot het onderzoek naar de toxiciteit van drinkwater het meest relevant worden geacht.

De in Hoofdstuk 7 beschreven organische verbindingen worden in het algemeen aangetroffen in concentraties lager dan 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ in oppervlakte- of drinkwater. Indien wordt aangenomen dat de niet geïdentificeerde verbindingen ook in deze lage concentraties aanwezig zijn, dan zullen acuut optredende vergiftigingsverschijnselen zich niet voordoen bij een normale bedrijfsvoering voor de bereiding van drinkwater. Vanuit gezondheidkundig oogpunt is het dan ook slechts zinvol om de aandacht te richten op de chronische effecten en met name die effecten die optreden bij blootstelling aan stoffen, of groepen van verbindingen, waarvoor geen "No Effect Level" (NEL, zie Tabel 20) bestaat, te weten mutagene en carcinogene verbindingen. De NEL is die concentratie of dosis van een stof waarbij in proefdieren geen nadelige effecten meer te vinden zijn. Deze concentratie of dosis dient als basis voor het vaststellen van de Acceptable Daily Intake (ADI).

Tabel 20 Overzicht van toetsen voor het bepalen van de toxiciteit van chemicaliën in (drink)water (ontleend aan Koeman, 1983).

Toets	Voornaamste doelstelling
Acuut	bepaling van de giftigheid bij kortdurende (24 uur of minder) blootstelling aan relatief hoge doseringen of concentraties.
Semi-chronisch	bepaling van de semi-lange-termijn werking (1/10 van de levensduur) bij meestal continue blootstelling; vaststelling van de dosis of concentratie waarbij geen werking meer optreedt (No Effect Level).
Chronisch	bepaling van de lange-termijn werking (gewoonlijk 9/10 van de levensduur bij een meestal continue blootstelling), met bijzondere aandacht voor neurologische, fysiologische, biochemische en hematologische werkingsmechanismen; vaststelling van de dosis waaronder geen effect meer optreedt (No Effect Level). Het onderzoek kan een indicatie geven voor carcinogene werking indien bij de uitvoering speciale voorzieningen worden getroffen voor de tumordetectie.
Mutageniteit	onderzoek naar mutagene eigenschappen en eventuele carcinogene potentie.
Carcinogeniteit	bepaling van de carcinogene werking (blootstelling over een gehele levensduur), alleen uitgevoerd als op grond van structuurverwantschap met bekende carcinogenen of b.v. de uitslag van mutageniteitstoetsen een carcinogene werking wordt verwacht.
Reproductie	onderzoek naar effecten op de vruchtbaarheid, de vrucht en het pasgeboren jonge dier, en het moederdier, toeneming van gevoeligheid in opeenvolgende generaties.
Teratogeniteit	onderzoek naar de invloed op de ongeboren vrucht; toediening gedurende de hele dracht of alleen tijdens de periode van de organogenese.

Een NEL, en daarmee dus ook een ADI, kan niet worden vastgesteld voor mutagene en carcinogene verbindingen, omdat bij niet-toxische doses moet worden aangenomen dat het moleculaire lot van een mutagene of carcinogene stof bij de verschillende processen in de cel proportioneel is met de dosis. In termen van waarschijnlijkheid zal er zelfs bij de laagste dosis een zekere kans zijn dat één molecuul van een mutagene of carcinogene stof, of de metaboliëten hiervan, tot een irreversibele beschadiging zal leiden. Indien echter blootstelling door de aanwezigheid van deze verbindingen in het milieu onvermijdelijk is, of indien men bereid is bepaalde risico's te aanvaarden vanwege het voordeel van het gebruik van deze verbindingen, dan kan het gewenst zijn grenswaarden vast te stellen. Bij het vaststellen van deze grenswaarden wordt door de Wereldgezondheidsorganisatie (WHO) uitgegaan van een acceptabel risico van één extra kanker geval per honderdduizend personen die hun gehele leven zijn blootgesteld aan de betreffende stof. Het voorgaande impliceert niet dat aan de niet-mutagene/carcinogene verbindingen geen aandacht geschonken hoeft te worden; bepaalde invloeden op de gezondheid kunnen bij een chronische belasting per definitie niet worden uitgesloten. Hierbij dient men onder andere te denken aan de invloed van verbindingen op het gedrag of de toxische werking van andere verbindingen (antagonisme en synergie) en een mogelijke accumulatie van stoffen in het lichaam. Speciale aandacht dient ten slotte geschonken te worden aan die stoffen die effecten op de reproductie veroorzaken of teratogeen zijn, omdat verschillende effecten reeds bij zeer lage concentraties gevonden zijn (Saxén, 1981).

8.3 Enkele genetisch toxicologische aspecten

8.3.1 Mutageniteit

Mutagene stoffen zijn stoffen die irreversibele structuurveranderingen (mutaties) kunnen aanbrengen in het erfelijk materiaal (DNA) van levende organismen. Globaal kunnen de volgende 3 klassen van genetische veranderingen worden onderscheiden:

1. **genmutaties** - deze zijn beperkt tot veranderingen binnen één enkel gen en zijn microscopisch niet zichtbaar. Op moleculair niveau worden twee typen onderscheiden, de basepaarssubstitutie en de "frameshift"mutatie;
2. **structurele chromosoomafwijkingen** - deze veranderingen zijn een gevolg van het optreden van breuken en zijn in het algemeen microscopische waarneembaar;
3. **numerieke chromosoomafwijkingen** - deze vloeien voort uit een onregelmatige verdeling van de chromosomen tijdens de celdeling. Het resultaat is dat de dochtercellen een chromosoom te veel of te weinig bezitten.

Genetische veranderingen kunnen zowel in lichaamscellen als in geslachtscellen optreden. In lichaamscellen spelen zij mogelijk een rol bij de inductie van tumoren. In geslachtscellen kunnen veranderingen in het erfelijk materiaal bij volgende generaties aanleiding geven tot veelal nadelige afwijkingen. Op welke wijze een verandering in de geslachtscellen tot uitdrukking komt hangt af van het feit of zij dominant dan wel recessief is. Dominante mutaties zullen in het algemeen bij de eerstvolgende generatie tot uitdrukking komen, recessieve mutaties kunnen zich op langere termijn manifesteren.

8.3.2 Detectiemethoden voor mutagene verbindingen

Voor de detectie van de mutageniteit van chemische stoffen kunnen diverse zogenaamde kortdurende genotoxiciteitstesten worden toegepast. Van deze testen is de Salmonella thyphimurium mutageniteitstest (Amestest) een veel gebruikte test. Andere kortdurende testen zijn o.a. testen met gisten en/of schimmels, het fruitvliegje (*Drosophila melanogaster*) en celkweeksystemen met cellen van zoogdieren. Al deze verschillende testsystemen hebben hun eigen specificiteit en specifieke detectiecapaciteit. Mede gelet op de specifieke werking van veel mutagene agentia houdt dit in dat geen enkele test afzonderlijk als voldoende betrouwbaar beschouwd kan worden en dat derhalve voor het vaststellen van de mutageniteit van een stof voor de mens meerdere testen, ook wel een

batterij van testen genoemd, gebruikt dienen te worden. Op grond hiervan werd gesteld dat de mogelijke mutagene eigenschappen van een stof onderzocht dienen te worden met één test met bacteriën en twee testen met hogere organismen (gist, fruitvlieg, zoogdiersysteem). Een stof wordt als mogelijk mutageen voor de mens beschouwd indien ten minste twee van de bovengenoemde testen een positief resultaat opleveren (Gezondheidsraad, 1981). Vooralsnog is deze benadering ook voor mengsels gekozen.

Het voorgaande houdt in dat met de resultaten verkregen in het huidige onderzoek, waarin de mutageniteit van het water alleen met de Amestest werd gedetecteerd, in principe geen uitspraak gedaan kan worden over het al dan niet mutageen zijn van het water voor de mens. De Amestest is echter de test die uitgebreid toegepast is, en wordt, voor de evaluatie van de genotoxiciteit van (drink)water. Worden de resultaten verkregen met de Amestest vergeleken met die van andere kortdurende testen dan levert dit bovendien een vrij consistent beeld op, waardoor met de Amestest een goede indicatie voor de mutageniteit van het (drink)water wordt verkregen (Meier, 1988).

8.3.3 De Amestest

Met de Amestest kunnen die stoffen worden gedetecteerd die in het DNA van levende organismen zogenaamde gen- of puntmutaties veroorzaken. Op moleculair niveau worden twee typen genmutaties onderscheiden, de basepaarssubstitutie en de "frameshift"mutatie. Zoals hiervoor reeds vermeld is, kunnen deze genmutaties een rol spelen bij de inductie van tumoren in lichaamscellen, dan wel aanleiding geven tot veelal nadelige afwijkingen indien deze genetische verandering optreedt in de geslachtscellen.

De Amestest wordt gewoonlijk uitgevoerd met de stammen TA98 en TA100 van de bacterie *Salmonella thyphimurium*, omdat deze stammen het meest gevoelig blijken te zijn voor het testen van (drink)water (Zeiger, 1987). Met de stam TA98 worden die stoffen opgespoord die de bovengenoemde frameshift mutaties bewerkstelligen, de stam TA100 detecteert die stoffen die een basepaarssubstitutie veroorzaken.

Gesuggereerd wordt dat met de stam TA98 voornamelijk mutagene stoffen van natuurlijke oorsprong, en met de stam TA100 hoofdzakelijk stoffen van industriële oorsprong worden gedetecteerd (Zoeteman et al., 1982; Loper, 1984). Een nader onderscheid tussen de verschillende groepen van mutagene verbindingen kan gemaakt worden door in de Amestest gebruik te maken van de S9-fractie van leverhomogenaten van de rat, waarmee een metabole activering of inactivering kan worden geïmiteerd. Op deze wijze werden zowel in grondwater als in oppervlaktewater verschillende typen mutagene activiteit gekarakteriseerd (Kool et al., 1982; Kool en Van Kreijl, 1988).

8.3.4 Carcinogeniteit

Het proces waarbij een normale cel wordt omgezet in een kankercel wordt carcinogenese genoemd. Dit proces verloopt in meerdere stappen en onder invloed van een aantal factoren. In een relatief eenvoudig model, dat ontleend is aan de huidcarcinogenese, wordt de carcinogenese verdeeld in twee fasen, te weten initiatie en promotie. Initiatie is de eerste stap in het proces en bewerkstelligt de omzetting van een normale cel in een geïnitieerde cel. Elke stof die een initiatie veroorzaakt wordt een initiator genoemd. Initiatie is een irreversibel proces, waarvan verondersteld wordt dat het gepaard gaat met wijzigingen van de genetische informatie. Promotie is de stap, of verzameling van stappen, die nodig is om een individueel geïnitieerde cel uit te doen groeien tot een populatie van bepaalde omvang. Hiermee wordt de kans vergroot op een volgende stap, namelijk de omzetting in een minder goedaardige kankercel. Een stof die het proces van promotie bewerkstelligt wordt promotor genoemd. In het algemeen wordt aangenomen dat de vroege stadia van promotie reversibel zijn.

8.3.5 Mutageniteit "versus" carcinogeniteit

Zoals in Tabel 20 vermeld is kunnen de resultaten van het mutageniteitsonderzoek aanleiding geven tot het opzetten van een carcinogeniteitsonderzoek. Kanker en mutageniteit blijken echter slechts gedeeltelijk aan elkaar te zijn gerelateerd. Zo kunnen met de kortdurende genotoxiciteitstesten alleen die stoffen worden gedetecteerd die initiërende eigenschappen hebben. Of er een initiatie optreedt bij blootstelling aan deze stoffen kan echter alleen worden aangetoond in een proefdiersysteem; bij de inductie van tumoren is een breed spectrum van genetische veranderingen betrokken, waarbij juist een aantal belangrijke veranderingen niet met een kortdurende mutageniteitstest kan worden gedetecteerd. Hierbij komt nog dat carcinogene stoffen die geen initiërende werking hebben, zoals de niet-genotoxische carcinogenen (zie Tabel 21), ook niet door middel van kortdurende proeven kunnen worden gedetecteerd. Door de Gezondheidsraad (1988) is dan ook gesteld dat de chronische dierproef bepalend dient te zijn bij het vaststellen van de carcinogeniteit van stoffen. Kortdurende testen dienen opgevat te worden als een belangrijk hulpmiddel bij het opsporen van carcinogene verbindingen.

Tabel 21 Mogelijkheden bij het vergelijken van kortdurende genotoxiciteitsproeven met de carcinogeniteitsproef bij proefdieren (naar Douglas et al., 1988).

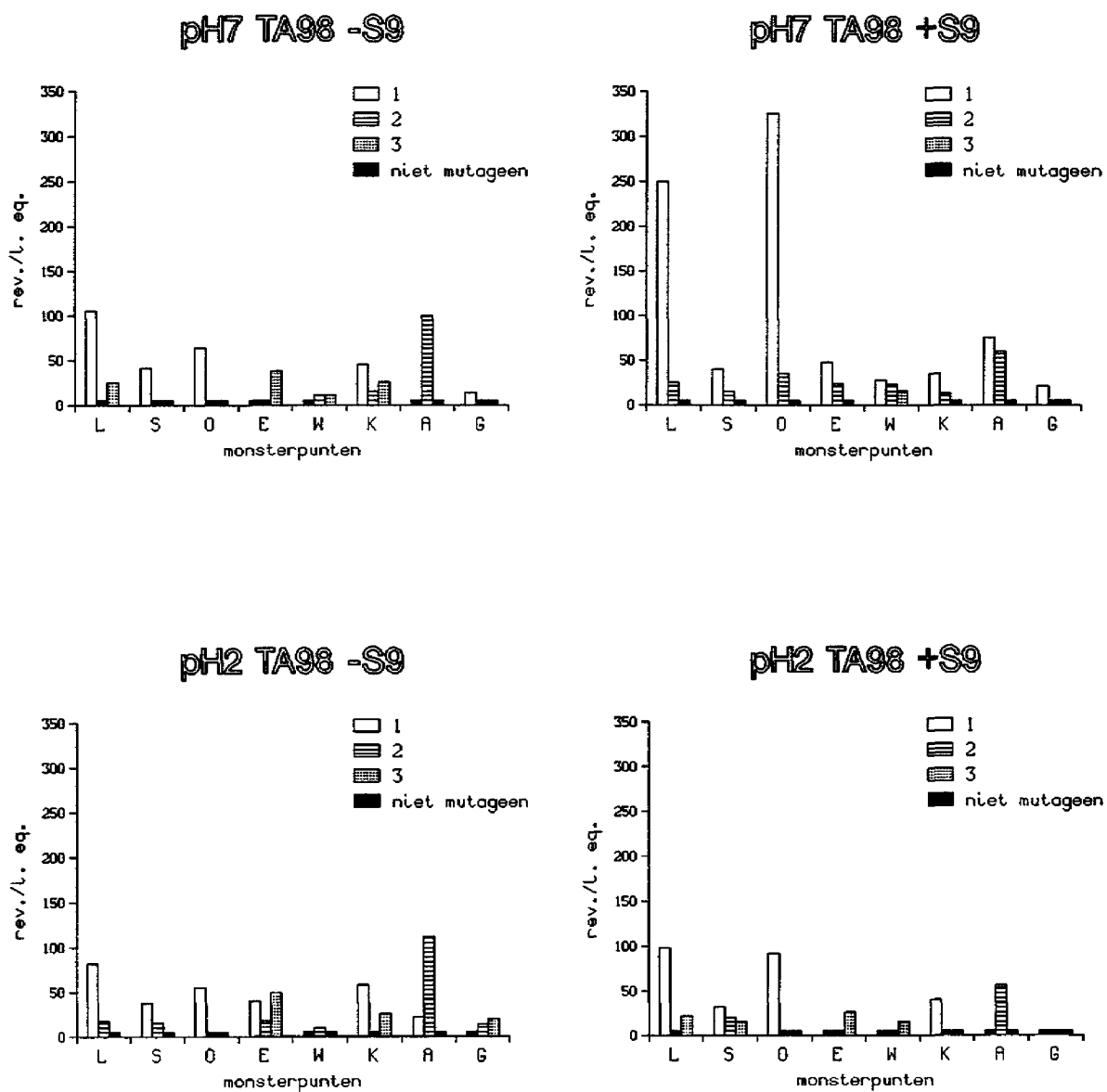
	genotoxisch	niet-genotoxisch
carcinogeen	I	III
niet-carcinogeen	IV	II

8.4 Resultaten mutageniteitsonderzoek

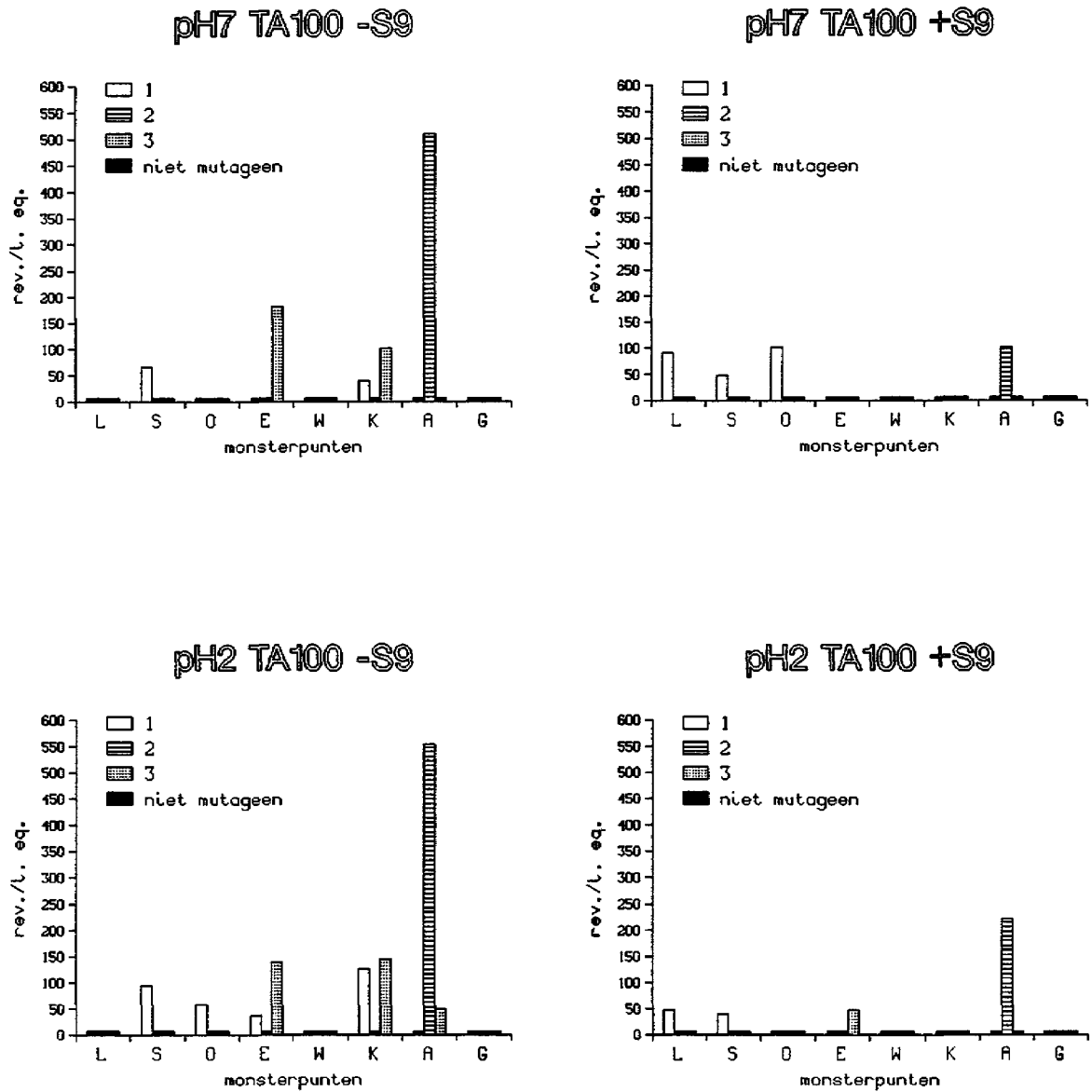
8.4.1 Mutageniteit in de onderzochte monsters

In het huidige onderzoek werd in het oppervlaktewater bij zes van de acht produktiebedrijven in het algemeen een relatief lage mutagene activiteit aangetroffen. Deze activiteit werd hoofdzakelijk aangetoond met de stam TA98. Zoals hiervoor reeds vermeld is, houdt dit in dat de genotoxische verbindingen waarschijnlijk van natuurlijke oorsprong zijn. Een relatief matige tot hoge mutagene activiteit voor de stam TA98 werd aangetroffen in de pH7 fractie van de monsters uit het Haringvliet en het WRK-water, indien deze fracties getest werden in de aanwezigheid van de S9-mix (Figuur 43). De hoogte van deze mutagene activiteit wijkt echter niet af van de waarnemingen die in het kader van het RIWA-meetnet werden uitgevoerd met monsters uit de Rijn (Puijker en Van Genderen, 1989).

De in het oppervlaktewater gevonden mutageniteit bleek bij de meeste bedrijven door de verschillende zuiveringsprocessen nagenoeg geheel verwijderd te kunnen worden. De mutagene activiteit voor de stam TA98 die in de pH=2 en pH=7 fractie van het reine water van de produktiebedrijven Kralingen, Weesperkarspel, Enschede, Groningen en Scheveningen werd gevonden, kan marginaal genoemd worden (zie Figuur 43). Hiertegenover staat echter dat mutageniteit ook kan worden geïntroduceerd tijdens de zuivering. Een niet te verwaarlozen, relatief matige mutagene activiteit voor de stam TA100 werd namelijk aangetroffen in de pH=2 en pH=7 fracties van het reine water Kralingen en Enschede. Een opvallend hoge mutagene activiteit werd gevonden met de stam TA100, zonder de S9-mix, op het monsterpunt voor het koelfilter in Andijk (zie Figuur 44). Opvallend is dat de mutagene activiteit in de testen met de S9-mix sterk gereduceerd is ten opzichte van de testen zonder de S9-mix. Dit houdt in dat de mutagene verbindingen ook in het lichaam van hogere organismen, waaronder de mens, na leverpassage min of meer geïnactiveerd kunnen worden.



Figuur 43 De mutageniteit in de XAD pH=7 en pH=2 fracties gedetecteerd met de stam TA98 van *Salmonella thyphimurium* in de Amestest, met en zonder toevoeging van de S9-mix.
 1 = ruw; 2 = halfprodukt; 3 = rein.



Figuur 44 De mutageniteit in de XAD pH=7 en pH=2 fracties gedetecteerd met de stam TA100 van *Salmonella thyphimurium* in de Amestest, met en zonder toevoeging van de S9-mix. 1 = ruw; 2 = halfprodukt; 3 = rein.

8.4.2 Invloed van chloring op de mutageniteit

Worden de verschillende zuiveringsprocessen met elkaar vergeleken, dan kan hieruit worden opgemaakt dat de gemeenschappelijke basis voor de introductie van de mutageniteit gevonden kan worden in het chloren van het water. Deze conclusie wordt niet alleen ondersteund door vergelijkbare studies (Kool et al., 1982; Van der Gaag et al., 1982a, 1982b; Van der Gaag et al., 1985; Kool en Van Kreijl, 1984; Wilcox en Williamson, 1986; Loper et al., 1985), maar ook door laboratorium experimenten en "pilot-plant" studies (Zoeteman et al., 1982; Kruihof et al., 1985; Miller et al., 1986). De resultaten van dit onderzoek bevestigen verder de conclusie dat de stam TA100, getest zonder de S9-mix, het meest gevoelig is voor de opsporing van mutagene chloringsproducten (Zoeteman et al., 1982; zie ook Meier, 1988).

8.4.3 Toxicologische betekenis van de gevonden mutageniteit

De toxicologische betekenis van de stoffen die in kortdurende genotoxiciteitstesten, zoals de Amestest, een verhoging of introductie van de mutageniteit bij chloring veroorzaken is tot op heden nog niet volledig opgehelderd. Met de Amestest, en de overige kortdurende genotoxiciteitstesten, wordt namelijk alleen een kwalitatief beeld verkregen en is de voorspellende waarde van deze tests dan ook beperkt (zie Douglas et al., 1988). Zoals hiervoor reeds vermeld is dient voor het vaststellen van het biologische eind-effect de chronische dierproef bepalend te zijn. In een beperkt aantal chronische onderzoeken met muizen werd echter geen verband gevonden tussen het consumeren van gechloord drinkwater en het optreden van kanker (Meier en Bull, 1985; Meier et al., 1986; Wilcox en Williamson, 1986; Kopfler et al., 1987). Een Nederlands carcinogeniteitsonderzoek met ratten die gevoed werden met gechloord drinkwater dat bereid werd uit Rijnwater en tot 68 maal werd geconcentreerd leidde eveneens tot negatieve resultaten (Kool et al., 1985). In chronische dierproeven met een aantal geïdentificeerde nevenprodukten van chloring werd slechts een beperkt

bewijs voor de carcinogene werking van deze verbindingen verkregen (Kool et al., 1985; Bull, 1985). De resultaten verkregen met proefdieren zijn op hun beurt echter weer niet in overeenstemming met epidemiologische studies. In de Verenigde Staten werd namelijk een statistisch verband aangetoond tussen het ontstaan van blaaskanker bij de mens en het zeer langdurig (40 jaar of meer) gebruik van gechloord drinkwater dat bereid werd uit oppervlaktewater. Voor het ontstaan van andere typen kanker, zoals kanker aan de maag en darmen, werd geen duidelijk statistisch verband aangetoond met het consumeren van gechloord drinkwater (Cantor et al., 1985). Andere verontreinigingen dan chloor, of de nevenprodukten hiervan, zijn tot nu toe nog niet in een epidemiologisch onderzoek betrokken.

