

---

mededeling  
nummer **109**

# drinkwater uit oppervlaktewater

**uitgebreide samenvatting**



---

**hiwa**

---

mededeling

nummer **109**

# drinkwater uit oppervlaktewater

## uitgebreide samenvatting

Auteurs:

dr. ir. Th.H.M. Noij

A. Noordsij

dr. J. van Genderen

Onderzoek en Advies

Nieuwegein, september 1991

© 1991 KIWA N.V.

Niets uit dit drukwerk mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt worden door middel van druk, fotokopie, microfilm of welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KIWA N.V., noch mag het zonder dergelijke toestemming worden gebruikt voor enig ander werk dan waarvoor het is vervaardigd

INHOUD		Blz.
	TEN GELEIDE	3
1	INLEIDING	5
1.1	Winning van oppervlaktewater	5
1.2	Doel en opzet van het onderzoek	6
1.3	De onderzochte productiebedrijven	7
2	DE BELANGRIJKSTE RESULTATEN	9
2.1	Bestrijdingsmiddelen	9
2.2	Overige organische microverontreinigingen	13
2.3	Organische stof	16
2.4	Toxicologische betekenis en mutageniteit	18
3	CONCLUSIES	21



## TEN GELEIDE

Het VEWIN-speurwerkproject "Drinkwater uit Oppervlaktewater" heeft een zeer grote hoeveelheid aan gegevens opgeleverd over het vóórkomen van organische microverontreinigingen in het Nederlandse oppervlaktewater dat gebruikt wordt voor de bereiding van drinkwater en het gedrag van deze stoffen in de zuivering. Het onderzoek is in zijn meest uitgebreide vorm en gedetailleerd beschreven in KIWA-mededeling nr. 107. Alle analyseresultaten, welke zo'n 10000 meetwaarden betreffen, zijn in tabelvorm verzameld in mededeling nr. 108.

Om in een kort bestek de belangrijkste resultaten in een handzame vorm te presenteren, is besloten tot het laten verschijnen van deze KIWA-mededeling nr. 109, waarin een uitgebreide samenvatting wordt gegeven van de opzet en de resultaten van het onderzoek.

Het project is begeleid door de Werkgroep Drinkwater uit Oppervlaktewater onder voorzitterschap van drs. G. Oskam (N.V. Waterwinningbedrijf Brabantsche Biesbosch). Tevens heeft het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer het onderzoek zowel financieel als inhoudelijk ondersteund.



## 1 INLEIDING

### 1.1 Winning van oppervlaktewater

Van de totale hoeveelheid jaarlijks geproduceerd drinkwater in Nederland van circa 1200 miljoen m<sup>3</sup> is ongeveer éénderde deel direct of indirect afkomstig van oppervlaktewater. 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 (Figuur 1).



Figuur 1 De 18 oppervlaktewater verwerkende productiebedrijven.

a=Leiduin; b=Castricum; c=Scheveningen; d=Monster; e=Wijk aan Zee; f=Haamstede; g=Ouddorp; h=St.Jansteen; i=Leiden-Katwijk; 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.

Anders dan bij grondwater en oevergrondwater is de samenstelling van het oppervlaktewater continu aan veranderingen onderhevig. Bovendien is de vervuiling van het oppervlaktewater met organische stoffen aanmerkelijk groter. Daarom ook is een frequente monitoring van de kwaliteit

van het ruwe water en het uit oppervlaktewater geproduceerde drinkwater noodzakelijk. Met name de problematiek rond het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in het ingenomen water en ook in het geproduceerde drinkwater staat de laatste jaren sterk in de belangstelling. Reden waarom ook in dit onderzoek hieraan relatief veel aandacht is besteed.

## 1.2 Doel en opzet van het onderzoek

Doel van het onderzoek was om de aard en de concentratie van organische microverontreinigingen in drinkwater bereid uit oppervlaktewater vast te stellen, waarbij een antwoord gegeven moest worden op de volgende vragen:

- welke verbindingen, die met de huidige analysetechnieken te bepalen zijn, zijn aanwezig in het oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater?
- welke relatie bestaat er tussen het type oppervlaktewater en het vóórkomen van deze verbindingen in drinkwater?
- wat is het effect van de zuivering op de aard en de concentraties van de verbindingen?
- wat is de betekenis van eventueel aangetoonde mutageniteit?