Voor de discrepantie tussen de bovengenoemde typen mutageniteitsonderzoek zijn, naast de genoemde tekortkomingen in de kortdurende genotoxiciteitstesten, verschillende oorzaken aan te wijzen. In de studies met de muizen werd onder andere alleen het beenmerg als doelorgaan onderzocht en werden de blaas en het maag-darmkanaal niet in het onderzoek betrokken. Hiernaast kan het negatieve resultaat ook veroorzaakt zijn door binding van de mutagenen aan bestanddelen van het serum tijdens transport en distributie in het lichaam, terwijl ook metabole inactivering een rol gespeeld kan hebben. Deze laatste, zogenaamde toxicokinetische factoren spelen bij de mens uiteraard ook een rol.

8.5 Toxicologische beoordeling van geïdentificeerde verbindingen

8.5.1 Criteria en classificaties

In het oppervlaktewater van de verschillende onderzochte lokaties werden met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie in totaal 268 verschillende verbindingen geïdentificeerd (zie Hoofdstuk 7). Deze verbindingen werden beoordeeld op grond van de in de literatuur vermelde mutageniteits- en carcinogeniteitsgegevens. De resultaten van de uitgevoerde evaluaties zijn vermeld in de Tabellen 22 en 23. In Tabel 22 zijn de verbindingen genoemd

die geïsoleerd werden bij pH=7, Tabel 23 geeft een opsomming van de stoffen die geïsoleerd werden bij pH=2. De evaluaties van de individuele verbindingen werden uitgevoerd aan de hand van de gegevens vermeld in "Dangerous properties of industrial materials" (Sax en Lewis, 1989). De in dit werk vermelde mutageniteitsgegevens zijn hoofdzakelijk afkomstig uit het gegevensbestand van het Environmental Mutagenic Information Centre (EMIC), terwijl de carcinogeniteitsgegevens ontleend zijn aan de U.N. International Agency for Research on Cancer (IARC) monographs en het EPA Genetic Toxicology Program.

De resultaten van de uitgevoerde carcinogeniteits studies worden door de IARC onderscheiden in de volgende categorieën: sufficient evidence of carcinogenicity, limited evidence of carcinogenicity, inadequate evidence of carcinogenicity en evidence suggesting lack of carcinogenicity. Op grond hiervan worden er 4 groepen van verbindingen onderscheiden: 1. carcinogenen, 2. verdacht carcinogenen, 3. stoffen die op grond van de uitgevoerde carcinogeniteitsstudies niet in een bepaalde categorie kunnen worden geplaatst, en 4. waarschijnlijk niet-carcinogene verbindingen. Voor de duidelijkheid is echter in dit hoofdstuk alleen gebruik gemaakt van de classificaties carcinogeen (groep 1) en verdacht carcinogeen (groep 2 en 3). Een stof wordt als mogelijk kankerverwekkend beschouwd indien hiervoor bij de mens aanwijzingen gevonden zijn, maar ook indien is aangetoond dat de stof in proefdieren tumoren veroorzaakt.

In Tabel 22 en 23 worden de volgende verschillende mutageniteitsonderzoeken genoemd: testen met bacteriën (voornamelijk de Ames-test), testen met gisten of schimmels, de Drosophila-test en testen met zoogdieren (inclusief de mens). Onder de testen met zoogdieren vallen zowel in vitro systemen (cel- of orgaankweken) als intacte dieren (in vivo testsystemen). Er wordt geen onderscheid gemaakt tussen testen met geslachtscellen of lichaamscellen. Een "+" betekent dat met het betreffende testsysteem een positief resultaat is gevonden, een vermeend positief resultaat is weergegeven met een "(+)". Een "-" is vermeld indien met een testsysteem een negatief resultaat is geboekt. Indien er geen "+" of "-" is weergegeven,

betekent dit dat voor het betreffende testsysteem geen gegevens werden vermeld in de geraadpleegde literatuur.

Met behulp van de genoemde testsystemen kunnen verschillende typen mutageniteit worden gedetecteerd. De geselecteerde testen komen overeen met die van het minimumpakket aan testen dat voorgesteld is door de Gezondheidsraad om een stof als mutageen voor de mens te kunnen kwalificeren (zie ook 8.3.2). Een positief resultaat in twee of meer systemen kan derhalve aanleiding geven, of gegeven hebben, tot de kwalificatie mutageen voor de mens of het inzetten van een carcinogeniteits-studie met proefdieren.

In de literatuur wordt het begrip teratogeen vaak onder één noemer geplaatst met mutageen en carcinogeen, omdat een teratogeen effect zich o.a. kan manifesteren als gevolg van een verandering in het erfelijk materiaal van het embryo. In de Tabellen 22 en 23 is dan ook aangegeven voor welke stoffen een teratogeen effect is gevonden.

8.5.2 Aangetoonde mutagene, verdacht carcinogene, en verdacht teratogene verbindingen

Van de 268 verschillende, geïdentificeerde verbindingen konden van 44 stoffen geen toxicologische gegevens achterhaald worden. Van 48 verbindingen werden er mutageniteits- en/of carcinogeniteits-gegevens aangetroffen in de literatuur. Van 4 verbindingen werden er alleen teratogene gegevens gevonden. De gevonden gegevens zijn vermeld in de Tabellen 22 en 23. In een aantal gevallen was het niet mogelijk met behulp van GC/MS een onderscheid te maken tussen verschillende isomeren van een bepaalde verbinding. Voor een toxicologische evaluatie dient dit onderscheid echter wel gemaakt te worden. Indien van toepassing zijn de betreffende isomeren dan ook vermeld in de tabellen.

Van de 52 vermelde verbindingen voldoen er 12 aan de eisen op grond waarvan de kwalificatie mutageen voor de mens kan worden gegeven. Deze verbindingen zijn tribroommethaan, dibroomacetonitril, N,N-dimethylaniline, triethylfosfaat, chinoline, tri(2-chloorethyl)-fosfaat, atrazine, 4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon, bromacil,

Tabel 22 In oppervlaktewater geïdentificeerde mutagene verbindingen, geïsoleerd met XAD bij pH=7. Aangegeven is in welk testsysteem een effect werd gevonden: B = test met bacteriën, G/S = test met gisten of schimmels, D = test met *Drosophila melanogaster*, Z = test met zoogdiercellen.
 1) verdacht carcinogene verbinding
 2) verdacht teratogene verbinding
 Zie voor een nadere uitleg de tekst op pagina 146.

Spectrum nummer	Stofnaam	testsysteem				
		B	G/S	D	Z	
86	tribroommethaan	+		+	+	
86	dibroomacetonitril	+			+	
105	ethylbenzeen				+	2)
127	cyclohexanol				+	
202	benzaldehyde				(+)	
259	N,N-diethylacetamide				(+)	
336	1,2-dichloorbenzeen	-	-		+	1)
336	1,3-dichloorbenzeen		+			
336	1,4-dichloorbenzeen	-	+			
343	3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on				+	1)
373	acetofenon		+			
393	4-methylfenol				+	1)
432	N,N-dimethylaniline	+			+	1)
472	triethylfosfaat	+			+	2)
551	o-nitrotolueen				+	
551	p-nitrotolueen	+				
571, 1211	m-nitroaniline	+				
700	1-chloor-2-nitrobenzeen	+				
712,874,882	3,4-dichlooraniline		+			
752	chinoline	+	+		+	
825	dimethylftalaat	+				2)
845	m-naftaleen				+	1)
873,912	1-methylnaftaleen	+				
888	dichlobenil				(+)	
1199	acenaftaleen	+				
1354	DEET				+	
1369	diethylftalaat	+				2)
1608	simazine			+		
1624	tri(2-chloorethyl)fosfaat	+			+	
1632	atrazine		+		+	
1759	caffeïne				+	
1896	4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon	+			+	1)
1920	bromacil		+	+	+	
2020	metolachloor	+	+			
2049	difenylamine				+	

Tabel 23 In oppervlaktewater geïdentificeerde mutagene verbindingen, geïsoleerd met XAD bij pH=2. Aangegeven is in welk testsysteem een effect werd gevonden: B = test met bacteriën, G/S = test met gisten of schimmels, D = test met *Drosophila melanogaster*, Z = test met zoogdiercellen.
 1) verdacht carcinogene verbinding
 2) verdacht teratogene verbinding
 Zie voor een nadere uitleg de tekst op pagina 146.

Spectrum nummer	Stofnaam	testsysteem				
		B	G/S	D	Z	
51	urethaan?					1,2)
56	furaancarboxaldehyde	+		+		
58	chloorazijnzuur				+	
127	cyclohexanol				+	
256	trichloorazijnzuur	+				
387	3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on				+	1)
713	3-chloor-2-methylaniline				+	
713	3-chloor-4-methylaniline				+	
713	3-chloor-6-methylaniline				+	1)
713	4-chloor-2-methylaniline	+	+		+	1)
728	benzeenazijnzuur					2)
817	ftaalzuuranhydride					2)
1059	p-aminobenzoezuur	+				1,2)
1059	o-aminobenzoezuur	+				1,2)
1244	carbazoal?					1)
1487	3-(4-hydroxyfenyl)-2-propionzuur					2)

metolachloor, furaancarboxaldehyde en 4-chloor-2-methylaniline.

Van de in Tabel 22 en 23 genoemde verbindingen valt geen enkele verbinding onder de classificatie carcinogeen. Wel worden er 13 verdacht carcinogene verbindingen aangetroffen. Deze zijn in de tabellen met een "1)" aangegeven. Opvallend is dat slechts 3 verbindingen, te weten N,N-dimethylaniline, 4,4'-bis(dimethyl- amino) benzofenon en 4-chloor-2-methylaniline, zowel mutageen als verdacht carcinogeen zijn.

Het zal duidelijk zijn dat het aantal genoemde verbindingen te gering is om op grond hiervan conclusies te trekken voor de voorspellende waarde van kortdurende genotoxiciteitstesten. Evenmin kan op grond van het feit dat slechts circa 1% van de DOC-waarde kan worden geïdentificeerd een vergelijking gemaakt worden met de mutageniteitsgegevens die beschreven zijn onder 8.4.

De discrepantie tussen de mutageniteits- en de carcinogeniteitsgegevens toont echter wel aan dat voor een adequate beoordeling van de kwaliteit van het (drink)water de identificatie van de verbindingen in het water, naast het mutageniteitsonderzoek, een belangrijke factor in het geheel is.

In de Tabellen 22 en 23 zijn met "2)" de verdacht teratogene verbindingen aangegeven. De laagste teratogene dosis die voor deze verbindingen in de literatuur vermeld is ligt echter bij 35 mg per kg lichaamsgewicht. Dit houdt in dat het risico op teratogene effecten -indien deze stoffen de zuivering ongehinderd zouden passeren- bij de consumptie van drinkwater gering, zo niet te verwaarlozen is.

8.5.3 Mutagene en verdacht carcinogene verbindingen in drinkwater

In Tabel 24 zijn die mutagene en verdacht carcinogene verbindingen vermeld die in het drinkwater van de onderzochte lokaties zijn gevonden. Uit de tabel blijkt dat twee verdacht carcinogene verbindingen, te weten urethaan en carbazool, in het reine water van alle locaties werden aangetroffen. Opgemerkt dient echter te worden dat de identificatie van deze verbindingen nog nader bevestigd dient te worden. Vrij algemeen verbreid werd ook de mutagene verbinding furaancarboxaldehyde gevonden. Deze stof werd niet aangetroffen bij de lokaties Enschede en Weesperkarspel. Met uitzondering van atrazine blijken de overige verbindingen sterk lokatie-gebonden te zijn.

De aanwezigheid van stoffen met mutagene en/of verdacht carcinogene eigenschappen betekent niet dat er per definitie een bepaald uitgesproken risico voor de gezondheid van alle consumenten is. Zoals in paragraaf 8.2 vermeld is kan, indien blootstelling aan mutagene en/of carcinogene verbindingen onvermijdelijk is, een grenswaarde voor deze verbindingen gesteld worden, waarbij wordt uitgegaan van een klein acceptabel risico. Op grond hiervan zijn door de WHO voor een aantal carcinogene verbindingen grenswaarden gesteld. Deze grenswaarden variëren van 0.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ voor 1,1-dichlooretheen tot 30

8.6 Slotbeschouwing

In het dagelijks leven wordt de mens via het drinkwater waarschijnlijk aan een breder pakket mutagene en (verdacht) carcinogene verbindingen blootgesteld dan dat waarmee tot nu toe de resultaten verkregen zijn in proefdieren en kortdurende testsystemen. Met de huidige concentratie- en isolatietechnieken kan namelijk slechts een deel van het organisch materiaal onderzocht worden. Dit betreft hoofdzakelijk de lipofiele verbindingen die bovendien in het algemeen goed door de zuivering worden verwijderd. Conclusies die gebaseerd worden op alleen het lipofiele deel van de organische contaminanten kunnen derhalve leiden tot een onderschatting van de risico's. In hoeverre het toxicologisch relevante hydrofiele deel een bepaald risico met zich meedraagt dient nader onderzocht te worden.

Samenvattend kan er gesteld worden dat de positieve resultaten van de studies met de kortdurende testsystemen, het aantonen van een mogelijk carcinogeen effect van een aantal geïdentificeerde nevenprodukten van chlooring en de resultaten van de epidemiologische studies vooralsnog suggereren dat chlooring van het drinkwater, indien mogelijk, vermeden dient te worden.

Aangetoond is dat een aantal, al dan niet van chlooring afkomstige, mutagene en verdacht carcinogene verbindingen de zuiveringsinstallaties kan passeren. Het behoeft geen betoog dat de aanwezigheid van deze verbindingen in het drinkwater niet gewenst is. Het huidige onderzoek onderstreept dan ook dat onverkort de noodzaak aanwezig blijft om aan te dringen op het verminderen van de verontreiniging van zowel het oppervlaktewater als de bodem in waterwingebieden door landbouw, industrie en bewoning.

9 SAMENHANG TUSSEN DE DEELONDERZOEKEN

9.1 Inleiding

In dit hoofdstuk volgt een résumé van een aantal aspecten van het onderzoek welke in de voorgaande hoofdstukken fragmentarisch in de discussie van de resultaten aan de orde zijn geweest. In overeenstemming met het doel van het onderzoek wordt nader ingegaan op het vóórkomen van organische verbindingen in de diverse grondstoffen en op de invloed van de aard van de grondstof op de kwaliteit van het geproduceerde drinkwater. Tevens zal aandacht worden besteed aan het effect van de zuivering. Gezien het belang van de bestrijdingsmiddelen problematiek zal dit onderwerp hier apart worden besproken en er wordt bovendien in breder verband ingegaan op het verband tussen de GC/MS resultaten en de resultaten van het stofs specifiek onderzoek.

9.2 Bestrijdingsmiddelen

Bij het stofs specifiek onderzoek zoals beschreven in Hoofdstuk 6 zijn de bepalingmethoden gericht op het leveren van kwantitatieve informatie over de aanwezigheid van de betreffende verbindingen, uitgedrukt in een concentratie. Anders is dit bij het GC/MS onderzoek, waarbij met name de kwalitatieve informatie voorop staat (wel of niet aangetoond). Dit betekent dan ook dat de GC/MS methode zoals beschreven in Hoofdstuk 7 niet is toegespitst op het leveren van kwantitatieve gegevens. Allereerst heeft voor de geïdentificeerde verbindingen geen kwantitatieve evaluatie plaatsgevonden (recovery van de XAD-isolatie en reproduceerbaarheid van de isolatie en GC/MS analyse) en bovendien zal de respons van de massaspectrometer voor deze verbindingen in het algemeen niet gelijk zijn aan die voor de gebruikte interne standaard component. Derhalve moeten de bij het MS onderzoek vermelde concentraties gezien worden als orde grootte indicaties.

In Tabel 25 wordt een overzicht gegeven van de gesommeerde gehalten van de in het stofs specifiek onderzoek geanalyseerde bestrijdings-

middelen in de ruwe en reine waters en in de halfprodukten van de 8 produktiebedrijven (chloorfenolen alsmede cholinesterase remming zijn buiten beschouwing gelaten).

Tabel 25 Gesommeerde gehalten ($\mu\text{g}/\text{l}$) van de onderzochte bestrijdingsmiddelen

lokatie	ruw	half	rein
Leiduin	1.21	0.37	0.10
Scheveningen	0.39	0.12	0.05
Ouddorp	1.22	0.18	0.01
Enschede	0.63	0.16	0.12
Weesperkarspel	0	0	0
Kralingen	0.61	0.36	0.08
Andijk	0.54	0.27	0.10 ¹⁾
Groningen	0.99	0.21	0.39 ¹⁾

1) eindprodukt oppervlaktewaterzuivering, verderop in het proces vindt verdunning met grondwater plaats

Uit de tabel blijkt dat met uitzondering van Weesperkarspel alle produktiebedrijven geconfronteerd worden met aanzienlijke gehalten aan bestrijdingsmiddelen in het ingenomen ruwe water. Uit de resultaten blijkt ook dat deze middelen in de zuivering voor een groot gedeelte worden teruggedrongen. (Een uitzondering hierop is geconstateerd bij Groningen, waar ten tijde van het onderzoek slechts 40% van het waterdebiet over het koolfilter geleid werd en dientengevolge het aanwezige simazin maar gedeeltelijk wordt verwijderd; verderop in het proces wordt echter gemengd met gezuiverd grondwater in een verhouding van 27:73, zodat in het afgeleverde water het gehalte alsnog laag was.) Er kan dan ook gesteld worden dat voor geen van de onderzochte produktiebedrijven het gehalte aan bestrijdingsmiddelen de wettelijke norm van $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ per individueel middel dan wel $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$ voor de som van de middelen in het afgeleverde drinkwater werd overschreden. Ander en meer systematisch onderzoek (Hopman, 1989a) bevestigt dat overschrijdingen in het reine water voor de onderzochte middelen niet vóórkomen.

Tabel 26 Aandeel (%) van de groepen van bestrijdingsmiddelen in het ingenomen water

lokatie	groep bestrijdingsmiddelen ¹⁾					
	OCP	Bent	Dino	Triaz	ClAc	OPP
Leiduin	0	33	17	40	10	0
Scheveningen	3	0	0	87	0	10
Ouddorp	1	25	11	41	2	20
Enschede	11	0	19	70	0	0
Weesperkarspel	-	-	-	-	-	-
Kralingen	2	0	21	61	0	16
Andijk	0	7	24	37	13	0
Groningen	0	0	6	60	34	0

1) OCP = organochloor pesticiden; Bent = bentazon; Dino = dinitrofenolen; Triaz = triazines; ClAc = chlooraceetamiden; OPP = organofosfor pesticiden.

De verdeling naar groepen van bestrijdingsmiddelen in het ruwe water is weergegeven in Tabel 26. Hieruit blijkt dat voor de oppervlaktewater verwerkende bedrijven de groep van de triazines zowel qua gehalten in het ruwe water als qua frequentie van vóórkomen de meest belangrijke groep is. Op alle lokaties waar bestrijdingsmiddelen vóórkomen, zijn triazines aanwezig, en maken zij op gewichtsbasis 40-90% uit van de onderzochte middelen. Bentazon is van belang voor de Rijnwater verwerkende bedrijven, temeer daar deze stof betrekkelijk mobiel is en frequent in het reine water wordt aangetroffen. Qua omvang zijn de dinitrofenolen eveneens van belang, daar zij bij vrijwel alle onderzochte produktiebedrijven vóórkomen. Deze verbindingen blijken evenwel niet door te dringen tot in het reine water. De organofosfor bestrijdingsmiddelen worden teruggevonden in het ruwe water dat van de Maas afkomstig is en in het Haringvliet, echter niet in het daaruit bereide drinkwater. De groep van de chlooraceetamiden komt in lage gehalten voor bij de Rijnwater verwerkende bedrijven en in wat hogere gehalten in de Drentsche Aa. De aanwezigheid van organochloor pesticiden is een lokaal probleem voor Enschede, en in veel mindere mate voor de Maaswater verwerkende bedrijven. Gezien het weinig mobiele karakter leveren deze middelen in de zuivering geen problemen op. Organotin

verbindingen zijn weliswaar in verschillende monsters aangetroffen, maar gezien hun lage concentraties leveren zij geen significante bijdrage aan het totaal gehalte van de aanwezige bestrijdingsmiddelen. Niet aangetoond in het 2^e-fase onderzoek zijn de fungiciden carbendazim en thiabendazol en het metaboliet 2 aminobenzimidazol (2-AB) en de metabolieten cq. contaminanten van de grondontsmettingsmiddelen metamnatrium en dichloorpropeen. In het oriënterend onderzoek zijn dichloorpropaan (DCP) en methylisothiocyanaat (MITC) wel aangetoond in enkele ruwe waters, echter niet in het drinkwater.

De met het GC/MS onderzoek aangetroffen bestrijdingsmiddelen of daaraan verwante stoffen betreffen de volgende verbindingen:

in pH=7 isolaten: dichlobenil, DEET, simazin, atrazin, dichloorfenylethylcarbamaat, bromacil, metolachloor en triadimefon;

in pH=2 isolaten: mecoprop (of isomere vorm), 2,4-DP, tetrachloorbenzoëzuur, tetrachloorftaalzuur en tetrachloorftaalzuuranhydride.

Van deze middelen zijn atrazin, simazin en metolachloor op kwantitatieve basis eveneens in het stofspecifiek onderzoek bepaald. Een vergelijking van beide deelonderzoeken is weergegeven in Tabel 27, waar de GC/MS resultaten als indicatief zijn aangegeven: "o" voor niet aangetoond, "+" voor aangetoond met een genormaliseerde intensiteit tussen 10 en 100 en "++" voor waarden groter dan 100 ten opzichte van de gebruikte interne standaard component.

Bij de vergelijking van de GC/MS resultaten en de resultaten van het stofspecifieke onderzoek moet er rekening mee gehouden worden dat bij de lokaties Scheveningen, Ouddorp, Andijk en Groningen de herhaalde XAD isolaties circa 3 tot 4 maanden later hebben plaatsgevonden dan de bemonstering voor de stofspecifieke bepalingen (zie Hoofdstuk 2). Hierdoor mogen de gevonden gehalten niet zonder meer vergeleken worden. Het is desondanks opmerkelijk dat het vóórkomen en gedrag in de zuivering van de drie bestrijdingsmiddelen in beide deelonderzoeken voor vrijwel alle lokaties hetzelfde beeld geeft: daar waar in het GC/MS onderzoek het betreffende middel niet wordt aangetoond, zijn in het kwantitatief onderzoek de gehalten laag of kleiner dan de analysegrens, en waar hoge gehalten worden gemeten wordt het middel met GC/MS in duidelijk verhoogde concentraties

Tabel 27 Vergelijking resultaten GC/MS onderzoek en stofs specifiek onderzoek.

o = niet aangetoond; + = genormaliseerde intensiteit tussen 10 en 100; ++ = genormaliseerde intensiteit >100.

component	lokatie	ruw		half		rein	
		GC/MS	spec. µg/l	GC/MS	spec. µg/l	GC/MS	spec. µg/l
atrazin	L	++	0.19	++	0.06	+	0.02
	S	++	0.18	+	<0.02	+	0.02
	O	+	0.34	o	0.03	o	<0.02
	E	+	0.26	+	0.06	+	0.06
	W	o	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	K	+	0.17	+	0.11	+	0.06
	A	+	0.09	+	0.08	o	<0.02
	G	+	0.04	++	<0.02	++	0.05
simazin	L	o	0.11	o	0.07	o	<0.02
	S	+	0.16	o	<0.02	o	<0.02
	O	+	0.16	o	0.02	o	<0.02
	E	+	0.18	+	0.07	+	0.06
	W	o	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	K	+	0.10	+	0.04	o	0.02
	A	o	0.04	o	0.04	o	<0.02
	G	++	0.55	o	0.09	o	0.34
metolachloor	L	+	0.03	o	<0.02	o	<0.02
	S	+	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	O	o	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	E	+	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	W	o	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	K	o	<0.02	o	<0.02	o	<0.02
	A	o	0.02	o	<0.02	o	<0.02
	G	o	0.08	o	<0.02	o	<0.02

aangetoond. Ook het gedrag in de zuivering is consistent: een duidelijke afname van de gehalten gaande van ruw naar rein voor alle drie de middelen. Een uitzondering op de goede overeenstemming betreft simazin in Leiduin, waar in het ruwe water een gehalte van omstreeks 0.1 µg/l wordt gemeten, terwijl in het GC/MS onderzoek simazin niet is aangetoond. Tevens wordt in Leiduin-rein met GC/MS een verhoogd gehalte atrazin aangetoond, terwijl met de stofs specifieke bepaling slechts een gehalte van 0.02 µg/l wordt bepaald. Eveneens een slechte overeenstemming is te zien bij atrazin in Groningen-half en -rein en bij dezelfde monsterpunten voor simazin

en tevens voor metolachloor in Groningen-ruw. Deze verschillen kunnen verklaard worden uit hetgeen hiervoor is opgemerkt, namelijk dat het watermonsters betreft van twee verschillende data met een tussentijd van enkele maanden. Het is bekend dat met name het patroon van vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in de Drentsche Aa aan sterke schommelingen onderhevig is (Haak, 1987).

Tabel 28 Met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen en verwante stoffen, weergegeven per lokatie.
 o = niet aangetoond; + = genormaliseerde intensiteit tussen 10 en 100; ++ = genormaliseerde intensiteit >100; (+) = aangetoond, genormaliseerde intensiteit echter <10.

component	lokatie	ruw	half	rein
dichlobenil	L	+	o	o
	S	+	o	o
	K	+	o	o
DEET	L	+	+	o
dichloorfenyl-ethylcarbamaat	L	+	+	+
bromacil	L	+	(+)	o
triadimefon	L	+	o	o
MCPP	L	o	+	o
	S	+	+	o
	O	+	+	o
	E	+	o	o
	K	+	o	o
	A	o	+	o
	G	+	+	o
2,4-DP	O	+	o	o
tetrachloorbenzoëzuur	L	+	+	+
	O	+	+	o
	A	o	+	o
tetrachloorftaalzuuranhydride	L	+	+	+
tetrachloorftaalzuur	L	+	+	o

De aanwezigheid van de overige met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen in de XAD-isolaten is per lokatie weergegeven in Tabel 28, waarbij dezelfde semi-kwantitatieve notatie is gebruikt. De hier genoemde bestrijdingsmiddelen zijn in lage gehalten aanwezig, waarbij met name in Leiduin een groot aantal wordt aangetroffen. Opmerkelijk is hier ook de aanwezigheid van bromacil in het ruwe water en de aanwezigheid van een zeer gering gehalte in het halffabrikaat. De drie zure tetrachloorverbindingen zijn verontreinigingen in de Rijn en hebben mogelijk een relatie met bestrijdingsmiddelen. Voorts is opvallend het vóórkomen van mecoprop (MCP) in lage gehalten bij alle onderzochte productiebedrijven, met uitzondering van Weesperkarspel. Het eveneens tot de groep van de chloorfenoxycarbonsuren behorende 2,4-DP (dichloorprop) wordt alleen in een laag gehalte aangetroffen in Ouddorp. De lage gehalten dichlobenil welke in de ruwe waters van Leiduin, Scheveningen en Kralingen worden aangetroffen, worden niet meer aangetoond in het halfprodukt en het reine water.

9.3 Invloed van de grondstof

Het spreekt voor zich dat de aard van de grondstof medebepalend zal zijn voor de kwaliteit van het geproduceerde drinkwater. De oppervlaktewaters die als grondstof dienen voor de onderzochte productiebedrijven zijn Rijn, Maas, Twentekanaal, Drentsche Aa en diverse polderwaters. Het water uit de Rijn wordt als ruwwater gebruikt als IJsselmeer-, Haringvliet- en Lekkanaalwater, terwijl ook het water uit het Amsterdam-Rijnkanaal afkomstig is van de Rijn. Dit betekent dat in alle gevallen waar Rijnwater als grondstof gebruikt wordt, dit niet direct uit de rivier wordt gewonnen. Hetzelfde geldt voor het Maaswater, dat óf bij Brakel wordt voorbehandeld (Afgedamde Maas), óf de voorzuivering in de Brabantse Biesbosch heeft ondergaan. Bovendien zijn de monsters die als "ruw" zijn benoemd, in een aantal gevallen genomen na een eerste infiltratie of bekken. Voor de organohalogenen parameters uit het oriënterend onderzoek wordt in Tabel 29 een overzicht gegeven van de gehalten DOC, AOX en EOX en de verhouding AOX:EOX voor een aantal ruwe waters welke als representatief kunnen worden aangemerkt. Voor het Haringvliet zijn

geen waarden opgenomen daar het bemonsterde ruwe water zowel in Ouddorp als Haamstede, water betreft na infiltratie en chloring, en na menging met grondwater.

Tabel 29 Vergelijking van DOC, AOX, EOX en AOX:EOX van enkele representatieve ruwe waters in het 1^e-fase onderzoek

grondstof	lokatie	DOC mg/l	AOX µg/l	EOX µg/l	AOX:EOX
Rijn -AR-kanaal ¹⁾	Weesperkarspel	3.2	19	1.0	19
-Lekkanaal	Leiduin	2.2	15	1.4	11
-IJsselmeer	Andijk	5.7	8.1	0.3	27
Maas -WBB	Kralingen	2.8	11	<0.1	>110
-Afged.M.	Scheveningen	3.2	57	1.0	57
Twentekanaal	Enschede	10	29	0.8	36
Drentsche Aa	De Punt	7.8	19	<0.1	>190
Polder	Weesperkarspel	7.9	7	0.3	23
	Katwijk-vliegv.	10	11	0.2	55
	Katwijk-De Pan	nb	34	1.1	31

1) ten tijde van het onderzoek slechts incidenteel gebruikt

Voor de onderlinge vergelijking van de verschillende grondstoffen ten aanzien van de parameters uit het 2^e-fase onderzoek wordt verwezen naar de betreffende figuren in de Hoofdstukken 5 tot en met 8.

Hieronder volgt per grondstof een bespreking van de karakteristieke organisch-chemische parameters.

Rijn

Het ruwe water afkomstig uit de Rijn kenmerkt zich wat de vluchtige verbindingen betreft door de aanwezigheid van organochloor verbindingen zoals trichloormethaan, dichloorethaan en tetrachlooretheen. Uit de gegevens voor het Amsterdam-Rijnkanaal en het Lekkanaal in Tabel 29 vallen de hoge EOX gehalten op en de dienovereenkomstige lage waarden voor de AOX:EOX verhouding. Dit correspondeert met een

relatief grote bijdrage van lipofiele organohalogenen verbindingen, welke typisch zijn voor industriële effluenten. Het verblijf van Rijnwater in het IJsselmeer heeft een verhoging van het DOC gehalte tot gevolg (voornamelijk ten gevolge van biomassa, en voorts door polderwater introductie) en een verlaging van AOX en EOX.

Ook uit de andere deelonderzoeken blijkt dat lipofiel organisch materiaal in een relatief grote mate aanwezig is in het aan de Rijn onttrokken ruwe water. Het meest karakteristiek wordt dit zichtbaar in de HPLC/UV chromatogrammen van de XAD-isolaten waar het Rijnwater een duidelijk piekenpatroon te zien geeft in tegenstelling tot de voornamelijk humeuze bult in de ruwwater-isolaten van de meeste overige grondstoffen. Ook uit de XOS en XON bepalingen volgt de relatief grote bijdrage van lipofiel materiaal, waarbij het XON aanwijzingen geeft voor de additionele aanwezigheid van antropogeen organostikstof, naast datgene wat van humus afkomstig is. Dit wordt bevestigd door het GC/MS onderzoek van de ruwe waters van Leiduin, Ouddorp en Andijk waarin ten opzichte van de overige grondstoffen verhoogde gehalten stikstof- en fosforverbindingen worden aangetoond in de pH=7 fracties.

Ten aanzien van het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in de Rijn is de aanwezigheid van bentazon geheel volgens verwachting, gezien de permanente lozing door de producent ervan. Ook een aanzienlijke bijdrage aan de belasting van de Rijn met bestrijdingsmiddelen levert de groep van de triazines, en in mindere mate de chlooraceetamiden en dinitrofenolen. Voorts worden geringe gehalten aangetroffen van diverse andere middelen in het ruwe water van Leiduin.

In het onderzoek is alleen mutageniteit met de Ames-test aangetoond in het ruwe water van Leiduin en Ouddorp, en wel het meest duidelijk met stam TA98 met toevoeging van S9-mix. Bij de constatering dat in de overige grondstoffen geen significante mutageniteit is aangetroffen moet evenwel opgemerkt worden dat met de XAD-isolaties slechts een deel, en met name het lipofiele deel, van de organische verbindingen geïsoleerd worden. Het mutagene effect van de meer hydrofiele verbindingen is vooralsnog onbekend.

Maas

De beide typen ruwwater welke van de Maas afkomstig zijn hebben reeds een uitgebreide voorzuivering ondergaan, waardoor een niet geheel zuiver beeld verkregen wordt.

Opvallend in vergelijking met de Rijn zijn de hoge waarden voor de AOX:EOX verhoudingen, wat duidt op polair organohalogeën materiaal, (deels) gevormd bij de transport chloring in de voorzuivering. Ook de andere parameters die daarover informatie verschaffen tonen een aanzienlijk hydrofieler karakter van het organisch materiaal dan in de Rijn.

Een opmerkelijk verschil tussen Maas en Rijn is ook dat in de eerstgenoemde met GC/MS geen organozwavel verbindingen worden aangetoond. Voorts worden in de Maas enkele organofosfor bestrijdingsmiddelen aangetroffen en ook zeer lage gehalten γ -HCH.

Van de onderzochte PAK wordt in de Maas alleen pyreen aangetroffen (fenantreen en fluorantheen konden niet geanalyseerd worden), terwijl het totale gehalte lager is dan in de Rijn.

Bij vergelijking van de resultaten van het GC/MS onderzoek voor beide typen voorbehandeld water valt het op dat het water van Scheveningen-ruw meer componenten bevat die bij pH=7 worden geïsoleerd dan het door WBB afgeleverde water.

Het DOC in de Maas is van eenzelfde grootte als in de Rijn.

Twentekanaal

Evenals in de Rijn zijn ook hier vluchtige organochloor verbindingen in het ruwe water aanwezig. Opmerkelijk is een hoog DOC gehalte (biomassa) en de voor onbehandeld ruwwater zeer hoge waarde voor AOX. Dit laatste wordt verklaard door lozing van gechloord koelwater in het Twentekanaal.

Ook het Twentekanaal wordt gekarakteriseerd door de aanwezigheid van relatief veel lipofiel organisch materiaal, en van vrij grote hoeveelheden met GC/MS bepaalde organostikstof en organozwavel verbindingen in de neutrale fracties van de XAD-isolaten.

Typisch voor het Twentekanaal is de aanwezigheid van organochloor pesticiden (HCH's).

Drentsche Aa

Wanneer de kwaliteit van het ruwe water van de Drentsche Aa in beschouwing wordt genomen, moet hierbij opgemerkt worden dat de samenstelling ervan een sterk wisselend karakter heeft. Voor het bemonsterde water valt de aanwezigheid van vluchtige aromaten op, alsmede de zeer hoge waarde voor de AOX:EOX verhouding, wat wederom duidt op de aanwezigheid van relatief veel hydrofiel organohalogeen. In algemene zin geldt voor de Drentsche Aa de afwezigheid van grote hoeveelheden lipofiele verbindingen, zoals blijkt uit de HPLC/UV chromatogrammen. Ook het GC/MS onderzoek geeft aan dat de geïdentificeerde verbindingen voor een zeer groot gedeelte zwak zure organische zuurstofverbindingen betreffen (aldehyden en ketonen, carbonzuren en overige CHO-verbindingen).

De belasting met PAK is gering, echter wel worden diverse bestrijdingsmiddelen aangetroffen in het water van de Drentsche Aa, hetgeen onder andere samenhangt met het landbouwkundig gebruik van het stroomgebied. De middelen welke op het moment van het onderzoek aangetroffen werden, waren triazines en chlooraceetamiden, en in mindere mate dinitrofenolen en MCP.P.

Polderwater

De samenstelling van ruwe waters onttrokken aan polders zal zeer verschillend van samenstelling zijn, afhankelijk van het gebruik, de ligging en de bodemsamenstelling van de polder. In algemene zin kenmerkt het zich door een hoog DOC gehalte en een betrekkelijk laag EOX. Opmerkelijk zijn de hoge waarden voor AOX en EOX in het ruwe water van Katwijk-De Pan. Vluchtige organische verbindingen zijn in het algemeen niet of slechts in zeer lage gehalten aanwezig, echter ten tijde van het oriënterend onderzoek werden in het ruwwater van Katwijk-De Pan verhoogde gehalten dichloorpropan en methylisothiocyanaat aangetoond.

Niet aangetroffen in het polderwater van Weesperkarspel zijn de onderzochte bestrijdingsmiddelen, terwijl met het GC/MS onderzoek ook geen organohalogeen verbindingen zijn aangetoond. De AOX en

X7OX waarden voor het ruwe water van Weesperkarspel zijn eveneens laag.

9.4 Effect van de zuivering

Hoewel het kwantitatieve effect van de zuivering op de onderzochte parameters complex is en in sterke mate bepaald wordt door de individuele procestechnische condities, zijn toch in algemene zin enkele conclusies te trekken op basis van de gegevens uit dit onderzoek.

Duininfiltratie verwijdert THM's en verlaagt in sterke mate AOX, EOX en XOX, waarbij het hydrofiele karakter van het organohalogeen toeneemt, wat blijkt uit de toegenomen AOX:XOX verhouding. Het DOC gehalte verandert bij duinpassage nauwelijks. Wel worden door duininfiltratie de neutrale en zwak zure lipofiele verbindingen voor een groot gedeelte verwijderd, zoals blijkt uit het HPLC/UV piekenpatroon. Ook het neutrale XOS en XON wordt voor circa 50% verwijderd. Hoewel gebaseerd op een beperkt aantal waarnemingen, lijkt het gehalte aan triazines bij duinpassage teruggedrongen te worden, evenals het gehalte aan dinitrofenolen. De aanwezigheid van de chloorether na duinpassage bij Scheveningen (zie Bijlage 2) kan een gevolg zijn van omzettingsreacties in het duin. Het kan echter ook een mogelijke indicatie zijn dat organische verbindingen die jaren geleden in de duinen werden geïnfiltreerd, na verloop van tijd weer in het teruggewonnen water kunnen worden teruggevonden. Om hier uitsluitsel over te geven is nader onderzoek noodzakelijk.

Koolfiltratie verlaagt de AOX en DOC gehalten. Indien gevolgd door een chloring, dan wordt een relatief groot gehalte broomhoudende THM's gevormd: broomgehalte 50-70%, terwijl chloring vóór kool een broomgehalte van slechts 10-30% te zien geeft. Voor neutrale lipofiele verbindingen blijkt koolfiltratie een efficiënte zuiveringstechniek te zijn. Hetzelfde geldt voor zwakzure verbindingen zoals te zien is aan X₂OS gehalten bij Andijk vóór en na kool. Triazines lijken met kool goed verwijderd te worden (Andijk en Groningen) terwijl uit dit onderzoek, vanwege het geringe aantal waarnemingen, geen conclusies te trekken zijn over het gedrag van bentazon bij koolfiltratie.

Het gebruik van chloordioxide als desinfectans geeft geen verhoging van de THM's te zien, terwijl het beeld voor AOX niet consistent is: een verhoging bij Braakman en Castricum, een verlaging of gelijkblijvend bij Andijk.

In algemene zin kan geconcludeerd worden dat de toegepaste zuiveringstechnieken in staat zijn om de gehalten aan verontreinigingen die met de huidige analysetechnieken bepaald kunnen worden aanzienlijk terug te dringen. Wel treedt in de zuivering een verandering op van het aanwezige organische materiaal naar een meer polair karakter. Dit houdt in dat het deel wat analyseerbaar is daarmee relatief kleiner wordt.

De isolatietechnieken die gebruikt worden bij de analyses van organische microverontreinigingen in water zijn gebaseerd op dezelfde fysisch-chemische adsorptie en partitie mechanismen als die waarop de zuiveringstechnieken gebaseerd zijn. Dit houdt in dat om een volledig beeld te krijgen van het effect van de zuivering er aanvullende isolatietechnieken ontwikkeld moeten worden om meer inzicht te krijgen in het gedrag en de betekenis van de polaire en ionogene organische verbindingen. Ook geldt dit ten aanzien van de analysetechnieken voor polaire verbindingen in combinatie met identificatietechnieken.

10 CONCLUSIES

Rekening houdend met de beperkingen van het onderzoek, zoals besproken in Hoofdstuk 3, zijn uit de resultaten gecombineerd met de aanvullende (bedrijfs)informatie de volgende conclusies te trekken:

vluchtige verbindingen

- De aangetoonde vluchtige organische verbindingen zijn voor een deel afkomstig uit het oppervlaktewater, waar het vooral gechloreerde C₁-C₃-koolwaterstoffen betreft en voorts gechloreerde benzenen, vluchtige aromaten en tetrahydrofuraan. Zij komen voor in gehalten van enkele tienden µg/l.

-Trihalomethanen, welke het grootste aandeel vormen van de vluchtige verbindingen, worden voornamelijk geïntroduceerd bij de chloring in de zuivering. Na chloring kan het totaal gehalte aan THM oplopen tot enkele tientallen µg/l.

- Bij chloring ná koolfiltratie wordt een verhoogd broomaandeel in het totaal gevormde THM-gehalte gevonden, in de vorm van bromoform en chloordibroommethaan.

- Bij de bedrijven waar chloring een onderdeel van het zuiveringsproces vormt, zijn relaties aan te geven tussen het THM-gehalte en AOX en tussen het THM-gehalte en EOX. Per type grondstof zijn deze relaties verschillend.

organische stof

- Hoge DOC-gehalten worden gevonden in polderwater, Twentekanaal en Drentsche Aa.

- Door infiltratie, snelfiltratie of langzame zandfiltratie wordt het DOC vrijwel niet verwijderd, deels echter wel door coagulatie alsmede door koolfiltratie al dan niet voorafgegaan door ozonisatie.

- Het totale piekoppervlak van HPLC/UV profielen van XAD-isolaten correleert zeer significant met het DOC-gehalte.

- Het HPLC/UV piekoppervlak van de XAD-isolaten bij pH=2 is 3 tot 10 maal groter dan bij pH=7. Aannemende dat de UV-adsorptie gelijk is, komt dit overeen met 3 tot 10 maal de hoeveelheid organisch materiaal, hetgeen in overeenstemming is met de bevindingen in andere deelonderzoeken (onder andere GC/MS en groepsparameters).
- Het aantal discrete verbindingen in de XAD-isolaten, die met HPLC/UV als pieken in het chromatogram zichtbaar gemaakt worden, is het grootst in het ruwe water afkomstig van de Rijn en het Twentekanaal, en het kleinst in de Drentsche Aa.
- In de XAD-isolaten bij pH=7 zijn voor alle onderzochte monsters meer discrete verbindingen aanwezig dan in de overeenkomende isolaten bij pH=2.
- De verbindingen in de pH=7 fracties laten zich in de zuivering beter verwijderen dan die in de pH=2 fracties.
- De verschillen in de polariteitsverdeling van de met XAD-hars uit het ruwe en reine water geïsoleerde verbindingen zijn in een aantal gevallen te verklaren uit de toegepaste zuivering, dan wel uit de gebruikte grondstof: koolfiltratie en ozonisatie geven het geïsoleerde materiaal een polairder karakter, terwijl de isolaten van ruwwater onttrokken aan de Rijn meer lipofiel materiaal bevatten.

organohalogenen

- Hoge AOX, EOX en XOX gehalten corresponderen met in de zuivering toegepaste chlooring.
- Globaal geldt dat $AOX = 30$ tot 60 maal EOX en $AOX = 5$ tot 10 maal X_7OX . Voor het ruwwater blijkt het aandeel van lipofiel organohalogenen in de Rijn groter dan in de andere grondstoffen.
- In dit onderzoek lijkt antropogeen organohalogenen bij duininfiltratie te worden verwijderd tot 15-30% van het oorspronkelijke gehalte.

organozwavel en organostikstof

- De gehalten XOS en XON in de zure XAD-fracties zijn 1 tot 5 maal groter dan in de overeenkomende neutrale isolaten.

- Het aanwezige XOS en XON kan volledig verklaard worden uit de natuurlijke aanwezigheid van humeus materiaal.
- Er bestaat een zeer significante correlatie tussen DOC en XOS en tussen DOC en XON.
- Het in het Rijnwater aanwezige XON is lipofieler van aard dan het XON in de overige grondstoffen, en is deels van antropogene oorsprong.
- Bij duininfiltratie wordt het neutrale XOS en XON voor circa 50% verwijderd, terwijl het zure XOS en XON vrijwel niet afneemt.
- Zowel het zure als het neutrale XOS en XON worden bij ozonisatie en koolfiltratie verminderd.

fenolindex

- Van de acht onderzochte productiebedrijven is alleen een relatief hoge fenolindex gemeten in Weesperkarspel, die vrijwel geheel in de zuivering wordt verwijderd.

anionische detergenten

- In de onderzochte ruwe waters zijn anionische detergenten aanwezig in gehalten tussen 20 en 50 $\mu\text{g}/\text{l}$; ze worden vrijwel volledig in de zuivering verwijderd.

polycyclische aromatische koolwaterstoffen

- Gezien de ten gevolge van analytische problemen ontbrekende waarden voor fluorantheen en fenantreen, welke doorgaans als de meest prominent aanwezige PAK gelden, is er uit dit onderzoek onvoldoende duidelijkheid te verkrijgen over het vóórkomen en gedrag van PAK.
- Pyreen komt voor in gehalten tot 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$, en anthraceen tot 0.07 $\mu\text{g}/\text{l}$.

polychloor bifenylen

- In geen van de monsters zijn PCB-gehalten aangetroffen groter dan de analysegrens van 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$.

EDTA/NTA

- Zowel EDTA als NTA worden in ruwwater aangetroffen in een orde-grootte van circa 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.
- De aanwezigheid en het gedrag levert vooralsnog geen consistent beeld op, zodat nader onderzoek gewenst is.

bestrijdingsmiddelen

- Van de onderzochte bestrijdingsmiddelen komen bentazon en tria-zines in de hoogste gehalten voor.
- Bentazon wordt aangetroffen in water afkomstig van de Rijn. In de zuivering neemt het bentazon-gehalte weliswaar af, maar het wordt bij de onderzochte bedrijven niet volledig verwijderd.
- Van de triazines worden alleen atrazin, simazin en desmetryn aangetroffen, en tevens de metabolieten desethylatrazin en desiso-propylatrazin. De gehalten aan triazines nemen in de zuivering duidelijk af, met name bij duininfiltratie en koolfiltratie.
- Alle onderzochte dinitrofenolen worden aangetroffen, en wel in gehalten tot circa 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ in het ruwe water. In de zuivering lijken zij volledig verwijderd te worden.
- Chlooraceetamides zijn in enkele ruwe waters aangetroffen in gehalten tot circa 0.15 $\mu\text{g}/\text{l}$. Zij blijken in de zuivering goed verwijderd te worden.
- Van de onderzochte organofosfor bestrijdingsmiddelen wordt alleen azinphos-methyl in het ruwe water van één lokatie aangetroffen in een gehalte groter dan 0.05 $\mu\text{g}/\text{l}$. In het reine water zijn alle gehalten kleiner dan de gemiddelde analysegrens van 0.03 $\mu\text{g}/\text{l}$. In enkele gevallen worden in het halfprodukt verhoogde gehalten gevonden (alle $<0.1 \mu\text{g}/\text{l}$).
- Er is geen correlatie tussen de aanwezigheid van organofosfor bestrijdingsmiddelen en de cholinesterase remming.
- De in enkele ruwe waters geconstateerde cholinesterase remmende werking (tot 0.35 $\mu\text{g}/\text{l}$ paraoxon) is in alle reine waters afwezig.
- De fungiciden carbendazim en thiabendazol en het metaboliet 2-AB worden niet aangetroffen.

- Organotin verbindingen worden nergens aangetroffen in gehalten groter dan $0.01 \mu\text{g/l}$
- Het vóórkomen en het gedrag van chloorfenolen levert op basis van de analyseresultaten geen consistent beeld op. Nader onderzoek is gewenst.
- In enkele ruwe waters komen organochloor pesticiden (HCH-isomeren) voor in gehalten tot $0.03 \mu\text{g/l}$. Deze worden in de zuivering volledig verwijderd.
- Dichloorpropan wordt aangetroffen in het ruwe water van Castricum, Ouddorp, Katwijk en Groningen in gehalten kleiner dan $0.1 \mu\text{g/l}$. In Katwijk bij het onttrekkingspunt De Pan wordt in het ruwe water methylisothiocyanaat gemeten in een gehalte van $0.3 \mu\text{g/l}$. In het reine water worden DCP en MITC nergens aangetroffen.

GC/MS

- Van het organisch materiaal in water, gemeten als DOC, wordt afhankelijk van het watertype 0.1 tot 0.7% geanalyseerd met behulp van GC/MS.
- Van het met GC/MS aangetoonde organisch materiaal is circa 65% geïdentificeerd of gekarakteriseerd (= circa 40% van het aantal aangetoonde verbindingen).
- Circa 60% van de verbindingen, geïsoleerd bij beide pH's en afkomstig van het ruwwater, wordt teruggevonden in het halfprodukt en circa 40% in het reinwater.
- Op massabasis blijkt ongeveer 10% van de in halfprodukt en reinwater aanwezige organische verbindingen niet afkomstig te zijn van de grondstof, maar tijdens het proces geïntroduceerd te worden.
- Van de in de verschillende zuiveringsstadia aangetoonde verbindingen kan circa 20% aangemerkt worden als antropogeen.
- Bij pH=7 worden met XAD vooral antropogene verbindingen uit het water geïsoleerd, bij pH=2 vooral verbindingen van biologische oorsprong.
- De antropogene chloor-, stikstof-, zwavel- en fosforverbindingen afkomstig uit het ruwwater worden met hoog rendement verwijderd in de zuivering tot circa 20% van het oorspronkelijke gehalte.