Het onderzoek werd in twee fasen uitgevoerd:

- fase 1:  
een oriënterend onderzoek waarin alle 18 oppervlaktewater verwerkende bedrijven in Nederland zijn onderzocht op een beperkt aantal chemische parameters, waarbij de nadruk lag op organo-halogeenvverbindingen en vluchtige organische verbindingen;
- fase 2:  
een uitgebreid chemisch en toxicologisch onderzoek bij slechts 8 productiebedrijven, geselecteerd op basis van de resultaten van fase 1. Behalve het onderzoek naar een groot aantal bestrijdingsmiddelen, zijn isolaties uitgevoerd met XAD-hars waarbij zoveel mogelijk organische verbindingen (neutraal en zwak-zuur, lipofiel en matig-hydrofiel) uit het water worden geconcentreerd en die verder onderzocht zijn met gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC/MS) voor de identificatie van de relatief vluchtige verbindingen, en met vloeistofchromatografie in combinatie met ultraviolet-adsorptie detectie (HPLC/UV) waarbij ook de niet vluchtige en de meer polaire verbindingen zichtbaar gemaakt worden. Tenslotte is de mutageniteit van de XAD-isolaten onderzocht met behulp van de Ames-test.

Steeds werd zowel het ruwe water als het reine water onderzocht, alsmede één of meerdere halffabrikaten. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het om een enkelmalige monsterneming



waarbij bovendien geen rekening gehouden kon worden met de tijdsduur die het water nodig heeft om de zuivering te doorlopen.

Wat de zuivering betreft is dit beschouwd als één integraal proces, zonder verder in te gaan op de individuele zuiveringsstappen. Het zal duidelijk zijn dat verschillende deelprocessen een verschillend effect hebben op de aanwezige verbindingen. Echter, om het effect van de verschillende zuiveringsstappen op de aard en aanwezigheid van organische microverontreinigingen te onderzoeken, zou een anders opgezette studie nodig zijn geweest. Mogelijk kunnen de resultaten van het onderzoek Drinkwater uit Oppervlaktewater richting geven aan een dergelijk onderzoek.

Een overzicht van de zuiveringsprocessen van de 8 in fase 2 betrokken locaties is weergegeven op de flap-out achterin deze mededeling.

### **1.3 De onderzochte productiebedrijven**

De 18 productiebedrijven die in dit onderzoek betrokken zijn, zijn vermeld in Tabel 1. Ook is aangegeven het waterleidingbedrijf waartoe het behoort, de aard van de grondstof en de meest kenmerkende onderdelen van het zuiveringsproces. De onderstreepte locaties zijn de 8 voor de tweede fase geselecteerde productiebedrijven.

Tabel 1 Overzicht oppervlaktewater verwerkende locaties met hun voor dit onderzoek meest karakteristieke zuiveringsstappen (situatie 1988).

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

<sup>1)</sup> Inf=infiltratie; B=bekken; AKF=aktief kool filtratie; O<sub>3</sub>=ozonisatie; Cl=chloring; ()=incidenteel.

<sup>2)</sup> chloring buiten bedrijf na 1 maart 1988 (De Punt) respectievelijk 1 oktober 1988 (Ouddorp)