- De bij pH=2 geïsoleerde verbindingen zijn in grote mate persistent in de zuivering.
- In enkele watermonsters na chloring zijn mono-, di- en trichloorazijnzuur en dichloor- dibroomacetonitril aangetoond in concentraties die waarschijnlijk, gezien het lage isolatierendement van deze verbindingen, in de grootteorde van meerdere tienden van microgrammen per liter zijn. De isolaten van deze watermonsters waren duidelijk positief in de Amestest.

mutageniteit

- Een relatief matige tot hoge mutageniteit voor de stam TA98 in de Amestest is aangetroffen in de neutrale fracties van de monsters Leiduin-ruw en Ouddorp-ruw
- In het ruwwater van de overige zes bedrijven is een relatief lage mutagene activiteit voor de stam TA98 aangetroffen.
- De in het ruwwater gevonden mutageniteit wordt bij de meeste bedrijven door de verschillende zuiveringsprocessen nagenoeg geheel verwijderd.
- Chloring introduceert een relatief matige tot hoge mutageniteit voor de stam TA100, getest zonder de S9-mix.
- Toevoeging van de S9-mix in de Amestest geeft een aanzienlijke reductie van de door chloring geïntroduceerde mutageniteit.
- Van de 268 met behulp van GC/MS geïdentificeerde verbindingen zijn voor 48 ervan mutageniteits- en/of carcinogeniteitsgegevens in de literatuur aangetroffen.
- Voor 12 van de deze 48 verbindingen kan de kwalificatie "mutageen voor de mens" gegeven worden.
- Er zijn 13 verschillende verdacht carcinogene verbindingen in ruwwater monsters aangetroffen.
- Hiervan zijn 3 verbindingen zowel mutageen als verdacht carcinogeen.
- In het reine water van de 8 onderzochte lokaties zijn in totaal 12 verschillende verbindingen aangetroffen die mutageen en/of verdacht carcinogeen zijn.

aard van de grondstof

- De organische microverontreinigingen in ruwwater afkomstig van de Rijn worden gekenmerkt door een relatief groot aandeel van lipofiele verbindingen.
- In het ruwwater onttrokken aan de Rijn zijn vluchtige organochloor verbindingen aanwezig in gehalten van enkele tienden $\mu\text{g/l}$.
- Van de onderzochte bestrijdingsmiddelen zijn bentazon, atrazines, dinitrofenolen en chlooraceetamiden aangetroffen in de Rijn. Tevens worden lage gehalten van enkele andere middelen in de Rijn aangetroffen.
- De organische microverontreinigingen in de Maas hebben een aanzienlijk hydrofieler karakter dan die in de Rijn.
- Voor de Maas zijn geen met GC/MS analyseerbare organozwavel verbindingen aangetroffen in de XAD-isolaten.
- Het gehalte aan geanalyseerde PAK is in de Maas lager dan in de Rijn.
- Van de onderzochte bestrijdingsmiddelen worden in de Maas behalve triazines en dinitrofenolen ook organofosfor en organochloor pesticiden aangetroffen.
- Evenals in de Rijn worden in het Twentekanaal vluchtige organochloor verbindingen aangetroffen en zijn de organische microverontreinigingen voor een relatief groot deel lipofiel van aard.
- Met GC/MS is in de neutrale fractie van de XAD-isolaten een betrekkelijk grote hoeveelheid organostikstof en organozwavel verbindingen aangetoond.
- Behalve triazines en dinitrofenolen zijn in het Twentekanaal organochloor pesticiden aangetroffen.
- De organische verbindingen in de Drentsche Aa hebben een overwegend hydrofiel karakter.
- Van de onderzochte bestrijdingsmiddelen waren op het moment van het onderzoek in de Drentsche Aa relatief hoge concentraties chlooraceetamiden aanwezig en tevens werd simazin in een hoge concentratie aangetroffen.
- Polderwater kenmerkt zich door een hoog DOC gehalte.

- De belasting van polderwater met bestrijdingsmiddelen is afhankelijk van de lokatie; in Weesperkarspel werden geen van de onderzochte middelen aangetroffen.

effect van de zuivering

- Bij duininfiltratie worden trihalomethanen verwijderd en worden de organohalogeene groepsparameters (AOX, EOX en XOX) verlaagd.
- Bij duinpassage wordt het neutrale XON en XOS voor circa 50% verwijderd, het zure XON en XOS wordt niet verlaagd.
- Koolfiltratie verlaagt het AOX en DOC gehalte en blijkt een verlaging te bewerkstelligen van de concentraties neutrale en zwak zure, lipofiele verbindingen.
- Verbindingen die met de huidige analysetechnieken bepaald kunnen worden, worden in de toegepaste zuiveringstechnieken voor een aanzienlijk deel teruggedrongen.
- In de zuivering krijgt het aanwezige organische materiaal een meer hydrofiel karakter, waardoor het analyseerbaar deel relatief kleiner wordt.

11 LITERATUUR

- AMES, B.M., J. McCANN and E. YAMASAKI (1975). "Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian-microsome mutagenicity test". Mut. Res. 31, 347-364.
- BULL, R.J. (1985). "Carcinogenic and mutagenic properties of chemicals in drinking water". Sci. Total Environ. 47, 385-413.
- CANTOR, K.P., R. HOOVER, P. HARTGE, T.J. MASON, D.T. SILVERMAN and L.I. LEVIN (1985). "Drinking water source and risk of bladder cancer: a case-control study". In: Water chlorination: chemistry, environmental impact, and health effects (R.L. Jolley et al., eds.), vol. 5, pp. 143-149. Lewis, Chelsea, MI.
- DOUGLAS, G.R., D.H. BLAKEY and D.B. CLAYSON (1988). "Genotoxicity tests as predictors of carcinogens: an analysis". Mut. Res. 196, 83-93.
- GAAG, M. VAN DER (1985). "Wat betekent de Amestest voor de drinkwater praktijk?" H₂O 18, 506-508.
- GAAG, M.A. VAN DER, J.C. KRUIHOF en L.M. PUIJKER (1985). "The influence of water treatment processes on the presence of organic surrogates and mutagenic compounds in water". Sci. Total Environ. 47, 137-153.
- GAAG, M.A. VAN DER, A. NOORDSIJ and J.P. ORANJE (1982a). "Presence of mutagens in Dutch surface water and effects of water treatment processes for drinking water preparations". In: Mutagens in Our Environment, Liss, New York, pp. 277-286.
- GAAG, M.A. VAN DER, A. NOORDSIJ, C.L.M. POELS en J.C. SCHIPPERS (1982b). "Oriënterend onderzoek met analytisch-chemische en genotoxicologische meetmethoden naar het effect van waterbehandelingsprocessen". H₂O 15, 539-546.
- GAAG, M.A. VAN DER en J.P. ORANJE (1984). "Gebruik van de Amestest bij het mutageniteitsonderzoek van water". H₂O 17, 257-261.
- GEZONDHEIDSRAAD (1981). "Advies inzake mutageniteit van chemische stoffen". Uitgegeven door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne (VAR 47).
- GEZONDHEIDSRAAD (1988). "Advies inzake de beoordeling van de carcinogeniteit van chemische stoffen II". Uitgegeven door de Gezondheidsraad, Den Haag.

- GROOT, M.N.M. DE (1989). "Opmerkingen betreffende de bepaling van cholinesterase remmende stoffen". Interne notitie, Heemstede (GWA).
- HAAK, B.J., J.W. KIEFT, A.I.A. SOPPE en W.C. WIJNTJES (1987). "Bestrijdingsmiddelen in de Drentsche Aa". Beleidsnotitie, Groningen (GWG).
- HOPMAN, R. (1988). "Een inventarisatie van de aanwezigheid van bentazon en andere bestrijdingsmiddelen in het ruwe en reine water van oevergrondwater- en oppervlaktewaterverwerkende bedrijven in Nederland". Deel 1, Rapport SWO 88.313, Nieuwegein (KIWA).
- HOPMAN, R. (1989a). Interne notitie onderzoeksresultaten bestrijdingsmiddelen in het ruwe en reine water van oppervlaktewaterverwerkende bedrijven in Nederland. Rapport in voorbereiding, Nieuwegein (KIWA).
- HOPMAN, R. (ed.) (1989b). "Bestrijdingsmiddelen en drinkwatervoorziening". Mededeling in voorbereiding, Nieuwegein (KIWA).
- KIWA (1989). "Screeningsonderzoek van organische verbindingen in een extract met behulp van massaspectrometrie". Analysevoorschrift, Nieuwegein (KIWA).
- KOEMAN, J.H. (1983). "Algemene inleiding in de toxicologie". Pudoc, Wageningen.
- KOOIJ, D. VAN DER (ed.) (1985). "Drinkwater uit Oevergrondwater". Mededeling nr.89, Nieuwegein (KIWA).
- KOOL, H.J. and C.F. VAN KREIJL (1984). "Formation and removal of mutagenic activity during drinking water preparation". Water Res. 18, 1011-1016.
- KOOL, H.J. en C.F. VAN KREIJL (1988). "Mutagene activiteit in drinkwater met als bron grondwater". H₂O 12, 316-319.
- KOOL, H.J., C.F. VAN KREIJL, E. DE GREEF en H.J. VAN KRANEN (1982). "Presence, introduction and removal of mutagenic activity during the preparation of drinking water in the Netherlands". Environ. Health Perspect. 46, 207-214.
- KOOL, H.J., F. KUPER, H. van HAERINGEN and J.H. KOEMAN (1985). "A carcinogenicity study with mutagenic organic concentrates of drinking water in The Netherlands". Food Chem. Toxicol. 23, 79-85.

- KOPFLER, F.C., H.P. RINGHAND, J.R. MEIER and W. KAYLOR (1987). "Comparison of mutagenic activity of chlorinated aquatic and commercial humic substances". Paper presented at the Sixth Water Chlorination Conference, May 3-8, 1987, Oak Ridge, TN.
- KRUIITHOF, J.C., en J.A.M. VAN PAASSEN (1980). "Onderzoek naar de verwijdering van trihalomethanen door actieve koolfiltratie". Rapport SWE 298, Nieuwegein (KIWA).
- KRUIITHOF, J.C., A. NOORDSIJ, L.M. PUIJKER and M.A. VAN DER GAAG (1985). "The influence of water treatment processes on the formation of organic halogens and mutagenic activity by post chlorination". In: Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects (R.L. Jolley et al., eds.), vol. 5, pp. 1137-1163. Lewis, Chelsea, MI.
- LOPER, J.C. (1984). "Biological testing of waterborne organics". In: Organic Pollutants in Water: Sampling, Analysis and Toxicity Testing (I.H. Suffet and M. Malaiyandi, eds.). Advances in Chemistry Series 214, American Chemical Society, pp. 595-604.
- LOPER, J.C., M.W. TABOR, L. ROSENBLUM and J. DeMARCO (1985). "Continuous removal of both mutagen and mutagen-forming potential by an experimental full-scale granular activated carbon treatment system". Environ. Sci. Technol. 19, 333-339.
- MARON, D.M. and B.N. AMES (1983). "Revised methods for the Salmonella mutagenicity test". Mutation Res. 113, 173-215.
- MATERS, W.L. (1976). "De microbiologische vorming en de organisch chemische structuur van humus". Afstudeerverslag, Delft (Technische Hogeschool).
- MEIER, J.R. (1988). "Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water". Mut. Res. 196, 211-245.
- MEIER, J.R. and R.J. BULL (1985). "Mutagenic properties of drinking water disinfectants and by-products". In: Water chlorination, environmental impact and health effects (R.L. Jolley et al., eds.), vol. 5, pp. 207-236. Lewis, Chelsea, MI.
- MEIER, J.R., C.J. RUDD, W.F. BLAZAK, E.S. RICCIO and R.G. MILLER (1986). "Comparison of the mutagenic activities of water samples disinfected with ozone, chlorine dioxide, monochloramine, or chlorine". Environ. Mutagen. 8, 55.

- MILLER, R.G., F.C. KOPFLER, L.W. CONDIE, M.A. PEREIRE, J.R. MEIER, H.P. RINGHAND, M. ROBINSON and B.C. CASTO (1986). "Results of toxicological testing of Jefferson Parish pilot plant samples". Environ. Health Perspect. 69, 129-139.
- NOORDSIJ, A. (1980). "Kwaliteitsmeting van water". Rapport SWI 263, Nieuwegein (KIWA).
- NOORDSIJ, A., J. VAN BEVEREN en A. BRANDT (1983). "Isolation of organic compounds from water for chemical analysis and toxicological testing". Int. J. Environ. Anal. Chem. 13, 205-217.
- NOORDSIJ, A., J. VAN BEVEREN en A. BRANDT (1984). "De betekenis van verschillende isolatietechnieken voor toepassing in de praktijk". H₂O 17, 242-248.
- NOORDSIJ, A. (1988). "Evaluatie van de fenol-indexbepaling volgens NEN 6670". Rapport SWO 88.325, Nieuwegein (KIWA).
- NOORDSIJ, A. (1989). "Organische stoffen in (drink)water". Mededeling in voorbereiding, Nieuwegein (KIWA).
- PUIJKER, L.M. en J. VAN GENDEREN (1989). "Organische microverontreinigingen in de Rijn en Maas in 1988: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit". Rapport SWO 89.245, Nieuwegein (KIWA).
- RIWA, (1988). "Gegevensverwerking RIWA meetnet, 1988". Nieuwegein (NV WRK).
- ROOK, J.J. (1977). "Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters". Environ. Sci. Technol. 6, 478-482.
- SAX, N.I. and R.J. LEWIS (1989). "Dangerous properties of industrial materials". Vol. I, II & III, Seventh edition. Van Nostrand Reinhold, New York.
- SAXÉN, L. (1981). "Tests in vitro for teratogenicity". In: Testing for toxicity (J.W. Gorrod, ed.), pp. 185-198. Taylor & Francis Ltd., London.
- VEENENDAAL, G., C.G.E.M. VAN BEEK en L.M. PUIJKER (1986). "Organische stoffen in grondwater". Mededeling nr.97, KIWA, Nieuwegein.
- WILCOX, P. and S. WILLIAMSON (1986). "Mutagenic activity of concentrated drinking water samples". Environ. Health Perspect. 69, 141-149.

- ZEIGER, E. (1987). "Carcinogenicity of mutagens: predictive capability of the Salmonella mutagenesis assay for rodent carcinogenicity". *Cancer Res.* 47, 1287-1296.
- ZOETEMAN, B.C., J. HRUBEC, E. DE GREEF and H.J. KOOL (1982). Mutagenic activity associated with by-products of drinking water disinfection by chlorine, chlorine dioxide, ozone and uv-irradiation". *Environ. Health Perspect.* 46, 197-205.

Haamstede

In de onderzochte monsters werden geen noemenswaardige verontreinigingen aangetoond.

Ouddorp

Het ruwwater monster is een mengsel van grondwater en geïnfiltreerd Haringvlietwater. In het ruwe water is behalve trichloormethaan een spoor dichloorpropanaan aangetoond, welke als verontreiniging vóórkomt in formuleringen van het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen. Het AOX is waarschijnlijk afkomstig van het Haringvlietwater. In het reine water is een lage concentratie van trihalomethanen aangetoond ($1.2 \mu\text{g/l}$), gevormd bij de desinfectiechloring welke tot 1 oktober 1988 in gebruik was. Ook de geringe stijging van het AOX is hieraan te wijten. Vergelijking van de monsters van Haamstede en Ouddorp, die een identieke oorsprong en behandeling hebben, leert dat in het ruwe water de AOX-waarden en het DOC in Ouddorp ongeveer twee maal zo hoog zijn dan in Haamstede. Mogelijk spelen langere verblijftijd in het infiltratiepakket en een ander mengverhouding van grondwater en infiltraat een rol, welke hier voor een deel uit polderwater bestaat. Bovendien bestaat de bodem in Ouddorp uit veen, hetgeen het hogere DOC verklaart. De zuivering in Haamstede verwijdert het AOX, terwijl in Ouddorp door de chloring AOX gevormd wordt.

St. Jansteen

Behalve AOX ($10 \mu\text{g/l}$) is in het ruwe polderwater en in het reine water geen verontreiniging op significant niveau aangetoond. Het gevonden AOX is na de zuivering niet afgenomen. Het heeft een hydrofiel karakter.

Katwijk

In het ruwe water van De Pan is trichloormethaan aanwezig. Ook zijn de AOX en EOX waarden hoger dan in ruw water van het vliegveld. De

aanwezigheid van dichloorpropan en methylisothiocyanaat in het ruwe water van De Pan duiden op het gebruik van de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en metamnatrium. Beide worden echter niet in het reine water teruggevonden.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat het innamepunt De Pan vanaf april 1988 niet meer in gebruik is.

Enschede

Het organochloor in het ruwe water van het Twentekanaal is typisch voor rivier-oppervlaktewater. Zo ook het AOX dat overwegend een polair karakter heeft (AOX:EOX = 36) en voor onbehandeld oppervlaktewater een hoge waarde heeft. Opvallend is de verontreiniging met iso-octanol, mogelijk afkomstig van weekmakers, en de C9-C12 alkanen. Beide laatstgenoemde verontreinigingen blijken tegen de verwachting in tijdens de zuivering niet in concentratie af te nemen. Een verontreiniging van het water in het bedrijf of bij de monsterneming moet niet uitgesloten worden. Tijdens het verblijf van het water in het spaarbekken treedt wel een afname op van de vluchtige chlooralkanen. Het niet vluchtige trichloorbenzeen is na het spaarbekken niet afgenomen evenmin als AOX, EOX en DOC. Chloring van het water geeft in reinwater het te verwachten beeld van trihalomethanen, AOX en EOX.

De monsterneming in augustus 1987 levert voor alle parameters lagere waarden, evenwel met een vrijwel identiek patroon. Mogelijk spelen hierbij de relatief korte verblijftijden in bekken en bodem een rol, dan wel een verschillende verhouding van de debieten over de beide snelfilter straten. De verontreiniging met alkanen en iso-octanol is in dat monster niet aangetoond.

Weesperkarspel

De organochloor verbindingen in ruw Amsterdam-Rijnkanaal zijn typisch voor rivierwater, evenals het AOX (19 µg/l). In het polderwater met een hoog DOC gehalte (7.9 mg/l) zijn alkanen en naftaleen aangetoond. Het AOX en EOX zijn aanwezig in lagere gehalten dan in het kanaalwater. Tijdens de zuivering in de Loenderveenseplas en in

BIJLAGEN

- 1 Schematische weergave van de zuiveringsprocessen
- 2 Inventarisatie 1^e- en 3^e-lijns kwaliteitscontrole
- 3 Gesommeerde analyseresultaten GC/MS
- 4 tm. 10 Gedrag van stoffen in de zuivering

BIJLAGE 1 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE ZUIVERINGSPROCESSEN

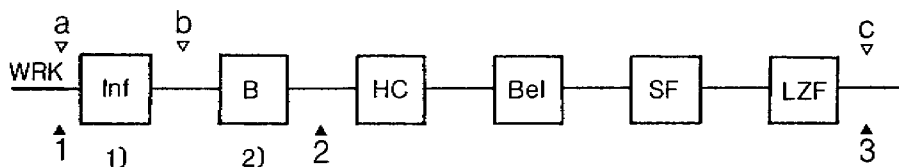
In deze bijlage worden in schema de zuiveringsprocessen van de 18 onderzochte produktiebedrijven weergegeven en die van de betrokken watertransportbedrijven. Hierin zijn aangegeven de monsterpunten voor de 1^e-fase (a, b, c etc.) en die voor de 2^e-fase (1 t/m 3), de data van de monsternemingen en de gebruikte benamingen. Op de lokaties waar de XAD-bemonstering op een andere datum heeft plaatsgevonden dan de monsternemingen voor de stofspecifieke bepalingen, is dit apart vermeld.

Bij de schema's van een aantal lokaties wordt bovendien aanvullende informatie gegeven over de procesvoering.

De gebruikte symbolen zijn als volgt:

AKF	=	aktief koolfilter
B	=	bekken
Bel	=	beluchting
C	=	poederkool
Cl	=	chloring
ClO ₂	=	chloordioxide
Coag	=	vlokvorming/-verwijdering
HC	=	hardheidscorrectie
Inf	=	infiltratie
LZF	=	langzaam zandfilter
MnO ₄	=	permanganaat
O ₃	=	ozonisatie
pH	=	pH-correctie
SF	=	snelfilter
()	=	incidenteel
ARK	=	Amsterdam-Rijnkanaal
GW	=	grondwater
WBB	=	water geleverd door WBB
WRK	=	water geleverd door WRK

1.1 LEIDUIN



1^e-fase:

- a. WRK-verdeelvijver (870519)
- b. na duininfiltratie (870519)
- c. rein (870519)

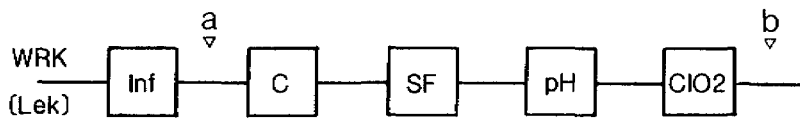
2^e-fase:

- 1. ruw (880516)
- 2. half (880516)
- 3. rein (880516)

procesinformatie:

- 1) verblijftijd 2 tot 3 maanden
- 2) Oranjekom

1.2 CASTRICUM

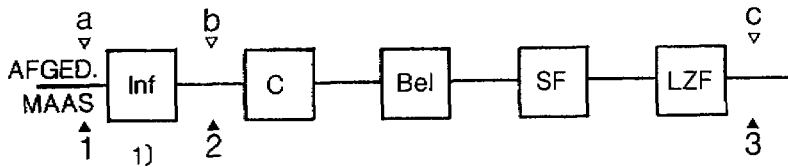


1^e-fase:

a. na duinfiltratie (870519)

b. rein (870519)

1.3 SCHEVENINGEN



1^e-fase:

- a. Afgedamde Maas voor duininfiltratie (870601)
- b. na duininfiltratie (870601)
- c. rein (870601)

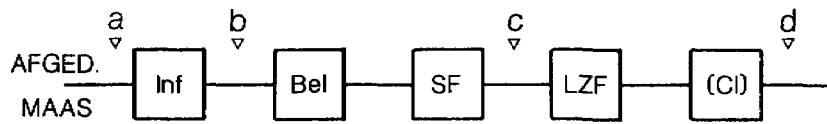
2^e-fase:

1. ruw (880606; XAD: 880606)
2. half (880606; XAD: 881012)
3. rein (880606; XAD: 881012)

procesinformatie:

- 1) verblijftijd 10 weken tot 2 jaar:
 - na 10 weken: 50% teruggewonnen
 - na 40 weken: 80% teruggewonnen
 - na 60 weken: 90% teruggewonnen

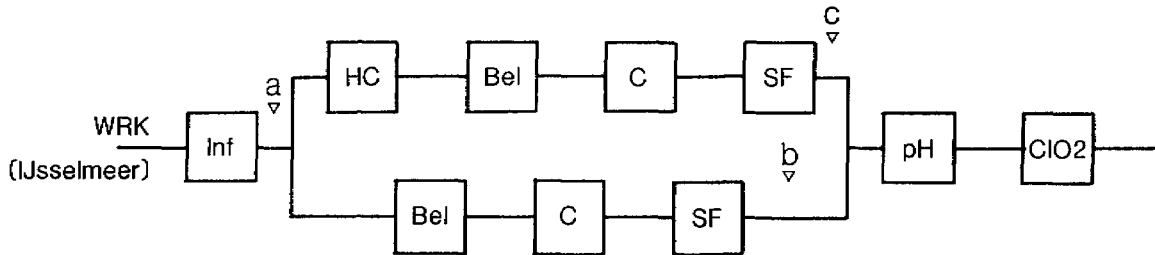
1.4 MONSTER



1^e-fase:

- a. Afgedamde Maas voor duininfiltratie (870601)
- b. na duininfiltratie (870601)
- c. voorfiltraat (870601)
- d. rein (870601)

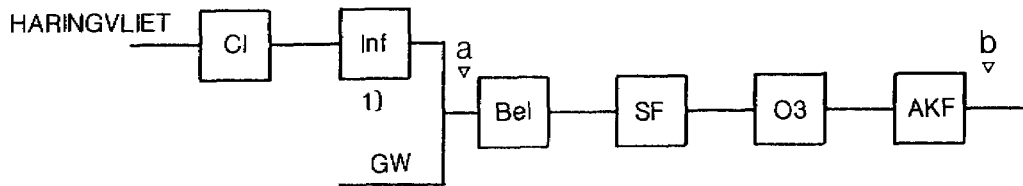
1.5 WIJK AAN ZEE



1^e-fase:

- a. na duininfiltratie (870519)
- b. rein, niet onthard (na filter 9) (870519)
- c. rein, deels onthard (na filter 4) (870519)

1.6 HAAMSTEDE



1^e-fase:

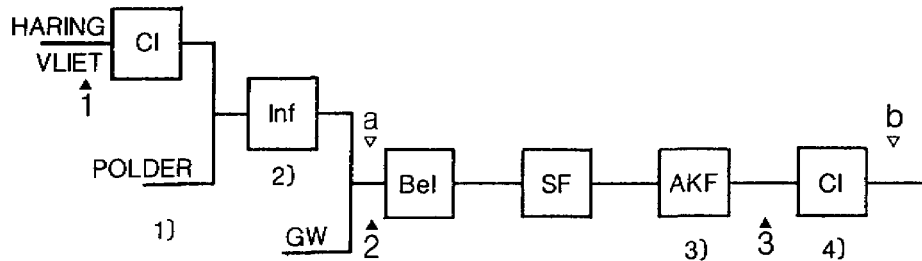
a. ruw infiltraat (870702)

b. rein (870702)

procesinformatie:

1) verblijftijd 1½ tot 3 maanden

1.7 OUDDORP



1^e-fase:

- a. ruw infiltraat (870702)
- b. rein (870702)

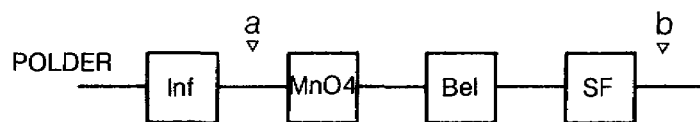
2^e-fase:

- 1. ruw (880704; XAD: 881019)
- 2. half (880704; XAD: 881019)
- 3. rein (880704; XAD: 880704)

procesinformatie:

- 1) sterk wisselende verhouding Haringvliet:polderwater:grondwater
- 2) verblijftijd circa 6 weken
- 3) streng 1: vernieuwd in april 1988
streng 2: loopt vanaf 1980; vernieuwd in najaar 1988
kontakttijd 15-30 minuten
- 4) restchloorgehalte: 0.05 mg/l
gestopt op 1 oktober 1988

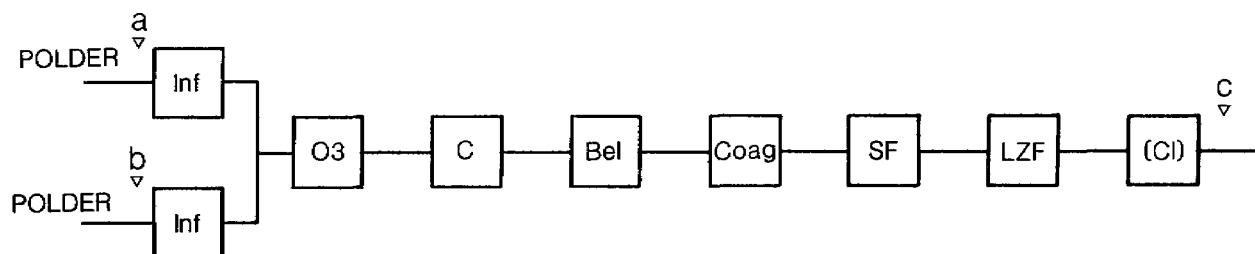
1.8 ST. JANSTEEN



1^e-fase:

- a. ruw na infiltratie (870702)
- b. rein (870702)

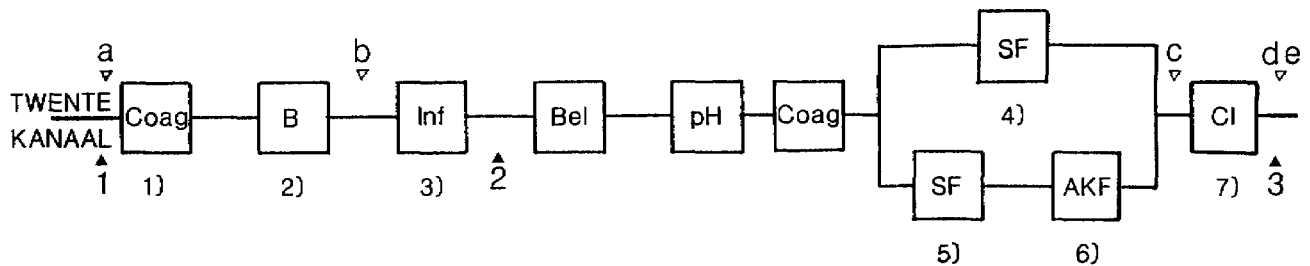
1.9 KATWIJK



1^e-fase:

- a. ruw, De Pan (871020)
- b. ruw, vliegveld (870601)
- c. rein (870601)

1.10 ENSCHEDE



1^e-fase:

- a. Twentekanaal (870525)
- b. uitlaat spaarbekken (870525)
- c. voor chloring (870803)
- d. rein (870803)
- e. rein (870525)

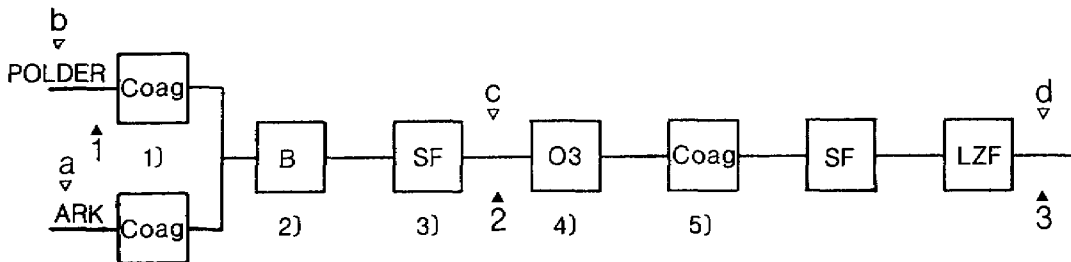
2^e-fase:

- 1. ruw (870627)
- 2. half (870627)
- 3. rein (870627)

procesinformatie:

- 1) Al³⁺
- 2) Weerseloseweg; verblijftijd 4 tot 6 weken
- 3) ±10 m. zandpakket; verblijftijd 2-8 weken
- 4) neerwaarts SF; produktie gering over deze straat
- 5) opwaarts SF
- 6) kontakttijd circa 10 min.
- 7) NaClO

1.11 WEESPERKARSPEL



1^e-fase:

- a. ruw, Amsterdam-Rijnkanaal (870519)
- b. ruw, polder (870519)
- c. na snelfiltratie (870519)
- d. rein (870519)

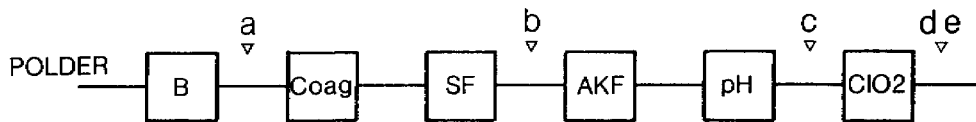
2^e-fase:

1. ruw, polder (880620)
2. half (880620)
3. rein (880620)

procesinformatie:

- 1) voornamelijk polderwater inname (90-100%)
- 2) Loenderveenseplas; verblijftijd 2 tot 3 maanden
- 3) te Loenderveen
- 4) te Weesperkarspel
- 5) Fe²⁺, eventueel Wisprofloc

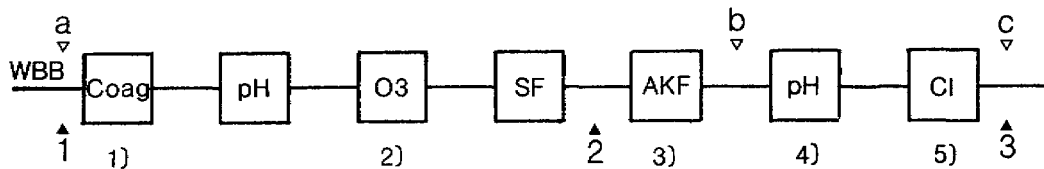
1.12 BRAAKMAN



1^e-fase:

- a. polderwater na bekken (870702)
- b. deelmonster dubbellaag filter (870702)
- c. voor desinfectie (871021)
- d. rein (871021)
- e. rein (870702)

1.13 KRALINGEN



1^e-fase:

- a. ruwwater Biesbosch leiding (870629)
- b. na koolfiltratie (870629)
- c. rein (870629)

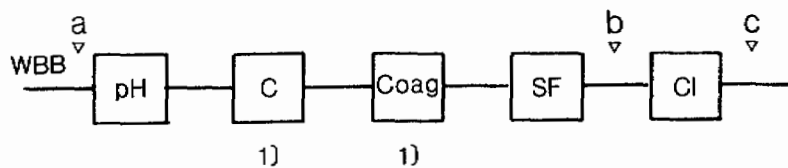
2^e-fase:

1. ruw (880530)
2. half (880530)
3. rein (880530)

procesinformatie:

- 1) Fe^{2+}/Fe^{3+}
- 2) gift 2-3 mg/l; contacttijd circa 15 min.
restozon 0.3-0.4 mg/l
- 3) contacttijd 10-12 min., looptijd 1½ jaar
- 4) pH = 8.2
- 5) Cl-dosering <0.3 mg/l
restchlor 0.1-0.2 mg/l

1.14 BEERENPLAAT



1^e-fase:

a. ruwwater Biesbosch leiding (870629)

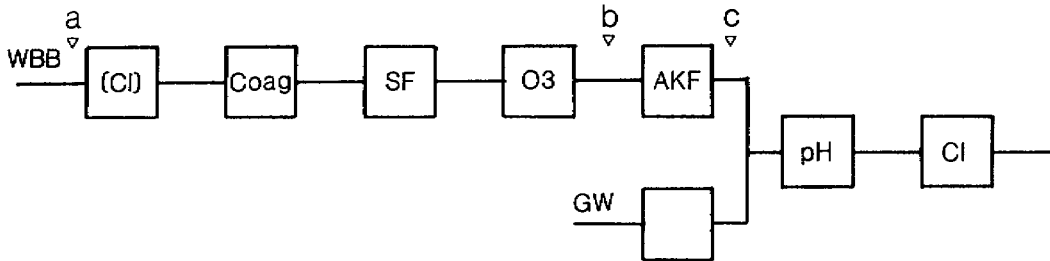
b. voor nachloring (870629)

c. rein (870629)

procesinformatie:

1) gelijktijdige dosering FeSO_4 en C

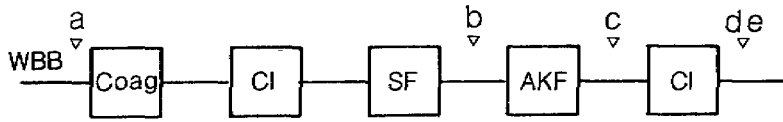
1.15 DORDRECHT



1^e-fase:

- a. ruwwater bufferbekken (870629)
- b. voor koolfiltratie (870629)
- c. rein na koolfiltratie (870629)

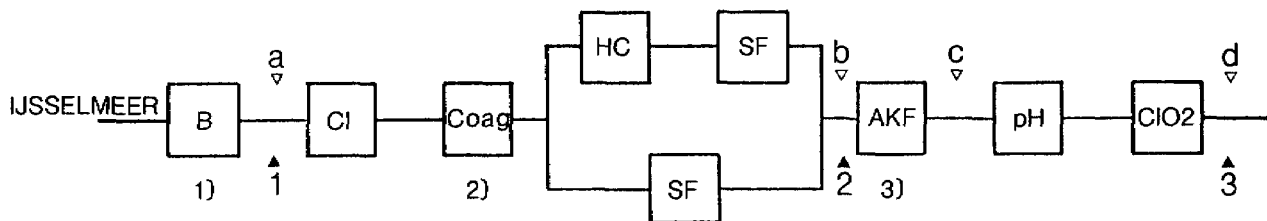
1.16 ZEVENBERGEN



1^e-fase:

- a. ruwwater Biesbosch (870629)
- b. deelmonster dubbellaagsfilter (870629)
- c. voor desinfectiechloring (871027)
- d. rein (871027)
- e. rein (870629)

1.17 ANDIJK



1^e-fase:

- a. ruwwater bekken (870519)
- b. voor koolfiltratie (870519)
- c. na koolfiltratie (870519)
- d. rein (870519)

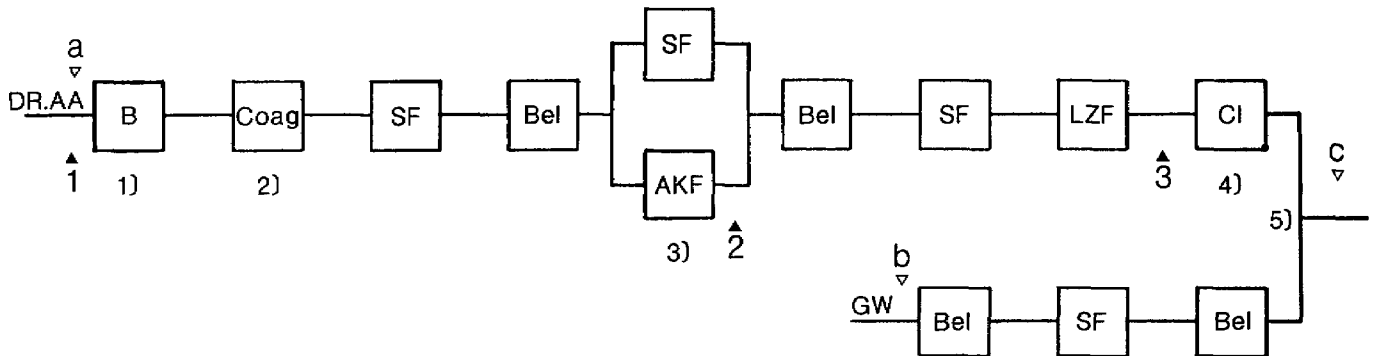
2^e-fase:

1. ruw (880523; XAD: 880929)
2. half (880523; XAD: 880929)
3. rein (880523; XAD: 880929)

procesinformatie:

- 1) verblijftijd circa 3 weken
- 2) Fe^{3+} , eventueel Wisprofloc
- 3) 2 maal AKF in serie, contacttijd circa 15 min. elk

1.18 GRONINGEN



1^e-fase:

- a. ruwwater Drentsche Aa (870525)
- b. grondwater (870525)
- c. rein (870525)

2^e-fase:

- 1. ruw (880613; XAD: 880921)
- 2. half (880613; XAD: 880921)
- 3. rein (880613; XAD: 880921)

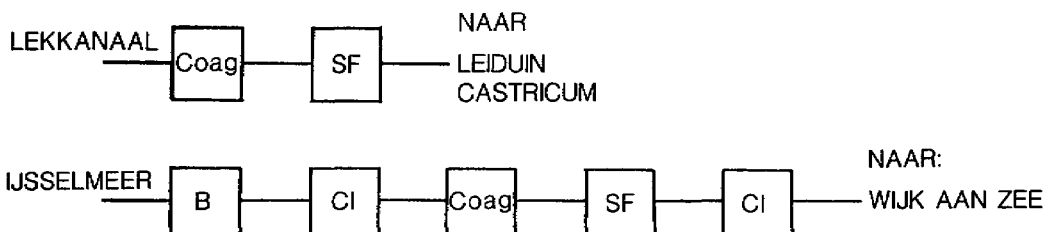
procesinformatie:

- 1) analysebekken
- 2) coagulatie met Al³⁺ en sedimentatie
- 3) koolfiltratie: 25% van de produktie vanaf 870825

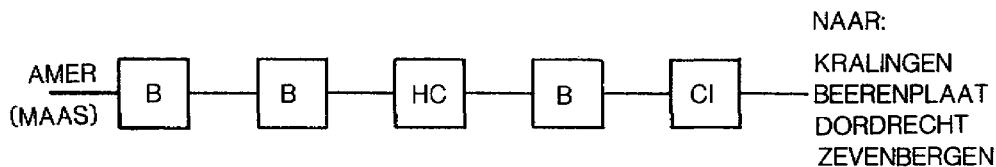
40%	"	"	"	"	880509
60%	"	"	"	"	890224
80%	"	"	"	"	890303
100%	"	"	"	"	890421
- 4) chloordosering tot 880301, daarna incidenteel
- 5) verhouding Drentsche Aa : grondwater is gemiddeld 1:2

1.19 WATERTRANSPORTBEDRIJVEN

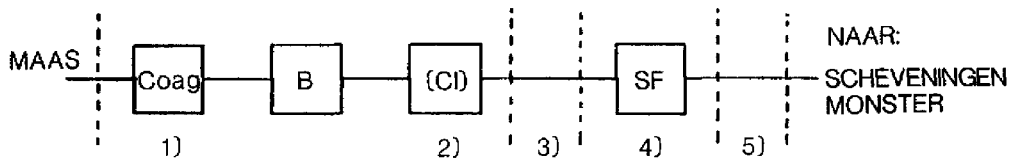
WRK



WBB



VOORZUIVERING AFGEDAMDE MAAS



procesinformatie voorzuivering Afgedamde Maas:

- 1) dosering in Afgedamde Maas
- 2) bij $T > 12^{\circ}\text{C}$
- 3) transport 29 km.
- 4) te Bergambacht
- 5) transport 45 km.

BIJLAGE 2 INVENTARISATIE 1^e- EN 3^e-LIJNS KWALITEITSCONTROLE

In deze bijlage wordt een overzicht gegeven van de parameters welke inzicht verschaffen in de kwaliteit van de bepalingen.

De getabelleerde parameters van de 1^e-lijns kwaliteitscontrole (eigen controle op de analysemethode door de analist zelf) zijn de opbrengst ("recovery"; rec) en de herhaalbaarheid, weergegeven als de relatieve standaard deviatie (rsd). Tevens is aangegeven de grootte van de populatie waarop deze waarden betrekking hebben (n). Voor zover beschikbaar is gebruik gemaakt van de gegevens van de 1^e-lijns kwaliteitscontrole, verkregen ten tijde van de uitvoering van het onderzoek. Indien een recovery-bepaling niet bij de gehanteerde analysemethode uitvoerbaar is of niet zinvol is, is dit aangegeven door middel van "nvt" ("niet van toepassing"). Als de 1^e-lijns controle niet is uitgevoerd is dit aangegeven met "nb" ("niet bepaald").

Voor de 3^e-lijns kwaliteitscontrole geldt dat niet alle in dit onderzoek uitgevoerde bepalingen zijn geëvalueerd in een ringonderzoek. Daar waar dit wel het geval was, zijn de resultaten opgenomen van addities aan drinkwater en aan oppervlaktewater. Indien in hetzelfde ringonderzoek meerdere verschillende addities aan dezelfde matrix zijn geanalyseerd, zijn de gemiddelde waarden gebruikt. De score van het betreffende laboratorium is uitgedrukt als behorende tot categorie A, B of C, waarbij de volgende indeling is gehanteerd:

A. analyseresultaat tussen het gemiddelde en $\pm 1 \cdot \text{rsd}$

B. analyseresultaat tussen $\pm 1 \cdot \text{rsd}$ en $\pm 2 \cdot \text{rsd}$

C. analyseresultaat tussen $\pm 2 \cdot \text{rsd}$ en $\pm 3 \cdot \text{rsd}$

Hierin is "gemiddelde" het gemiddelde analyseresultaat van de aan het ringonderzoek deelnemende laboratoria en "rsd" is de relatieve standaard afwijking in dit gemiddelde, beide na correctie voor uitbijters (Dixon). Deze relatieve standaardafwijking is eveneens in de tabel vermeld, alsmede het aantal aan het ringonderzoek deelnemende laboratoria (N). In de kolom "opm." zijn opmerkingen opgenomen betreffende het ringonderzoek.

Inventarisatie 1^e - en 3^e-lijns kwaliteitscontrole

Parameter	1 ^e -lijns controle				3 ^e -lijns controle				opm.	
	rec (%)	rsd (%)	n	opm.	cat ³⁾	additie drinkwater rsd ⁴⁾ (%)	N	additie oppervlaktewater rsd ⁴⁾ (%)		N
<u>1. 1 -fase onderzoek</u>										
DOC	nvt	10	>20	b	A	25	8	17	8	1
AOX	nvt	7	>10	b	A	20				1
EOX	nvt	7	>10	b						
Gasstrip GC/MS										
-dl0-o-xyleen	nvt	8	10	c						
<u>2. 2 -fase onderzoek</u>										
DOC	104	6	12	a	B	17	14	14	9	g
AOX	102	3	46	b	A	23	9	14	14	f
Fenolindex	100	10	>20	b	A	29	14	26	14	j
Anion.Detergenten	nb				A	14	15	98	15	k
EDTA	110	28	9	c						
NTA	138	39	9	c						
PAK										
-Indeno(1,2,3 cd)pyreen	116		2	a	B	43	14	60	14	e
-Benzo(a)anthracene	105		2	a	A	37	12	44	12	e
-Benzo(b)fluorantheen	96		2	a	A	33	14	44	14	e
-Benzo(k)fluorantheen	102		2	a	B	33	14	46	14	e
-Benzo(ghi)perilleen	112		2	a	B	47	14	52	14	e
PCB	nb									
BTX										
-dl0-o-xyleen	nvt	8	10	c						
Organotin	77	3	10	a						
Cholinesterase Remming	85	7	3							
OCP										
-HCB	100		1	a	A	60	19	78	19	h
-γ-HCH	90	10	3	a	A	34	19	43	19	h
-pp' -DDT	99	8	3	a	A	82	15	61	17	h
OPP										
-diazinon	87	41	4	a						
-dimethoaat	92	26	4	a						

parameter	1 ^e -lijns controle			3 ^e -lijns controle					opm.
	rec	rsd	n	additie drinkwater		additie oppervlaktewater		N	
	(%)	(%)		cat	rsd	cat	rsd		
					(%)		(%)		
Cl-fenolen	nb								
DCP/MITC									
-1,2-dichloorpropan	nvt	10	20	c					
Bentazon	70	23	6	a	A	20	A	84	9 d
Dinitrofenolen									
-2,4-dinitrofenol	102	9	3	a					
-DNOC	106	2	3	a					
Triazines									
-Atrazin	80	18	5	a	A	30	A	29	9 d
-Simazin	80	31	5	a	A	77	A	76	8 d
-Desmetryn	94	21	4	a					
Cl-acetamiden									
-Alachloor	73	27	4	a					
-Metolachloor	98	4	4	a					
-Metazachloor	77	23	4	a	A	66	A	62	7 d
Fungiciden									
-Carbendazim	72	20	4	a					
-Thiabendazol	54	7	7	a					
-2-AB	54	12	4	a					
XOX	nvt	7	>10	b					
XOS	nvt	10		b					
XON	nvt	5	>10	b					

1) gemiddelde recovery, n maal bepaald

2) gemiddelde relatieve standaarddeviatie, n maal bepaald

3) categorie indeling: A. resultaat tussen gemiddelde en ± 1 -rsd
 B. resultaat tussen ± 1 -rsd en ± 2 -rsd
 C. resultaat tussen ± 2 -rsd en ± 3 -rsd

4) gemiddelde relatieve standaarddeviatie in ringonderzoek, voor N deelnemende laboratoria

- a. bepaald tijdens uitvoering onderzoek
- b. gegevens van 1988
- c. gegevens van 1989
- d. VIO herbiciden 1988 (KIWA, SWO 88.311)
- e. VIO 88-15
- f. VIO 88-12

- g. VIO 88-05
- h. VIO 88-13
- i. VIO 87-12
- j. VIO 83-12
- k. VIO 89-02
- l. VIO 87-04

nvt = niet van toepassing
 nb = niet bepaald

BIJLAGE 3 GESOMMEERDE ANALYSERESULTATEN GC/MS

De resultaten van het GC/MS onderzoek zijn vermeld, onderverdeeld in de volgende groepen met bijbehorende codering:

Code	Groep van verbindingen	
(H)	Halogeenverbindingen	pH=7/pH=2
(N)	Stikstofverbindingen	pH=7/pH=2
(S)	Zwavelverbindingen	pH=7/pH=2
(P)	Fosforverbindingen	pH=7
(BM)	Bestrijdingsmiddelen en verwante verbindingen	pH=7/pH=2
(Fn)	Fenolen	pH=7/pH=2
(AK)	Aldehyden en Ketonen	pH=7/pH=2
(T)	Terpeenachtigen	pH=7/pH=2
(CHO)	Diverse zuurstofverbindingen zoals ethers, esters en alcoholen	pH=7/pH=2
(A)	Aromaten	pH=7/pH=2
(Cz)	Carbonzuren ¹⁾	pH=2
(NN)	Niet geïdentificeerde verbindingen	pH=7/pH=2

- 1) De carbonzuren zijn als ethylesters weergegeven. Deze esters zijn gevormd tijdens de opwerking van de pH=2 XAD-isolaten bij het azeotropisch indampen in ethanol.