## 2 DE BELANGRIJKSTE RESULTATEN

### 2.1 Bestrijdingsmiddelen

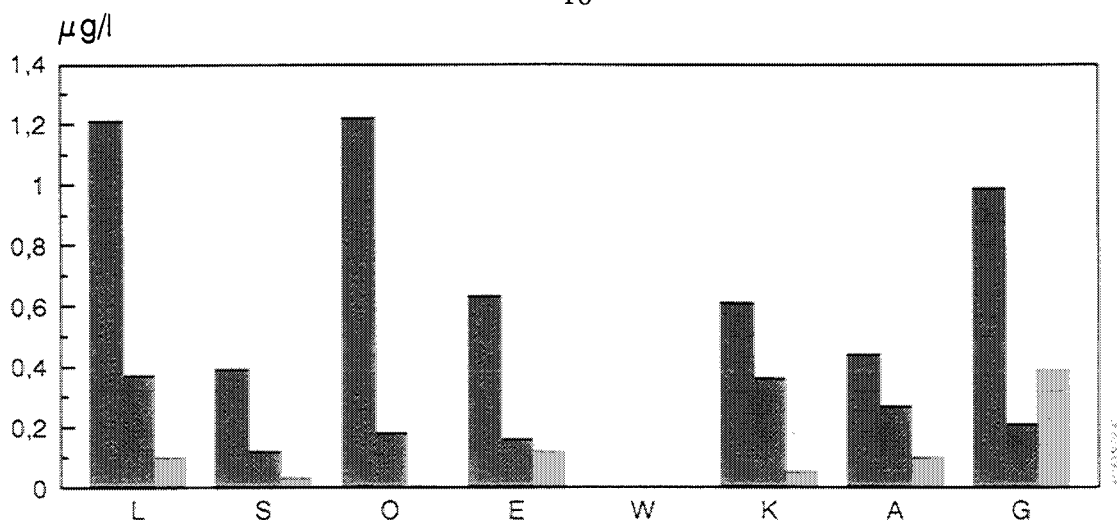
#### stofgericht onderzoek

In het stofgericht onderzoek naar bestrijdingsmiddelen zijn de volgende groepen onderzocht:

- triazines (herbiciden; aangetroffen: **atrazin, simazin, desethylatrazin, desisopropylatrazin en desmetryn**)
- organofosfor bestrijdingsmiddelen (insecticiden; aangetroffen: **dichloorvos, diazinon, azinfos-methyl, dimethoat, TEPP en trichloronaat**)
- bentazon (herbicide; aangetroffen)
- dinitrofenolen (herbiciden en/of insecticiden; aangetroffen: **dinoseb, dinoterb, DNOC, 2,4-dinitrofenol**)
- chlooraceetamiden (herbiciden; aangetroffen: **alachloor, metolachloor en metazachloor**)
- organochloor bestrijdingsmiddelen (insecticiden; de 3 **HCH-isomeren** zijn aangetroffen)
- carbendazim en thiabendazol (fungiciden; niet aangetroffen, noch het metaboliet van carbendazim, 2-aminobenzimidazol (2-AB)).
- organotinverbindingen, totaalgehalten nergens groter dan 0,014 µgSn/l.

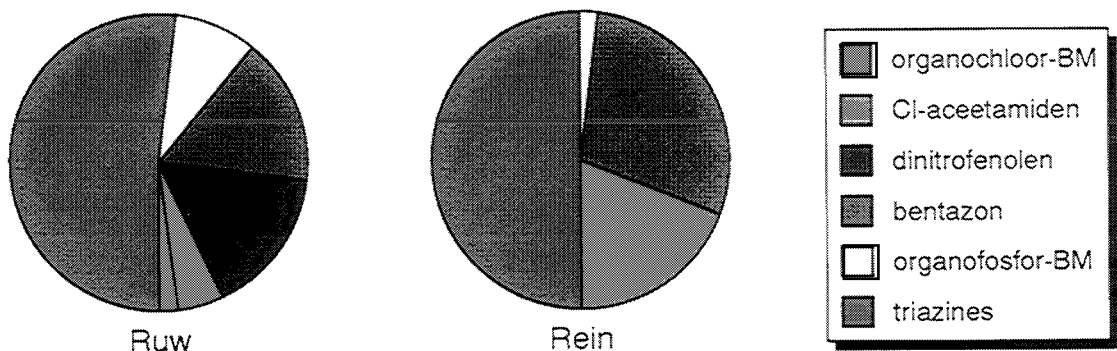
In Figuur 2 zijn voor elk van de 8 voor de tweede fase geselecteerde locaties de gehalten van bovengenoemde bestrijdingsmiddelen bij elkaar opgeteld en weergegeven voor het ruwe water, het halfprodukt en het reine water. Duidelijk is dat de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater, met uitzondering van de Bethunepolder voor Weesperkarspel, een universeel probleem is: alle productiebedrijven worden hier in meer of mindere mate mee geconfronteerd. Tevens blijkt het totaalgehalte van de onderzochte bestrijdingsmiddelen in de zuivering sterk terug te lopen tot circa 10-20% van het gehalte in het ruwe water, een beeld dat bij alle bedrijven optreedt (voor Groningen heeft het halfprodukt betrekking op een deelstroom). Uiteraard is deze afname sterk afhankelijk van de per locatie toegepaste zuiveringsprocessen en de fysisch-chemische eigenschappen van de individuele stoffen.

Overigens kan hier opgemerkt worden dat in dit onderzoek bij geen van de bedrijven een overschrijding van de drinkwaternorm van 0,1 µg/l per individueel middel, dan wel 0,5 µg/l voor de som der middelen, in het reine water is geconstateerd.