H pH7

pH 7	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
HALOGEENVERBINDINGEN				
86	171,173,175,tribr.methaan/dibr.acetonitril	0	36	179
163	2-chl.pyridine	27	0	0
293	91,126,Chloortolueen	105	8	0
336	dichloorbenzeen	30	0	0
338	aminobenztrifluoride	25	0	0
394	Joodcyclohexaan	49	0	0
608	trichloorbenzeen	23	0	0
712	146,161,dichlooraniline	73	27	0
874	dichlooraniline	21	19	0
882	dichlooraniline	44	16	0
888	171,173,dichlobenyl	53	0	0
1184	77,177,205,220(2 Cl?)	34	0	0
1608	173,201,simazine	486	83	64
1624	249,251,63,trichl.eth.fosfaat	312	25	34
1632	200,215,atrazine	659	514	360
1758	161,174,233,3,4dichlfenylcarbamicacid(eth.est)	40	26	30
1920	205/207,bromacil	58	4	0
2020	162,238,metolachloor	156	0	0
2037	57,208,85,181,110,128,233,triadimefon	37	0	0
2178	112,168,C14H18N3O2Cl	35	0	0
TOTAAL HALOGEENVERBINDINGEN		2269	758	666

H pH2

pH 2 SPNR	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
HALOGEENVERBINDINGEN				
58	77,79,49,42,108 chloorazijnzuur E.-ester *)	0	16	0
145	83,85,76,48,111 dichloorazijnzuur E.-ester *)	0	39	0
246	83,55,262,264 broomcyclohexaan	0	137	116
254	129,127,131,157,155 halogeenverb.	0	13	0
256	117,119,121,157 trichloorazijnzuur E.-ester ? *)	0	15	0
402	83,55,210 joodcyclohexaan	478	330	507
820	158,128,208,206,210 arom ClBrverb?	52	0	0
864	101,129,167,169 gehalo.dizuur??	0	58	26
1422	169,142,242,171 chl.toloxylE.propionaat (=mecoprop?)	293	168	0
1533	162,164,189,191 diCl.fenoxylE.propionaat = 2,4-DP	46	0	0
1794	243,241,245,260,288,286 tetrachl-E.-benzoaat *)	146	127	38
1952	242,240,244,214,142,286 tetraClftaalzuuranhydride	50	25	30
2286	287,285,289,358 tetraCl-o-ftaalzuur di-E.-ester *)	30	18	0
TOTAAL HALOGEENVERBINDINGEN		1094	946	716

*) = ester ontstaan tijdens opwerking

N pH7

pH 7	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN	RUW	HALF	REIN
SPNR	SPECTRUM OF NAAM			
STIKSTOFVERBINDINGEN				
86	171,173,175,tribr.methaan/dibr.acetonitril	0	36	179
163	2-chl.pyridine	27	0	0
259	NNdiethylacetamide	0	0	22
338	aminobenztrifluoride	25	0	0
362	N.N-dim.benzylamine	154	0	0
390	78,104,132,133,2H1,3dihydroIndol2one	40	0	0
432	NNdimethylaniline	30	0	32
525	100,72,Ureaverb.?	22	0	0
551	nitrotolueen(91,120,137)	28	0	0
571	138+(nitroaniline?)	43	0	0
611	2H2meth.benzotriazol	27	0	0
650	75,149,114,177,nitroftaalz.anh.	110	66	73
668	120,91,134 N-ethylmethylbenzenamine??	24	0	0
672	139,67,C7H9NO2"pyrrol"	447	647	229
693	tri-n-butylamine	23	0	0
700	1Chl.2-nitrobenzeen	47	0	0
709	129,102 isochinoline	25	0	0
712	146,161,dichlooraniline	73	27	0
752	129,102 chinoline	22	0	0
718	66,137,vinyl,methyl-pyrrole-2,5dion	55	27	37
752	129,102 chinoline	22	0	0
799	146,147,131 aminomethyl dureen	125	0	0
800	117,90,89 N-verb.	93	100	0
854	143,115 m.chinoline	36	0	0
874	dichlooraniline	21	19	0
882	dichlooraniline	44	16	0
897	145,160,175,tetram.indoline?	150	94	81
907	119,151,92,65 2-amino methylbenzooat	27	0	0
963	132,160,175,trimethylloxindool	72	122	84
974	dimethylchinoline	0	23	0
989	methylindool	38	33	0
1003	65,92,108,138,nitroaniline	162	0	0
1035	76,117,158,ethylquinazoline	36	30	0
1048	132,160,175,trim.oxindool	81	28	0
1055	150,165,Nmeth.Neth.3methoxyaniline	34	63	27
1085	43,109,151,picolylacetaat	171	33	0
1113	157,115 dimethyl chinoline	111	0	0
1156	164,108,136,179,4-isopr.7-m.-azepine2,5dion	27	27	19
1161	147,119,118 dihydro-methyl indolone	38	0	0
1211	77,106,152, 4m-2nitroaniline	63	0	0
1247	77,170	100	0	0
1257	77,170	44	0	0
1271	178,193,150,1156+CH3	75	90	40
1354	91,119,190,DEET	29	27	0
1377	118,146,189,N.fen.(fen.Eth)4piperidinamine	33	43	22
1389	181,148,108,meth.thio.benzthiazole	130	0	0
1459	181,206,221,acetylbenzchinoline?	0	31	0
1509	162,205,1,2,4triazolol,5,pyrazine,trim	133	35	0
1536	120,146,192,trimetoxybenzeenacetonitril	70	0	0
1608	173,201,simazine	486	83	64

N pH7

1632	200,215,atrazine	659	514	360
1672	77,107,141,170,N-C4benzeensulfonamide	142	62	0
1758	161,174,233,3,4dichlfenylcarbamicacid(eth.est)	40	26	30
1759	194,109,67,55,82,161,caffeine	169	33	0
1772	167,210,methoxyfenazine	0	26	0
1896	86,120,148,268,ppbis(dim.amino)benzofenon	46	0	0
1920	205/207,bromacil	58	4	0
2020	162,238,metolachloor	156	0	0
2037	57,208,85,181,110,128,233,triadimefon	37	0	0
2049	169,168,difenylamine	112	0	0
2178	112,168,C14H18N3O2Cl	35	0	0
TOTAAL STIKSTOFVERBINDINGEN		5129	2366	1298

N pH2

PH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
STIKSTOFVERBINDINGEN				
51	45,62 urethaan ?	864	817	712
686	139,67,53,96 ethyl,methyl-pyrrooldion C7H9O2N	566	523	326
713	141,106 chloormethylaniline	49	37	11
837	144,117,77 methyl-quinoxaline ? C9 H8 N2	18	0	0
901	(67),122,137 acetyl-dimethyl pyrrool C8H11 ON	20	75	100
910	137,108,94 trimethylhydroxypyridine	122	70	0
920	41,125,153,182 butylpropyl-amino-isoxazolidinon	14	0	0
1244	167,166,139 carbazool ? (base)	531	442	385
1866	184,77,141,116 N-R,N-methyl benzeensulfonamide	891	547	154
2236	77,141,144,184 N-R',N-methyl benzeensulfonamide	48	0	0
	TOTAAL STIKSTOFVERBINDINGEN	3125	2511	1688

S pH7

SPNR	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
ZWAVELVERBINDINGEN				
230	trimethylthiofosfaat	37	19	31
1892	77,125,218,difenylsulfon	0	28	0
1247	77,170	100	0	0
1257	77,170	44	0	0
1389	181,148,108,meth.thio.benzthiazole	130	0	0
1672	77,107,141,170,N-C4benzeensulfonamide	142	62	0
2816	183,185,266,294,trifenylfosfinesulfide	33	0	0
	TOTAAL ZWAVELVERBINDINGEN	485	109	31

S pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
ZWAVELVERBINDINGEN				
1296	91,155,200 p-tolueensulfonzuur E.-ester *)	34	0	0
1866	184,77,141,116 N-R,N-methyl benzeensulfonamide	891	547	154
2236	77,141,144,184 N-R',N-methyl benzeensulfonamide	48	0	0
203	55,41,67,83 cyclohexaanthiol?	27	183	40
	TOTAAL ZWAVELVERBINDINGEN	1000	731	195

P pH7

pH 7	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
FOSFORVERBINDINGEN				
230	trimethylthiofosfaat	37	19	31
472	triethylfosfaat	260	109	77
1255	tributylfosfaat	71	58	73
1487	99,127,153,211,tributylfosfaat	338	71	34
1512	triC4fosfaat	0	44	0
1624	249,251,63,trichl.eth.fosfaat	312	25	34
2694	277,278,77,201,trifen.fosfine.oxide	540	99	102
2816	183,185,266,294,trifenylfosfinesulfide	33	0	0
	TOTAAL FOSFORVERBINDINGEN	1590	424	350

BM pH7

pH7	TOTAALRESULTATEN	BESTRIJDINGSMIDDELEN	RUW	HALF	REIN
888	171,173,	dichlobenyl	53	0	0
1354	91,119,190,	DEET	29	27	0
1608	173,201,	simazine	486	83	64
1632	200,215,	atrazine	659	514	360
1758	161,174,233,3,4dichl	fenylcarbamicacid(eth.est)	40	26	30
1759	194,109,67,55,82,161,	caffeine	169	33	0
1920	205/207,	bromacil	58	4	0
2020	162,238,	metolachloor	156	0	0
2037	57,208,85,181,110,128,233,	triadimefon	37	0	0
2178	112,168,	C14H18N3O2Cl	35	0	0

BM pH2

pH2	TOTAALRESULTATEN	BESTRIJDINGSMIDDELEN	RUW	HALF	REIN
1422	169,142,242,171	chl.toloxylE.propionaat(=mecoprop?)	293	168	0
1533	162,164,189,191	diCl.fenoxylE.propionaat = 2,4-DP	46	0	0
1794	243,241,245,260,288,286	tetrachl-E.-benzoaat *)	146	127	38
1952	242,240,244,214,142,286	tetraClftaalzuuranhydride	50	25	30
2286	287,285,289,358	tetraCl-o-ftaalzuur di-E.-ester *)	30	18	0

Fn pH7

pH 7		GESOMMEERDE MEETRESULTATEN		
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
FENOLEN				
393	107,108,4m-fenol	141	68	0
860	150,135,107,77 C4-fenol?	36	0	0
1849	di-t.btylfenol	25	0	0
TOTAAL FENOLEN		270	68	0

Fn pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
FENOLEN				
193	122,107,121 C2-fenol ?	62	149	143
245	94,66 C6 H6 O fenol ?	28	0	0
843	135,150,107 tert.butylfenol	0	28	0
880	121,136,122,137 C7-fenol ?	390	233	152
947	121,164,136,91 f=164 arom.	0	80	71
962	149,121,164 tert.butylcresol	82	0	0
1258	151,166,123 tert.butyl-1,2-benzeendiol	230	201	262
1267	191 (klein:57,177,206) ditert.C4-fenol	27	0	0
2261	236,251 (fenolachtig ??)	0	56	33
2334	235,293,91,173,322 fenolachtige ?	434	103	0
TOTAAL FENOLEN		1253	849	661

AK pH7

SPNR	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
ALDEHYDEN EN KETONEN				
80	55,98,m.cyclopentanon	340	85	69
202	benzaldehyde	306	148	48
286	69,82,110,126 4m cycloheptanon	77	0	38
318	109,110,124,trim.cyclopentenon	328	25	50
340	45,96,128,138	308	27	33
343	96,81,95,123,138trimethyl cyclohexanon	76	35	0
344	45,82,140,trim.cyclohexanon	0	210	28
373	acetofenon	98	77	23
382	82,138	38	77	0
390	78,104,132,133,2H1,3dihydroIndol2one	40	0	0
423	55,98,methylfuranon	0	10	0
435	108,152, C10H16O	335	118	149
507	t-butylcyclohexanon C10H16-O	923	1083	317
531	54,87,125,43,152	26	0	0
550	47,75,103,129,diethoxypentanon	20	22	0
561	ethylbenzaldehyde	431	571	163
606	119,91,43,134 M.fenyl ethanon	56	0	0
691	137,109,152,123 triMecyclohexeencarb.aldeh.??	68	16	0
714	107,135,difenylethoxy-ethanon?	0	32	0
774	106,135,ethylacetofenon	121	32	0
1137	43,90,111,152	0	27	0
1260	77,111,137,180,tetrahydrotrim.benzofuranon	285	235	0
1422	121,164,92,219 methoxyfenyl-aceton	36	0	0
390	78,104,132,133,2H1,3dihydroIndol2one	40	0	0
1156	164,108,136,179,4-isopr.7-m.-azepine2,5dion	27	27	19
1161	147,119,118 dihydro-methyl indolone	38	0	0
1896	86,120,148,268,ppbis(dim.amino)benzofenon	46	0	0
2037	57,208,85,181,110,128,233,triadimefon	37	0	0
TOTAAL ALDEHYDEN EN KETONEN		4098	2859	935

AK pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
ALDEHYDEN EN KETONEN				
56	95,96 furaancarboxyaldehyde ?	313	233	140
88	55,43,98,109 methylfuranon	312	219	215
97	96,42,68,40 C6 H8 O cyclohexenon ??	105	16	26
134	57,67,96,40 f=96 C6 H8 O	237	270	250
207	110,109,53,methylfurancarboxaldehyde.	521	258	253
326	109,124 CHO (mog.triMecyclopentanon)	252	91	55
347	82,56,69,140 triMecyclohexanon	125	223	196
387	82,138 triMe.cyclohexenon	0	85	51
476	82,54,39 triMecy.hexenon ??	795	534	338
488	82,138 trimethylcyclohexenon	240	211	104
516	68,96,152 triMecyclohexeendion(mw152)	511	500	422
570	134,133,105,119 ethylbenzaldehyde	264	125	54
575	103,71,145,168 diethoxy-alkaan	317	357	400
599	133,134,105,91 ethylbenzaldehyde	276	89	80
870	150,135,107,77 hydroxyMe.acetofenon of C4-fenol	165	23	0
1203	176,104 4,7-diMe-1,3-isobenzofuraandion	250	149	179
1547	146,188 dihydrotrimethylnaftalenon	56	97	35
TOTAAL ALDEHYDEN EN KETONEN		4738	3480	2798

pH 7 SPNR	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN SPECTRUM OF NAAM	T pH7		
		RUW	HALF	REIN
TERPEENACHTIGEN				
537	42,56,122,139,154,C10H18-O	524	787	287
826	43,176,161 C11H12O2	34	0	0
1291	127,170 terp.	183	65	0
1325	55,127,170, terp	130	48	0
1339	55,127,170, terp	101	86	0
2726	118,178,251,368,cholesteen?	0	34	0
TOTAAL TERPEENACHTIGEN		971	1019	287

T pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
TERPEENACHTIGEN				
438	68,39,138 terpeen ?	741	314	155
441	44,108,152 terpenoide	47	53	18
530	67,109,95,137,152 terpenoide ??	64	16	0
547	56,83,107,122,139 f=154 terpenoide	224	191	126
567	109,99,53,154 f=154 terpenoide	345	165	187
558	82,54,112 f=152 terpenoide	539	296	210
819	151,180 C12 H20 O ?	0	80	132
925	154,98,69,111 terpenoide	99	18	19
1302	127,55,69,170 C10H18O2-terpenoide	250	89	0
1336	127,128,41,55,(169,170) C10H18O2-terpenoide	188	54	0
1355	127,69,55,41,170 C10H18O2-terpenoide	390	161	22
1396	127,55,170 terpenoide C10H18O2	62	35	0
	TOTAAL TERPEENACHTIGEN	2948	1471	869

CHO pH7

pH 7	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
ETHERS, ESTERS, ALCOHOLEN				
127	57,96,67 cyclohexanol	78	37	0
184	79,107,122,m.benzylalcohol	0	73	0
236	43,74,102,m-butyraat	65	22	18
297	109,138 methyl propionyl furan	28	30	0
322	67,43,110,109 dihydro propenyl furan	32	0	0
337	69,82,124,140,C9H16-O	153	46	67
478	77,121,dimethoxy-ethylbenzeen	34	33	28
589	131,132,103,77 m.benzofuran	319	255	160
825	dimethylftalaat	96	0	23
836	149,105,77,C4-O-benzeen	121	267	126
867	133,149,164,ethyltoluaat	28	0	54
871	131,103,162 methylcinnamaat	92	0	90
1369	149,177,diethylftalaat	0	0	45
1412	187,245,diacetonglucose	533	407	219
1431	C16H30-O4,2,2,4triml,3C5dioldiisobutyraat	0	89	84
1837	diC4ftalaat	1058	528	726
1977	diC4ftalaat	222	167	212
2007	palmitinezuur	82	139	0
2064	stearinezuur	0	59	0
2565	45,179,223,253,283,(300),ether?	44	24	0
2704	191,277,312,368,C25H36-O2 zie 2709	0	0	89
2709	bis(3t.C4-5eth2hydroxyfenyl)methaan	0	0	86
2711	45,163,193,278,ether?	49	28	0
2758	diC8ftalaat	103	175	133
TOTAAL ETHERS, ESTERS, ALCOHOLEN		3137	2380	2160

CHO pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN				
SPNR	SPECTRUM OF NAAM		RUW	HALF	REIN
DIVERSE ZUURSTOFVERBINDINGEN					
148	40,39,68,59	f=98 C6 H10 O	423	177	239
156	55,97,126	CHO	0	26	72
173	47,61,103,89	diethoxyethanol	29	142	13
195	59,58,89,45	methoxy-tert-butanol	216	144	80
197	83,67,55,43,100,110	CHO	61	110	40
213	45,57,75	f=141 CHO	26	0	15
265	45,59,111,139	f=139 CHO	581	390	405
296	69,55,82,126	f=142 C9H18O-verb.?	464	272	220
429	39,68,53,98,140	CHO	1030	532	294
634	85,43,87	CHO	0	48	0
661	43,115	CHO	0	161	135
703	113,69,141,168	C8 H8 O3	145	122	143
729	66,109,137,182	f=182 C9 H10 O3	146	120	112
742	43,131,85	f=168 C8 H8 O3	0	95	151
754	109,43,133,182	f=182 C9 H10 O3	0	53	62
821	104,95,76,151	(+ ftaalzuuranhydride)	22	0	0
975	145,160,115	C11H12O	54	0	0
1007	74,88		0	38	13
1009	45,74,101		52	29	21
1012	45,88,90,99,118,162		323	334	224
1029	145,115,160,91,	C11H12O-verb.	28	0	0
1043	74,60,88		0	111	36
1079	84,116	f=193 CHO	316	253	289
1343	222,224,207,209,164	dimetoxyc1naftaleen ??	32	39	35
1382	149,223	di C4-ftalaat	180	63	107
1443	59,43,71	suikerachtige	205	200	239
1456	110,81,95	CHO	191	28	0
1464	103,47,75	poly-ether	0	32	120
1529	103,47,75	poly-ether	0	16	111
1587	129,157,187,245,303	poly-ol n x 58	233	238	324
1611	67,68,54,82,96	cyclisch CHO?	114	0	0
1695	173,157,145,59,231,289	f=231 suikerachtige	594	297	475
2315	55,41,69,88,265	f=306 CH of CHO	476	258	0
TOTAAL DIVERSE ZUURSTOFVERBINDINGEN			5939	4329	3975

A pH7

pH 7	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
AROMATEN				
105	91,106,ethylbenzeen	173	39	0
328	C3 benzeen	24	0	0
360	indeen	17	0	0
710	162,147,133,105 triethylbenzeen	75	32	0
845	m-naftaleen	42	71	0
853	154,155,156,bifeny1?	25	0	0
873	methylnaftaleen	31	0	0
912	methylnaftaleen	23	16	0
1049	167,168,methylbifeny1	0	0	17
1199	154,153 acenafteen	41	0	0
	TOTAAL AROMATEN	450	158	17

A pH2

pH 2
SPNR

GESOMMEERDE MEETRESULTATEN
SPECTRUM OF NAAM

RUW HALF REIN

AROMATEN

115	91,106	C2-benzeen	9	29	31
334	91,105,120	C3-benzeen	204	234	176
991	133,105,150,178	een arom.	0	0	28

CZ pH2

pH 2	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN			
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
CARBONZUREN				
58	77,79,49,42,108 chloorazijnzuur E.-ester *)	0	16	0
74	69,99,41,39 buteenzuur E.-ester *)	265	262	274
102	55,83,128 f=128 C4 H7 COOH-E.-ester *)	26	123	168
145	83,85,76,48,111 dichloorazijnzuur E.-ester *)	0	39	0
162	47,103,73,75 (f=128) C4 H7 COOH-E.-ester *)	398	322	282
170	83,55,128 methylbuteenzuur E.-ester *)	284	311	326
177	43,60,88 3-oxobutaanzuur E.-ester *)	602	571	631
247	43,102,74 2-Me-3-oxobutaanzuur E.-ester (mw.144) *	344	324	318
256	117,119,121,157 trichloorazijnzuur E.-ester ? *)	0	15	0
356	43,99,129 4-oxopentaanzuur E.-ester (mw.144) *)	992	721	723
379	133,115,43,88 propaandizuur di-E.-ester *)	2007	1727	1793
407	71,99,43,129 f=144 C4 H7 O COOH-E.-ester *)	404	228	242
427	47,75,103 diethoxyethaanzuur E.-ester ? *)	163	306	489
536	101,129 alif.dicarb.zuur di-E.-ester ? *)	217	206	149
597	101,129 butaandizuur di-E.ester *)	253	284	303
615	127,99,55 buteendicarb.z. di-E.-ester *)	691	434	494
655	115,143,87 pentaandicarb.zuur di-E.-ester *)	268	211	188
658	88,101 C8 carbonzuur E.-ester *)	0	19	15
659	43,88,55,127 carbonzuur E.-ester *)	140	91	66
728	91,164,65,119 benzeenazijnzuur E.-ester *)	166	118	33
766	71,117,43,89 hydroxybutaandizuur di-E.-ester ? *)	465	348	351
796	143,115,114,87 di-E.-ester pentaandizuur *)	322	248	195
817	104,76,50,148 ftaalzuuranhydride	282	91	32
844	(99),133,164 ethyltoluaat *)	79	34	106
863	88,101 E.-ester C9-carb.zuur *)	45	58	16
864	101,129,167,169 gehalo.dizuur??	0	58	26
868	127,99 dicarb.zuur(onverz.) di-E.-ester? *)	0	0	23
905	101,129,181 ester dicarb.zuur *)	0	31	0
946	43,60,74,88 CHO (zuur)	0	32	0
957	101,129,55,73 dicarb.zuur di-E.-ester *)	386	291	260
979	88,101 C10-carb.zuur E.-ester *)	0	0	19
1021	131,103,176 fenylpropeenzuur E.-ester ? *)	0	51	29
1059	119,165 aminobenzoezuur E.-ester *)	16	0	0
1218	173,127,128,99 ethaantricarboxylaate tri-E.-ester *	161	134	188
1240	101,129 f=185 dicarb.z. di-E.-ester *)	324	277	213
1296	91,155,200 p-tolueensulfonzuur E.-ester *)	34	0	0
1303	107,180, hydroxyfenylazijnzuur E.-ester *)	73	28	0
1374	151,196 4-hydr-3-meth-E.-benzoaat *)	86	47	20
1428	88,101 ester C12-carb.zuur *)	239	198	225
1448	154,55,108 hexeendicarbonzuur Di-E.-ester *)	124	0	0
1487	107,120,194 hydroxyfenylpropionzuur E.-ester *)	122	24	0
1522	106,179,77 fenoxycarbonzuur ?	40	29	0
1540	88,101 E.-ester C13-carb.zuur *)	33	0	0
1609	149,177 ftaalzuur di-E.-ester ?*)	0	27	43
1642	195,121,268 f=268 fenoxyzuur ?	69	75	69
1708	88,101, (mw.256) ethylester C14-zuur *)	244	0	0
1766	88,101(mw256) ethylester C14-zuur *)	970	592	277
1868	88,101(mw270) ethylester C15-zuur *)	256	88	0
1880	88,101 (mw270) ethylester C15-zuur *)	274	71	40
1911	222,177,150 arom. zuur ?	361	99	50

CZ pH2

1920	88,101	alif.carbz (C15?) E.-ester *)	0	101	51
1933	107,180,77,221	fenoxyzuur ?	0	75	0
2020	88,101 (mw.284)	ethylester C16-zuur *)	114	0	0
2040	55,41,69,88,282	palmetoliezuur E.-ester *)	2051	840	193
2053	55,41,69,88	onverz. C16 zuur E.-ester *)	289	47	0
2072	88,101,284	palmitinezuur E.-ester *)	2029	986	870
2165	88,101 (mw.298)	ethylester C17-zuur *)	67	0	0
2178	88,101 (mw.298)	ethylester C17-zuur *)	70	0	0
2284	79,67,91,55 f=261	onverz. alkaan of zuur	492	193	0
2286	287,285,289,358	tetraCl-o-ftaalzuur di-E.-ester *)	30	18	0
2303	67,81,55,95,41 f=308	C18-dubbel onverz. zuur *)	232	195	0
2309	79,67,95,55,41,108 f=306	linoleenzuur E.-ester *)	689	253	0
2323	55,69,41,88,101,(264,265)	C18 zuur E.-ester *)	358	0	0
2353	88,101 (mw.312)	ethylester C18-zuur *)	402	334	153
2516	79,67,55,93,105	C20-onverz. zuur *)	408	117	0
2610	88,101 (mw.340)	ethylester C20-zuur *)	83	0	0
2848	88,101 (mw.368)	ethylester C22-zuur *)	86	0	0
3068	88,101 (mw.396)	ethylester C25-zuur *)	100	0	0
3273	88,101 (mw.424)	ethylester C27-zuur *)	67	0	0
3498	88,101	ethylester C29-zuur *)	36	0	0
TOTAAL CARBONZUREN			19829	12416	9942

*) = ester ontstaan bij monsteropwerking

NN pH7

pH 7		GESOMMEERDE MEETRESULTATEN		
SPNR	SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
NIET GEIDENTIFICEERDE SPECTRA				
34	75,88,116,131	36	84	0
45	54,98,71	74	54	0
50	45,95,96	40	0	0
51	45,73,101	265	359	302
63	45,91	0	9	0
90	45,87	49	0	0
137	43,79,99,127	0	13	0
139	107,108,109	42	0	0
150	108+	115	0	0
154	99,129,133,209	8	0	0
159	45,91,111	0	24	0
161	82,39,43,156,112	75	0	0
165	47,103	0	15	0
166	43,60,88	0	25	0
170	43,107,97,69,130	25	0	0
183	45,59,89	243	403	527
195	59+	177	0	61
198	110,109,69,53	271	200	108
220	75,103	0	9	0
228	68,110,93,55	20	0	0
235	94	20	0	0
237	43,55,70	62	0	0
244	43,69,108	21	75	0
262	124,149,193	0	35	0
264	79,137,93,107,123,151	0	0	80
272	69,138	44	27	0
288	72,119	67	0	0
290	69,39,41,68	72	0	0
299	58,56,70	35	0	0
307	43,99	97	0	0
346	56,81,123	48	122	0
357	47,82,111	0	19	0
366	106,43,116	28	0	0
375	124,54,105,77	208	65	0
378	110,165	0	32	0
395	83,85,(107)	77	22	0
405	45,75,77,93,105,123	130	8	18
416	85,43,99	0	45	0
419	47,75,121	0	16	0
420	112,126,140	69	99	92
439	91,105,77,117,132	123	278	0
470	43,71,41,58,95,110,128,	183	51	35
473	83,123	57	22	37
480	82,91,138,121	116	55	0
553	61,89,75	27	0	0
554	195,197	13	0	0
577	142,129,122,107,143	29	0	0
580	58,91,110,142	48	15	0
605	85,59,140	0	13	0
622	58,99,131,132	0	169	0

NN pH7

628	134,43,101,166	18	0	0
646	98,139	42	0	26
660	89,103,61,75	39	17	0
679	135+	13	0	0
689	59,103,133	95	27	0
704	113,43,70	0	13	0
734	138,123,107	25	0	0
756	107,108,121	14	0	0
759	45,75,133	17	53	0
761	133,168,107,51	0	29	0
762	133,105,148	141	114	28
763	103,47,75,127	18	0	0
771	75,119,168	0	0	15
780	43,87,161	41	0	55
787	58,83,126	0	10	0
795	43,139,112	38	0	0
803	110,200	19	0	0
806	50,76,104,148	0	13	0
816	120,135,92	25	0	0
824	83,107,171,186	0	56	0
827	43,83,112,150	45	0	0
838	196,139,166,95,67	40	0	0
839	43,68,123	0	24	0
841	149,133,119,164	130	0	0
847	96,110,125,67	48	0	0
859	132,166	11	0	0
869	79,109,136,137	0	18	0
872	67,96,121,136	70	41	0
891	137,94	14	0	0
898	147,163,131	0	36	0
902	103	0	18	0
906	86,186	14	0	0
916	144,143,116,85	10	0	0
927	106,163+Si	42	0	0
938	75	35	0	0
943	43,84,136	47	0	0
946	113,177,178,43,149	23	0	0
947	167,196/198	85	0	0
952	127	0	27	0
959	57,87,115,160	21	76	0
1006	91...111	0	12	0
1014	98,67,151,196	42	0	0
1022	75	38	0	0
1043	75,61,89,101,167	39	0	0
1044	163,79,135,105	39	63	34
1059	107,81,147,162	0	15	0
1078	112, (43,111,149)	31	90	0
1086	100,123,55,210	40	0	12
1092	163,135,79,91	59	0	0
1105	168,198	22	0	0
1107	95,165,109	75	0	0
1114	111,137,151	0	21	0
1123	75,89,61,133, (158)	142	0	0
1134	89,91,119,172	34	0	0
1152	164,191	0	22	0

NN pH7

1155	161,193,133,77,208	33	0	0
1172	82,110,181	44	26	29
1181	77,105,176	36	0	0
1182	92,43,164,65,208	33	0	0
1198	43,69,109,139,165	0	23	0
1210	123,163	0	35	0
1216	59,103	136	0	0
1219	59,165,206	32	0	0
1241	151,166	0	0	39
1248	170,126,169,43,85	17	0	0
1256	69,112,147,164	47	0	0
1301	126,206,193,147	57	49	0
1321	43,193,180,69,208	43	0	0
1358	123,161	38	0	0
1359	69,83,57,143	65	0	0
1364	98,151	30	0	0
1378	152	23	0	0
1400	93,132,153	38	0	0
1417	167	0	0	39
1425	71,43,128,155,173	137	94	163
1426	135,43,107,183	59	0	0
1447	173,131,129,102,44,75	34	0	0
1456	85,163,119,181	48	0	0
1462	122,167,191,81	61	0	0
1472	164	23	0	0
1475	108,43,75,133	47	0	0
1475	108,151,91,123	77	0	0
1477	66,91,113,142,172	93	0	0
1510	84,127,42,110,153,167	96	105	0
1527	84,127,110,153,167	203	0	0
1542	79,123	75	0	0
1544	84,127,153,176	0	63	0
1605	136,193	0	0	30
1611	129,159	0	60	0
1630	110,163,215,223	60	0	0
1638	111,153,178	73	0	0
1651	173,109,192,158	55	0	0
1661	151,216,184	47	0	0
1684	147,191	48	0	0
1685	134,162,190,214	91	29	87
1695	73,129,162,185,228	0	54	0
1703	258	17	0	0
1734	179,232	20	0	0
1746	155,84,112	36	0	0
1777	143,224,191,258	33	0	0
1828	168,208,243/245	77	37	0
1852	43,68...123	142	295	0
1860	77,163	50	0	0
1865	77,95,202,109,226,246	46	0	0
1905	129,156,210,263,81	36	0	0
1907	135,77,109,206	0	28	0
1914	129,81,156	33	0	0
1917	55,81,68,95,278	81	0	0
1930	129,156,230,81	40	0	0
1982	105,168,208,152,246	53	0	0

NN pH7

2079	99,184,269,77,157	16	0	0
2098	128,179,210	0	37	0
2121	189,221	0	57	0
2157	57,112,168,208,246	35	47	0
2180	58,168,208,259,(286)	45	0	0
2243	71,95,123	0	96	0
2486	133,204,274,302	607	293	67
2520	81,132,241,267	54	40	79
2582	177,57,215,299	0	45	0
2584	217,185,253	70	0	0
2648	183,274,115,315	42	0	0
2656	291	66	0	0

TOTAAL MET GC-MS AANGETOONDE, NIET

GEIDENTIFICEERDE VERBINDINGEN 8354 4670 1963

NN pH2

pH 2 SPNR	GESOMMEERDE MEETRESULTATEN SPECTRUM OF NAAM	RUW	HALF	REIN
NIET GEIDENTIFICEERDE VERBINDINGEN				
7	67,43,59	50	59	31
20	45,61,43,59,76,84,104 f=104	828	854	868
23	84,54	201	182	0
30	43,41,69	0	0	115
31	43,87,116 f=116	440	467	568
42	43,71,88	0	22	44
49	45,74	90	54	0
50	45,43,75 f=103	0	210	498
56	59,80,81 f=81	214	289	244
66	59,43	0	0	104
136	73,45,57,95,122	273	0	0
138	73,55,104	92	12	0
180	40,68,112	0	18	0
194	43,71	141	142	239
223	85,70,57,102 f=193	241	102	119
233	45,74	558	495	660
251	69,43	68	134	62
279	42,43,45,129 f=144	145	199	254
282	39,52,122,110	29	0	0
283	110,88,55,68,99,41	134	39	29
293	76,104	0	56	22
304	54,126,39 f=142	0	84	106
305	55,44,95,122	0	27	19
330	57,67,110,41 f=144	315	271	220
342	43,57,97,127 f=144	277	153	220
440	74,129 f=174	0	61	187
443	43,68,129	0	70	87
444	105,77,57	77	69	47
493	114,149,130	0	38	17
632	81,85,57,206,208	0	0	42
679	120,41,135,96	177	180	137
680	120 (klein:91,134)	100	0	0
698	59,113	33	0	0
744	43,74,102,130	21	0	0
769	43,133,99,105,148	109	117	202
785	85 (klein:57,136)	135	46	48
804	100,43,109,131	269	150	74
810	110,119,43	248	182	211
812	123,95,139	28	0	0
828	119,55	0	18	0
835	43,135	0	42	0
848	108,111,43,91,195	26	0	0
853	43 (klein:55,69,83)	0	73	14
816	157,101,128	0	0	27
865	110,43,125,96,82	130	0	0
866	71,157,129	0	18	0
883	141,85	0	89	31
884	86,140,68,113	305	120	177
885	158,159,113,96	60	0	20
889	123,137,67,96	82	70	0

NN pH2

897	85,113,57	0	0	31
898	85,157,113,148,180	126	16	19
904	67,95,43,111,128,145	145	30	76
906	169,41,184 f=184	0	0	33
918	105,43,94,129,178	131	40	45
928	97,74	0	0	11
932	75,105,133	0	24	0
939	83,125,96,55	160	0	21
950	43,112,126,(164)	312	151	135
963	123,109,67,96,55	48	17	0
971	88,160	0	16	42
972	123	0	33	0
973	114,115,68	118	112	69
974	105,160,187	87	29	52
984	75,143,111	51	0	0
988	85,133,74,105	117	156	123
989	99,74,85,143	0	63	68
992	85,99,115	0	0	29
993	111 (klein:125,141)	20	34	0
994	85,74,151,252,429	56	0	0
995	43,117,71,141	107	64	18
1002	43,128,55,174 f=174	308	251	236
1005	74,43,111	0	90	0
1023	131,110,55,154	70	0	14
1027	133,(100,154)	63	49	75
1044	126,153,53 f=153	244	143	190
1050	101,127,43,200,202	0	56	0
1051	53,114,140,91	29	0	0
1053	111,168,112,98,167	284	216	253
1054	103,148,176	0	33	0
1071	108,147,99	169	45	19
1089	134 (klein:84,193)	60	0	0
1090	84,123	42	41	0
1115	108,153,125,97	156	35	76
1121	43,121,151,196	25	0	0
1128	120	18	43	0
1131	59,121,201,148	69	0	0
1132	59,120	79	0	0
1134	123,69	18	68	0
1136	123,168,210 f=210	227	161	152
1144	152,76	62	13	0
1146	122,107	23	0	0
1150	47,103,75	0	50	42
1157	125,150,97 f=212	0	20	0
1161	91,121	0	20	0
1162	43,101,77	0	42	29
1163	123,131,105,174 f=210	158	43	46
1164	121,120	79	0	0
1178	122,149,177	69	0	0
1193	97,43,69,110,125	246	170	83
1195	101,157,55,83 f=208	0	0	45
1194	92,121,164,212	26	0	0
1204	149,176	0	65	0
1212	114,139,142,185,188 f=188	340	217	252
1213	121,114,43	44	0	0

NN pH2

1259	57,99	0	51	58
1261	137,151,144	150	50	0
1269	111,121,180,155	183	288	192
1270	43,122,177	55	0	0
1276	123 (klein:43,169,240) f=240	253	250	184
1307	70,55,56,107 f=180	286	215	135
1313	107,180,132,77	171	51	120
1316	132,44,133	0	0	23
1328	43,66,281,173	137	0	0
1329	111,91,67,135,181	53	31	34
1332	125,53,151,180	256	217	218
1348	151,110,43	93	134	116
1350	119,159	45	0	0
1352	57,185	0	0	29
1367	135 (klein:120,77,91,192)	122	174	304
1372	70,55,56,71,98,85, CH-onverz	466	380	344
1393	120,155,211	40	33	13
1405	101,111,129 f=263	97	56	0
1412	160,(193?)	33	0	0
1414	77,205,193	47	0	0
1415	141,142,215,113,189	67	73	107
1436	121,71,43,147,164,173	482	294	263
1454	70,55	171	87	94
1469	137(klein:210,121)	101	88	21
1492	110,81,95,55	126	30	0
1486	59,71,205,207,209,265,267	105	44	50
1498	107,161,67	63	0	0
1510	165,137,67,166	1115	1028	795
1528	68,159,103,202	42	0	0
1552	220,147,233	143	0	0
1557	130,199	34	97	0
1560	221,91,182,222,236	132	36	31
1561	167,168,112	189	180	150
1577	43,287,171	34	0	41
1592	152,43,139,111,123,153	254	210	57
1595	98,139	0	41	23
1624	73,115	0	0	55
1626	147	44	0	0
1628	163,179	0	32	31
1634	77,91,141	70	0	0
1640	57,71,85	124	0	0
1649	243,141,169	0	46	0
1652	137,150,224 f=224 arom.	260	38	0
1671	176	127	0	0
1685	189,161,117	214	55	0
1727	55,122,105	78	0	0
1742	I.S.			
1743	143,213 f=254	0	0	78
1777	194,109,241	130	0	0
1778	181,226	53	52	27
1785	95,282	37	0	0
1828	133,207,234,280	373	91	40
1829	88,55,67(mw.278??)	106	0	0
1854	84,155,112	116	148	90
1860	68,55,41,82,95	661	41	0

NN pH2

1897	81,68,57,95 f=278	254	0	0
1898	70,41,194,96	303	153	219
1907	147,91,221,248,294	42	79	0
1919	173 (klein:117,91)	81	29	0
1924	169	0	83	0
1925	82,81,57,68,95 f=278	632	97	0
1929	221,145,43,91,280	61	39	103
1936	145,219	0	63	0
1957	105,95,82,123	146	0	0
1958	82,95,57 f=278	156	0	0
1970	135,193,234	411	42	0
1973	249,147	72	68	71
1986	133,220,149,91,294	445	353	231
1959	79,93,55	373	46	0
2013	41,79,80,42,91 f=278	444	72	69
2014	45,220,192,148	126	0	0
2021	79,95,105	144	96	0
2037	221,158(verlies 73)	0	86	73
2038	55,41,263,312	231	59	0
2044	221,147,91,287,308	109	91	0
2052	91,147,234,308	56	87	0
2054	103,59,219	66	0	0
2056	234,91,133	167	0	0
2084	221,148,122	0	0	95
2090	99	0	28	0
2126	235,263,91,107	120	0	0
2146	247,161,91,322	41	33	0
2223	249,193,207,221	64	0	0
2264	99 (klein:236,252)	191	146	0
2321	193,266	48	42	79
2336	243,128,169,308	101	0	0
2368	221	338	66	27
2381	55,221,135	117	0	0
2414	235,237,336	21	0	0
2501	268,270,342,344	53	0	0
2506	133,274,55,91	162	22	0
2607	180,207,235,193,294	95	46	0
2608	131,103,59	39	0	69
2638	131,235,279,307,415	140	0	0
2682	221,229,117,397	73	0	0
2705	67,101,375,439	0	0	82
2756	57,71,85, (mw364?)	36	0	0
2767	122,149	36	0	0
2861	265,131,103,45	34	18	0
3092	41,43,81,93,215,370	67	0	0
3198	57,41,368,147 (mw.412?)	199	0	0
3345	55,81,255,394	72	0	0
3412	396,147	85	0	0

TOTAAL NIET GEIDENTIFICEERDE, MET GC-MS

AANGE TOONDE VERBINDINGEN 24670 14448 12870

BIJLAGE 4 T/M 10 GEDRAG VAN STOFFEN IN DE ZUIVERING

- Bijlage 4 In ruw, maar niet in halfprodukt en rein vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 5 In ruw en halfprodukt, maar niet in rein vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 6 In ruw, en verminderd in rein vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 7 In ruw en rein in zelfde ordegröötte vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 8 Alleen in halfprodukt vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 9 In halfprodukt en rein, maar niet in ruw vóórkomend
pH=7
pH=2
- Bijlage 10 Alleen in rein vóórkomend
pH=7
pH=2

bijlage 4 pH7

pH7	IN RUW, MAAR NIET IN HALF EN REIN VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
50	45,95,96	40	0	0
90	45,87	49	0	0
139	107,108,109	42	0	0
150	108+	115	0	0
154	99,129,133,209	8	0	0
161	82,39,43,156,112	75	0	0
163	2-chl.pyridine	27	0	0
170	43,107,97,69,130	25	0	0
228	68,110,93,55	20	0	0
235	94	20	0	0
237	43,55,70	62	0	0
288	72,119	67	0	0
290	69,39,41,68	72	0	0
299	58,56,70	35	0	0
307	43,99	97	0	0
322	67,43,110,109 dihydro propenyl furan	32	0	0
328	C3 benzeen	24	0	0
336	dichloorbenzeen	30	0	0
338	aminobenztrifluoride	25	0	0
360	indeen	17	0	0
362	N.N-dim.benzylamine	154	0	0
366	106,43,116	28	0	0
390	78,104,132,133,2H1,3dihydroIndol2one	40	0	0
394	Joodcyclohexaan	49	0	0
525	100,72,Ureaverb.?	22	0	0
531	54,87,125,43,152	26	0	0
551	nitrotolueen(91,120,137)	28	0	0
553	61,89,75	27	0	0
554	195,197	13	0	0
571	138+(nitroaniline?)	43	0	0
577	142,129,122,107,143	29	0	0
606	119,91,43,134 M.fenyl ethanon	56	0	0
608	trichloorbenzeen	23	0	0
611	2H2meth.benzotriazol	27	0	0
628	134,43,101,166	18	0	0
668	120,91,134 N-ethylmethylbenzenamine??	24	0	0
679	135+	13	0	0
693	tri-n-butylamine	23	0	0
700	1Chl.2-nitrobenzeen	47	0	0
709	129,102 isochinoline	25	0	0
734	138,123,107	25	0	0
752	129,102 chinoline	22	0	0
756	107,108,121	14	0	0
763	103,47,75,127	18	0	0
795	43,139,112	38	0	0
799	146,147,131 aminomethyldureen	125	0	0
803	110,200	19	0	0
816	120,135,92	25	0	0
826	43,176,161 C11H12O2	34	0	0
827	43,83,112,150	45	0	0
838	196,139,166,95,67	40	0	0
841	149,133,119,164	130	0	0
847	96,110,125,67	48	0	0
853	154,155,156,bifenyl?	25	0	0

854	143,115 m.chinoline	36	0	0
859	132,166	11	0	0
860	150,135,107,77 C4-fenol?	36	0	0
873	methylnaftaleen	31	0	0
888	171,173,dichlobenyl	53	0	0
891	137,94	14	0	0
906	86,186	14	0	0
907	119,151,92,65 2-amino methylbenzoaat	27	0	0
916	144,143,116,85	10	0	0
927	106,163+Si	42	0	0
938	75	35	0	0
943	43,84,136	47	0	0
946	113,177,178,43,149	23	0	0
947	167,196/198	85	0	0
982	56,111,155,alkylcycloalkaan	37	0	0
1003	65,92,108,138,nitroaniline	162	0	0
1014	98,67,151,196	42	0	0
1022	75	38	0	0
1043	75,61,89,101,167	39	0	0
1092	163,135,79,91	59	0	0
1105	168,198	22	0	0
1107	95,165,109	75	0	0
1113	157,115 dimethyl chinoline	111	0	0
1123	75,89,61,133,(158)	142	0	0
1134	89,91,119,172	34	0	0
1155	161,193,133,77,208	33	0	0
1161	147,119,118 dihydro-methyl indolone	38	0	0
1181	77,105,176	36	0	0
1182	92,43,164,65,208	33	0	0
1184	77,177,205,220(2 Cl?)	34	0	0
1199	154,153 acenafteen	41	0	0
1211	77,106,152, 4m-2nitroaniline	63	0	0
1216	59,103	136	0	0
1219	59,165,206	32	0	0
1247	77,170	100	0	0
1248	170,126,169,43,85	17	0	0
1256	69,112,147,164	47	0	0
1257	77,170	44	0	0
1321	43,193,180,69,208	43	0	0
1358	123,161	38	0	0
1359	69,83,57,143	65	0	0
1364	98,151	30	0	0
1378	152	23	0	0
1389	181,148,108, meth.thio.benzthiazole	130	0	0
1400	93,132,153	38	0	0
1422	121,164,92,219 methoxyfenyl-aceton	36	0	0
1426	135,43,107,183	59	0	0
1447	173,131,129,102,44,75	34	0	0
1456	85,163,119,181	48	0	0
1462	122,167,191,81	61	0	0
1472	164	23	0	0
1475	108,43,75,133	47	0	0
1475	108,151,91,123	77	0	0
1477	66,91,113,142,172	93	0	0
1527	84,127,110,153,167	203	0	0

1536	120,146,192,trimetoxibenzeenacetonitril	70	0	0
1542	79,123	75	0	0
1630	110,163,215,223	60	0	0
1638	111,153,178	73	0	0
1651	173,109,192,158	55	0	0
1661	151,216,184	47	0	0
1684	147,191	48	0	0
1703	258	17	0	0
1734	179,232	20	0	0
1746	155,84,112	36	0	0
1777	143,224,191,258	33	0	0
1849	di-t.btylfenol	25	0	0
1860	77,163	50	0	0
1865	77,95,202,109,226,246	46	0	0
1896	86,120,148,268,ppbis(dim.amino)benzofenon	46	0	0
1905	129,156,210,263,81	36	0	0
1914	129,81,156	33	0	0
1917	55,81,68,95,278	81	0	0
1920	205/207,bromacil	58	4	0
1930	129,156,230,81	40	0	0
1982	105,168,208,152,246	53	0	0
2020	162,238,metolachloor	156	0	0
2037	57,208,85,181,110,128,233,triadimefon	37	0	0
2049	169,168,difenylamine	112	0	0
2079	99,184,269,77,157	16	0	0
2178	112,168,C14H18N3O2Cl	35	0	0
2180	58,168,208,259,(286)	45	0	0
2584	217,185,253	70	0	0
2648	183,274,115,315	42	0	0
2656	291	66	0	0
2816	183,185,266,294,trifenylfosfinesulfide	33	0	0

bijlage 4 pH2

pH2	IN RUW, MAAR NIET IN HALF EN REIN VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
136	73,45,57,95,122	273	0	0
245	94,66 C6 H6 O fenol ?	28	0	0
282	39,52,122,110	29	0	0
680	120 (klein:91,134)	100	0	0
698	59,113	33	0	0
744	43,74,102,130	21	0	0
812	123,95,139	28	0	0
820	158,128,208,206,210 arom ClBrverb?	52	0	0
821	104,95,76,151 (+ ftaalzuuranhydride)	22	0	0
837	144,117,77 methyl-quinoxaline ? C9 H8 N2	18	0	0
848	108,111,43,91,195	26	0	0
865	110,43,125,96,82	130	0	0
920	41,125,153,182 butylpropyl-amino-isoxazolidinon	14	0	0
962	149,121,164 tert.butylcresol	82	0	0
975	145,160,115 C11H12O	54	0	0
984	75,143,111	51	0	0
994	85,74,151,252,429	56	0	0
1029	145,115,160,91, C11H12O-verb.	28	0	0
1051	53,114,140,91	29	0	0
1059	119,165 aminobenzoezuur E.-ester *)	16	0	0
1089	134 (klein:84,193)	60	0	0
1121	43,121,151,196	25	0	0
1131	59,121,201,148	69	0	0
1132	59,120	79	0	0
1146	122,107	23	0	0
1164	121,120	79	0	0
1178	122,149,177	69	0	0
1194	92,121,164,212	26	0	0
1213	121,114,43	44	0	0
1267	191 (klein:57,177,206) ditert.C4-fenol	27	0	0
1270	43,122,177	55	0	0
1296	91,155,200 p-tolueensulfonzuur E.-ester *)	34	0	0
1328	43,66,281,173	137	0	0
1350	119,159	45	0	0
1412	160,(193?)	33	0	0
1414	77,205,193	47	0	0
1448	154,55,108 hexeendicarbonzuur Di-E.-ester *)	124	0	0
1498	107,161,67	63	0	0
1528	68,159,103,202	42	0	0
1533	162,164,189,191 diCl.fenoxyE.propionaat = 2,4-DP	46	0	0
1540	88,101 E.-ester C13-carb.zuur *)	33	0	0
1552	220,147,233	143	0	0
1611	67,68,54,82,96 cyclisch CHO?	114	0	0
1626	147	44	0	0
1634	77,91,141	70	0	0
1640	57,71,85	124	0	0
1671	176	127	0	0
1708	88,101,(mw.256) ethylester C14-zuur *)	244	0	0
1727	55,122,105	78	0	0
1777	194,109,241	130	0	0
1785	95,282	37	0	0
1829	88,55,67(mw.278??)	106	0	0
1897	81,68,57,95 f=278	254	0	0
1957	105,95,82,123	146	0	0

1958	82,95,57 f=278	156	0	0
2014	45,220,192,148	126	0	0
2020	88,101 (mw.284) ethylester C16-zuur *)	114	0	0
2054	103,59,219	66	0	0
2056	234,91,133	167	0	0
2126	235,263,91,107	120	0	0
2165	88,101 (mw.298) ethylester C17-zuur *)	67	0	0
2178	88,101 (mw.298) ethylester C17-zuur *)	70	0	0
2223	249,193,207,221	64	0	0
2236	77,141,144,184 N-R',N-methyl benzeensulfonamide	48	0	0
2323	55,69,41,88,101,(264,265) C18 zuur E.-ester *)	358	0	0
2336	243,128,169,308	101	0	0
2381	55,221,135	117	0	0
2414	235,237,336	21	0	0
2501	268,270,342,344	53	0	0
2610	88,101 (mw.340) ethylester C20-zuur *)	83	0	0
2638	131,235,279,307,415	140	0	0
2682	221,229,117,397	73	0	0
2756	57,71,85,(mw364?)	36	0	0
2767	122,149	36	0	0
2848	88,101 (mw.368) ethylester C22-zuur *)	86	0	0
3068	88,101 (mw.396) ethylester C25-zuur *)	100	0	0
3092	41,43,81,93,215,370	67	0	0
3198	57,41,368,147 (mw.412?)	199	0	0
3273	88,101 (mw.424) ethylester C27-zuur *)	67	0	0
3345	55,81,255,394	72	0	0
3412	396,147	85	0	0
3498	88,101 ethylester C29-zuur *)	36	0	0

bijlage 5 pH7

pH7	IN RUW EN HALF, MAAR NIET IN REIN VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
34	75,88,116,131	36	84	0
45	54,98,71	74	54	0
105	91,106,ethylbenzeen	173	39	0
127	57,96,67 cyclohexanol	78	37	0
244	43,69,108	21	75	0
272	69,138	44	27	0
293	91,126,Chloortolueen	105	8	0
297	109,138 methyl propionyl furan	28	30	0
343	96,81,95,123,138trimethyl cyclohexanon	76	35	0
346	56,81,123	48	122	0
375	124,54,105,77	208	65	0
382	82,138	38	77	0
393	107,108,4m-fenol	141	68	0
395	83,85,(107)	77	22	0
439	91,105,77,117,132	123	278	0
480	82,91,138,121	116	55	0
550	47,75,103,129,diethoxypentanon	20	22	0
580	58,91,110,142	48	15	0
660	89,103,61,75	39	17	0
689	59,103,133	95	27	0
691	137,109,152,123 triMecyclohexeencarb.aldeh.??	68	16	0
710	162,147,133,105 triethylbenzeen	75	32	0
712	146,161,dichlooraniline	73	27	0
759	45,75,133	17	53	0
774	106,135,ethylacetofenon	121	32	0
800	117,90,89 N-verb.	93	100	0
845	m-naftaleen	42	71	0
872	67,96,121,136	70	41	0
874	dichlooraniline	21	19	0
882	dichlooraniline	44	16	0
912	methylnaftaleen	23	16	0
959	57,87,115,160	21	76	0
989	methylindool	38	33	0
1035	76,117,158,ethylquinazoline	36	30	0
1048	132,160,175,trim.oxindool	81	28	0
1078	112,(43,111,149)	31	90	0
1085	43,109,151,picolylacetaat	171	33	0
1260	77,111,137,180,tetrahydrotrim.benzofuranon	285	235	0
1291	127,170 terp.	183	65	0
1301	126,206,193,147	57	49	0
1325	55,127,170, terp	130	48	0
1339	55,127,170, terp	101	86	0
1354	91,119,190,DEET	29	27	0
1509	162,205,1,2,4triazolo1,5,pyrazine,trim	133	35	0
1510	84,127,42,110,153,167	96	105	0
1672	77,107,141,170,N-C4benzeensulfonamide	142	62	0
1759	194,109,67,55,82,161,caffeine	169	33	0
1828	168,208,243/245	77	37	0
1852	43,68...123	142	295	0
2007	palmitinezuur	82	139	0
2157	57,112,168,208,246	35	47	0
2565	45,179,223,253,283,(300),ether?	44	24	0
2711	45,163,193,278,ether?	49	28	0

bijlage 5 pH2

pH2	IN RUW EN HALF, MAAR NIET IN REIN VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
23	84,54	201	182	0
49	45,74	90	54	0
138	73,55,104	92	12	0
530	67,109,95,137,152 terpenoide ??	64	16	0
870	150,135,107,77 hydroxyMe.acetofenon of C4-fenol	165	23	0
889	123,137,67,96	82	70	0
910	137,108,94 trimethylhydroxypyridine	122	70	0
963	123,109,67,96,55	48	17	0
990	85,158,341,429 Si-verb.?	129	22	0
993	111 (klein:125,141)	20	34	0
1090	84,123	42	41	0
1128	120	18	43	0
1134	123,69	18	68	0
1144	152,76	62	13	0
1261	137,151,144	150	50	0
1303	107,180, hydroxyfenylazijnzuur E.-ester *)	73	28	0
1302	127,55,69,170 C10H18O2-terpenoide	250	89	0
1336	127,128,41,55,(169,170) C10H18O2-terpenoide	188	54	0
1396	127,55,170 terpenoide C10H18O2	62	35	0
1405	101,111,129 f=263	97	56	0
1422	169,142,242,171 chl.toloxylE.propionaat(=mecoprop?)	293	168	0
1456	110,81,95 CHO	191	28	0
1487	107,120,194 hydroxyfenylpropionzuur E.-ester *)	122	24	0
1492	110,81,95,55	126	30	0
1522	106,179,77 fenoxycarbonzuur ?	40	29	0
1557	130,199	34	97	0
1652	137,150,224 f=224 arom.	260	38	0
1685	189,161,117	214	55	0
1860	68,55,41,82,95	661	41	0
1868	88,101(mw270) ethylester C15-zuur *)	256	88	0
1907	147,91,221,248,294	42	79	0
1919	173 (klein:117,91)	81	29	0
1925	82,81,57,68,95 f=278	632	97	0
1970	135,193,234	411	42	0
1959	79,93,55	373	46	0
2021	79,95,105	144	96	0
2038	55,41,263,312	231	59	0
2044	221,147,91,287,308	109	91	0
2052	91,147,234,308	56	87	0
2053	55,41,69,88 onverz. C16 zuur E.-ester *)	289	47	0
2146	247,161,91,322	41	33	0
2264	99 (klein:236,252)	191	146	0
2284	79,67,91,55 f=261 onverz. alkaan of zuur	492	193	0
2286	287,285,289,358 tetraCl-o-ftaalzuur di-E.-ester *)	30	18	0
2303	67,81,55,95,41 f=308 C18-dubbel onverz. zuur *)	232	195	0
2309	79,67,95,55,41,108 f=306 linoleenzuur E.-ester *)	689	253	0
2315	55,41,69,88,265 f=306 CH of CHO	476	258	0
2334	235,293,91,173,322 fenolachtige ?	434	103	0
2506	133,274,55,91	162	22	0
2516	79,67,55,93,105 C20-onverz. zuur *)	408	117	0
2607	180,207,235,193,294	95	46	0
2861	265,131,103,45	34	18	0

bijlage 6 pH7

pH7	IN RUW, VERMINDERD IN REIN	RUW	HALF	REIN
80	55,98,m.cyclopentanon	340	85	69
195	59+	177	0	61
202	benzaldehyde	306	148	48
236	43,74,102,m-butyraat	65	22	18
286	69,82,110,126 4m cycloheptanon	77	0	38
318	109,110,124,trim.cyclopentenon	328	25	50
337	69,82,124,140,C9H16-O	153	46	67
340	45,96,128,138	308	27	33
373	acetofenon	98	77	23
405	45,75,77,93,105,123	130	8	18
435	108,152, C10H16O	335	118	149
470	43,71,41,58,95,110,128,	183	51	35
472	triethylfosfaat	260	109	77
507	t-butylcyclohexenon C10H16-O	923	1083	317
561	ethylbenzaldehyde	431	571	163
589	131,132,103,77 m.benzofuran	319	255	160
762	133,105,148	141	114	28
825	dimethylftalaat	96	0	23
1086	100,123,55,210	40	0	12
1487	99,127,153,211,tributylfosfaat	338	71	34
1608	173,201,simazine	486	83	64
1624	249,251,63,trichl.eth.fosfaat	312	25	34
2486	133,204,274,302	607	293	67
2694	277,278,77,201,trifen.fosfine.oxide	540	99	102

bijlage 6 pH2

pH2	IN RUW, VERMINDERD IN REIN	RUW	HALF	REIN
56	95,96 furaancarboxyaldehyde ?	313	233	140
97	96,42,68,40 C6 H8 O cyclohexenon ??	105	16	26
173	47,61,103,89 diethoxyethanol	29	142	13
195	59,58,89,45 methoxy-tert-butanol	216	144	80
207	110,109,53,methylfurancarboxaldehyde.	521	258	253
223	85,70,57,102 f=193	241	102	119
283	110,88,55,68,99,41	134	39	29
296	69,55,82,126 f=142 C9H18O-verb.?	464	272	220
326	109,124 CHO (mog.triMecyclopentanon)	252	91	55
429	39,68,53,98,140 CHO	1030	532	294
438	68,39,138 terpeen ?	741	314	155
441	44,108,152 terpenoide	47	53	18
476	82,54,39 triMecy.hexenon ??	795	534	338
488	82,138 trimethylcyclohexenon	240	211	104
558	82,54,112 f=152 terpenoide	539	296	210
570	134,133,105,119 ethylbenzaldehyde	264	125	54
599	133,134,105,91 ethylbenzaldehyde	276	89	80
659	43,88,55,127 carbonzuur E.-ester *)	140	91	66
713	141,106 chloormethylaniline	49	37	11
728	91,164,65,119 benzeenazijnzuur E.-ester *)	166	118	33
785	85 (klein:57,136)	135	46	48
804	100,43,109,131	269	150	74
817	104,76,50,148 ftaalzuuranhydride	282	91	32
863	88,101 E.-ester C9-carb.zuur *)	45	58	16
880	121,136,122,137 C?-fenol ?	390	233	152
885	158,159,113,96	60	0	20
898	85,157,113,148,180	126	16	19
918	105,43,94,129,178	131	40	45
925	154,98,69,111 terpenoide	99	18	19
939	83,125,96,55	160	0	21
950	43,112,126,(164)	312	151	135
995	43,117,71,141	107	64	18
1009	45,74,101	52	29	21
1023	131,110,55,154	70	0	14
1071	108,147,99	169	45	19
1115	108,153,125,97	156	35	76
1163	123,131,105,174 f=210	158	43	46
1193	97,43,69,110,125	246	170	83
1307	70,55,56,107 f=180	286	215	135
1355	127,69,55,41,170 C10H18O2-terpenoide	390	161	22
1374	151,196 4-hydr-3-meth-E.-benzooat *)	86	47	20
1393	120,155,211	40	33	13
1469	137(klein:210,121)	101	88	21
1486	59,71,205,207,209,265,267	105	44	50
1560	221,91,182,222,236	132	36	31
1592	152,43,139,111,123,153	254	210	57
1766	88,101(mw256) ethylester C14-zuur *)	970	592	277
1794	243,241,245,260,288,286 tetrachl-E.-benzooat *)	146	127	38
1828	133,207,234,280	373	91	40
1866	184,77,141,116 N-R,N-methyl benzeensulfonamide	891	547	154
1880	88,101 (mw270) ethylester C15-zuur *)	274	71	40
1911	222,177,150 arom. zuur ?	361	99	50
2013	41,79,80,42,91 f=278	444	72	69
2040	55,41,69,88,282 palmetoliezuur E.-ester *)	2051	840	193

2072 88,101,284 palmitinezuur E.-ester *)	2029	986	870
2353 88,101 (mw.312) ethylester C18-zuur *)	402	334	153
2368 221	338	66	27

bijlage 7 pH7

pH7	IN RUW EN REIN, ZELFDE GROOTTE-ORDE	RUW	HALF	REIN
51	45,73,101	265	359	302
183	45,59,89	243	403	527
198	110,109,69,53	271	200	108
230	trimethylthiofosfaat	37	19	31
420	112,126,140	69	99	92
432	NNdimethylaniline	30	0	32
473	83,123	57	22	37
478	77,121,dimethoxy-ethylbenzeen	34	33	28
537	42,56,122,139,154,C10H18-O	524	787	287
646	98,139	42	0	26
650	75,149,114,177,nitroftaalz.anh.	110	66	73
672	139,67,C7H9NO2"pyrrol"	447	647	229
718	66,137,vinyl,methyl-pyrrole-2,5dion	55	27	37
780	43,87,161	41	0	55
836	149,105,77,C4-O-benzeen	121	267	126
867	133,149,164,ethyltoluaat	28	0	54
871	131,103,162 methylcinnamaat	92	0	90
897	145,160,175,tetram.indoline?	150	94	81
963	132,160,175,trimethyloxindool	72	122	84
1044	163,79,135,105	39	63	34
1055	150,165,Nmeth.Neth.3methoxyaniline	34	63	27
1156	164,108,136,179,4-isopr.7-m.-azepine2,5dion	27	27	19
1172	82,110,181	44	26	29
1255	tributylfosfaat	71	58	73
1271	178,193,150,1156+CH3	75	90	40
1377	118,146,189,N.fen.(fen.Eth)4piperidinamine	33	43	22
1412	187,245,diacetonglucose	533	407	219
1425	71,43,128,155,173	137	94	163
1632	200,215,atrazine	659	514	360
1685	134,162,190,214	91	29	87
1758	161,174,233,3,4dichlifenylcarbamicacid(eth.est)	40	26	30
1837	diC4ftalaat	1058	528	726
1977	diC4ftalaat	222	167	212
2520	81,132,241,267	54	40	79
2758	diC8ftalaat	103	175	133

bijlage 7 pH2

pH2	IN RUW EN REIN, ZELFDE GROOTTE-ORDE OF MEER	RUW	HALF	REIN
7	67,43,59	50	59	31
20	45,61,43,59,76,84,104 f=104	828	854	868
31	43,87,116 f=116	440	467	568
51	45,62 urethaan ?	864	817	712
56	59,80,81 f=81	214	289	244
74	69,99,41,39 buteenzuur E.-ester *)	265	262	274
88	55,43,98,109 methylfuranon	312	219	215
102	55,83,128 f=128 C4 H7 COOH-E.-ester *)	26	123	168
115	91,106 C2-benzeen	9	29	31
134	57,67,96,40 f=96 C6 H8 O	237	270	250
148	40,39,68,59 f=98 C6 H10 O	423	177	239
162	47,103,73,75 (f=128) C4 H7 COOH-E.-ester *)	398	322	282
170	83,55,128 methylbuteenzuur E.-ester *)	284	311	326
177	43,60,88 3-oxobutaanzuur E.-ester *)	602	571	631
193	122,107,121 C2-fenol ?	62	149	143
194	43,71	141	142	239
197	83,67,55,43,100,110 CHO	61	110	40
203	55,41,67,83 cyclohexaanthiol?	27	183	40
213	45,57,75 f=141 CHO	26	0	15
233	45,74	558	495	660
247	43,102,74 2-Me-3-oxobutaanzuur E.-ester (mw.144) *	344	324	318
251	69,43	68	134	62
265	45,59,111,139 f=139 CHO	581	390	405
279	42,43,45,129 f=144	145	199	254
330	57,67,110,41 f=144	315	271	220
334	91,105,120 C3-benzeen	204	234	176
342	43,57,97,127 f=144	277	153	220
347	82,56,69,140 triMecyclohexanon	125	223	196
356	43,99,129 4-oxopentaanzuur E.-ester (mw.144) *)	992	721	723
379	133,115,43,88 propaandizuur di-E.-ester *)	2007	1727	1793
402	83,55,210 joodcyclohexaan	478	330	507
407	71,99,43,129 f=144 C4 H7 O COOH-E.-ester *)	404	228	242
427	47,75,103 diethoxyethaanzuur E.-ester ? *)	163	306	489
444	105,77,57	77	69	47
461	43,61,117,89,145 triEmethoxysilaan	401	487	710
516	68,96,152 triMecyclohexeendion(mw152)	511	500	422
536	101,129 alif.dicarb.zuur di-E.-ester ? *)	217	206	149
542	47,75,103 alkoxy-silaan ?	280	312	397
547	56,83,107,122,139 f=154 terpenoide	224	191	126
567	109,99,53,154 f=154 terpenoide	345	165	187
575	103,71,145,168 diethoxy-alkaan	317	357	400
597	101,129 butaandizuur di-E.ester *)	253	284	303
615	127,99,55 buteendicarbz.di-E.-ester *)	691	434	494
655	115,143,87 pentaandicarb.zuur di-E.-ester *)	268	211	188
679	120,41,135,96	177	180	137
686	139,67,53,96 ethyl,methyl-pyrrooldion C7H9O2N	566	523	326
703	113,69,141,168 C8 H8 O3	145	122	143
729	66,109,137,182 f=182 C9 H10 O3	146	120	112
766	71,117,43,89 hydroxybutaandizuur di-E.-ester ? *)	465	348	351
769	43,133,99,105,148	109	117	202
796	143,115,114,87 di-E.-ester pentaandizuur *)	322	248	195
810	110,119,43	248	182	211
844	(99),133,164 ethyltoluaat *)	79	34	106
884	86,140,68,113	305	120	177

901 (67),122,137 acetyl-dimethyl pyrrool C8H11 ON	20	75	100
904 67,95,43,111,128,145	145	30	76
957 101,129,55,73 dicarb.zuur di-E.-ester *)	386	291	260
973 114,115,68	118	112	69
974 105,160,187	87	29	52
988 85,133,74,105	117	156	123
1002 43,128,55,174 f=174	308	251	236
1012 45,88,90,99,118,162	323	334	224
1027 133,(100,154)	63	49	75
1044 126,153,53 f=153	244	143	190
1053 111,168,112,98,167	284	216	253
1079 84,116 f=193 CHO	316	253	289
1136 123,168,210 f=210	227	161	152
1203 176,104 4,7-diMe-1,3-isobenzofuraandion	250	149	179
1212 114,139,142,185,188 f=188	340	217	252
1218 173,127,128,99 ethaantricarboxylaar tri-E.-ester *	161	134	188
1240 101,129 f=185 dicarb.z. di-E.-ester *)	324	277	213
1244 167,166,139 carbazool ? (base)	531	442	385
1258 151,166,123 tert.butyl-1,2-benzeendiol	230	201	262
1269 111,121,180,155	183	288	192
1276 123 (klein:43,169,240) f=240	253	250	184
1313 107,180,132,77	171	51	120
1329 111,91,67,135,181	53	31	34
1332 125,53,151,180	256	217	218
1343 222,224,207,209,164 dimetoxynaftaleen ??	32	39	35
1348 151,110,43	93	134	116
1367 135 (klein:120,77,91,192)	122	174	304
1372 70,55,56,71,98,85, CH-onverz	466	380	344
1382 149,223 di C4-ftalaar	180	63	107
1415 141,142,215,113,189	67	73	107
1428 88,101 ester C12-carb.zuur *)	239	198	225
1436 121,71,43,147,164,173	482	294	263
1443 59,43,71 suikerachtige	205	200	239
1454 70,55	171	87	94
1510 165,137,67,166	1115	1028	795
1547 146,188 dihydrotrimethylnaftalenon	56	97	35
1561 167,168,112	189	180	150
1577 43,287,171	34	0	41
1587 129,157,187,245,303 poly-ol n x 58	233	238	324
1642 195,121,268 f=268 fenoxyzuur ?	69	75	69
1695 173,157,145,59,231,289 f=231 suikerachtige	594	297	475
1778 181,226	53	52	27
1854 84,155,112	116	148	90
1898 70,41,194,96	303	153	219
1929 221,145,43,91,280	61	39	103
1952 242,240,244,214,142,286 tetraClftaalzuuranhydride	50	25	30
1973 249,147	72	68	71
1986 133,220,149,91,294	445	353	231
2321 193,266	48	42	79
2608 131,103,59	39	0	69

bijlage 8 pH7

pH7	ALLEEN IN HALFPRODUCT VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
63	45,91	0	9	0
137	43,79,99,127	0	13	0
159	45,91,111	0	24	0
165	47,103	0	15	0
166	43,60,88	0	25	0
184	79,107,122,m.benzylalcohol	0	73	0
220	75,103	0	9	0
262	124,149,193	0	35	0
357	47,82,111	0	19	0
378	110,165	0	32	0
416	85,43,99	0	45	0
419	47,75,121	0	16	0
423	55,98,methylfuranon	0	10	0
605	85,59,140	0	13	0
622	58,99,131,132	0	169	0
704	113,43,70	0	13	0
714	107,135,difenylethoxy-ethanon?	0	32	0
761	133,168,107,51	0	29	0
787	58,83,126	0	10	0
806	50,76,104,148	0	13	0
824	83,107,171,186	0	56	0
839	43,68,123	0	24	0
869	79,109,136,137	0	18	0
898	147,163,131	0	36	0
902	103	0	18	0
952	127	0	27	0
974	dimethylchinoline	0	23	0
1006	91...111	0	12	0
1059	107,81,147,162	0	15	0
1114	111,137,151	0	21	0
1137	43,90,111,152	0	27	0
1152	164,191	0	22	0
1198	43,69,109,139,165	0	23	0
1210	123,163	0	35	0
1459	181,206,221,acetylbenzchinoline?	0	31	0
1512	triC4fosfaat	0	44	0
1544	84,127,153,176	0	63	0
1611	129,159	0	60	0
1695	73,129,162,185,228	0	54	0
1772	167,210,methoxyfenazine	0	26	0
1892	77,125,218,difenylsulfon	0	28	0
1907	135,77,109,206	0	28	0
2064	stearinezuur	0	59	0
2098	128,179,210	0	37	0
2121	189,221	0	57	0
2243	71,95,123	0	96	0
2582	177,57,215,299	0	45	0
2726	118,178,251,368,cholesteen?	0	34	0

bijlage 8 pH2

pH2	ALLEEN IN HALFPRODUCT VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
58	77,79,49,42,108 chloorazijnzuur E.-ester *)	0	16	0
145	83,85,76,48,111 dichloorazijnzuur E.-ester *)	0	39	0
180	40,68,112	0	18	0
254	129,127,131,157,155 halogeenverb.	0	13	0
256	117,119,121,157 trichlooorazijnzuur E.-ester ? *)	0	15	0
634	85,43,87 CHO	0	48	0
828	119,55	0	18	0
835	43,135	0	42	0
843	135,150,107 tert.butylfenol	0	28	0
866	71,157,129	0	18	0
905	101,129,181 ester dicarb.zuur *)	0	31	0
932	75,105,133	0	24	0
946	43,60,74,88 CHO (zuur)	0	32	0
972	123	0	33	0
1005	74,43,111	0	90	0
1050	101,127,43,200,202	0	56	0
1054	103,148,176	0	33	0
1157	125,150,97 f=212	0	20	0
1161	91,121	0	20	0
1204	149,176	0	65	0
1649	243,141,169	0	46	0
1924	169	0	83	0
1933	107,180,77,221 fenoxyzuur ?	0	75	0
1936	145,219	0	63	0
2090	99	0	28	0

bijlage 9 pH7

pH7	IN HALF EN REIN, MAAR NIET IN RUW VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
86	171,173,175,tribr.methaan/dibr.acetonitril	0	36	179
344	45,82,140,trim.cyclohexanon	0	210	28
1431	C16H30-O4,2,2,4trim1,3C5dioldiisobutyraat	0	89	84

bijlage 9 pH2

pH2	IN HALF EN REIN, MAAR NIET IN RUW VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
42	43,71,88	0	22	44
50	45,43,75 f=103	0	210	498
156	55,97,126 CHO	0	26	72
246	83,55,262,264 broomcyclohexaan	0	137	116
293	76,104	0	56	22
304	54,126,39 f=142	0	84	106
305	55,44,95,122	0	27	19
387	82,138 triMe.cyclohexenon	0	85	51
440	74,129 f=174	0	61	187
443	43,68,129	0	70	87
493	114,149,130	0	38	17
658	88,101 C8 carbonzuur E.-ester *)	0	19	15
661	43,115 CHO	0	161	135
742	43,131,85 f=168 C8 H8 O3	0	95	151
754	109,43,133,182 f=182 C9 H10 O3	0	53	62
819	151,180 C12 H20 o ?	0	80	132
853	43 (klein:55,69,83)	0	73	14
864	101,129,167,169 gehalo.dizuur??	0	58	26
883	141,85	0	89	31
947	121,164,136,91 f=164 arom.	0	80	71
971	88,160	0	16	42
989	99,74,85,143	0	63	68
1007	74,88	0	38	13
1021	131,103,176 fenylpropeenzuur E.-ester ? *)	0	51	29
1043	74,60,88	0	111	36
1150	47,103,75	0	50	42
1162	43,101,77	0	42	29
1259	57,99	0	51	58
1464	103,47,75 poly-ether	0	32	120
1529	103,47,75 poly-ether	0	16	111
1595	98,139	0	41	23
1609	149,177 ftaalzuur di-E.-ester ?*)	0	27	43
1628	163,179	0	32	31
1920	88,101 alif.carbz (C15?) E.-ester *)	0	101	51
2037	221,158(verlies 73)	0	86	73
2261	236,251 (fenolachtig ??)	0	56	33

bijlage 10 pH7

pH7	ALLEEN IN REIN VOORKOMEND	RUW	HALF	REIN
259	NDiethylacetamide	0	0	22
264	79,137,93,107,123,151	0	0	80
771	75,119,168	0	0	15
1049	167,168,methylbifenyI	0	0	17
1241	151,166	0	0	39
1369	149,177,diethylftalaat	0	0	45
1417	167	0	0	39
1605	136,193	0	0	30
2704	191,277,312,368,C25H36-O2 zie 2709	0	0	89
2709	bis(3t.C4-5eth2hydroxyfenyl)methaan	0	0	86