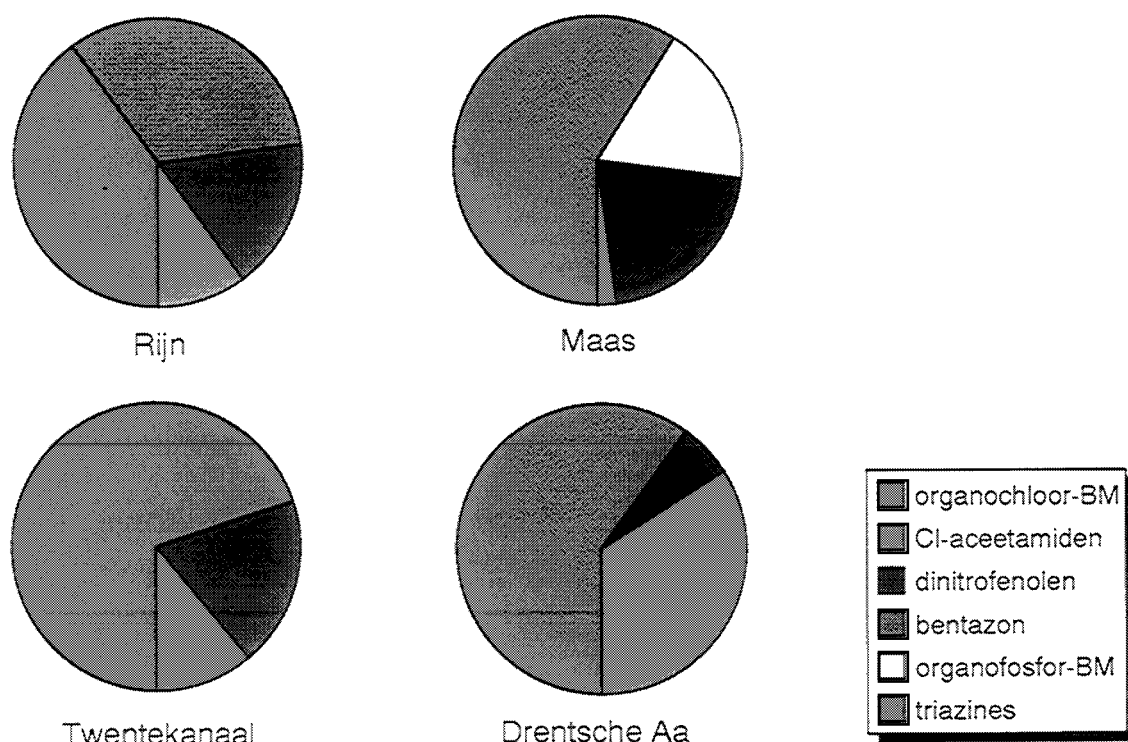
Figuur 2 Gesommeerde gehalten van de onderzochte bestrijdingsmiddelen in ruwwater, half-product en reinwater voor de 8 locaties .  
 L=Leiduin, S=Scheveningen, O=Ouddorp, E=Enschede-Weerseloseweg, W=Weesperkarspel, K=Kralingen, A=Andijk en G=Groningen-De Punt.  
 Opgenomen zijn: triazines, organofosfor bestrijdingsmiddelen, bentazon, dinitrofenolen, chlooracetamiden en organochloor bestrijdingsmiddelen.

De vraag is nu: geldt die afname voor alle verbindingen even sterk? Figuur 3 toont dat dit niet het geval is. In deze figuur zijn de gehalten van de onderzochte bestrijdingsmiddelen voor 7 bedrijven gesommeerd (Groningen wordt hier om eerder genoemde reden buiten beschouwing gelaten, zie p.9), en is het aandeel van elk van de zes van belang zijnde groepen weergegeven voor het ruwe water en voor het reine water. Triazines maken zowel in ruwwater als in reinwater circa 50% van de bestrijdingsmiddelen uit. Het aandeel bentazon neemt toe gaande van ruw naar rein, hetgeen in overeenstemming is met het meer mobiele karakter van deze stof, en daardoor de beperkte verwijdering. Het aandeel chlooracetamiden neemt eveneens toe, waarbij opgemerkt moet worden dat per individuele verbinding de gehalten in het reine water zeer laag zijn (op of net boven de analysegrens). Niet meer teruggevonden worden de organochloor bestrijdingsmiddelen en de dinitrofenolen, terwijl ook het aandeel organofosfor verbindingen in het reine water sterk is verminderd. Van de onderzochte bestrijdingsmiddelen zijn dus vooral bentazon en de triazines van belang als mogelijke bedreiging van de drinkwaterkwaliteit.



Figuur 3 Aandeel van de 6 van belang zijnde groepen van onderzochte bestrijdingsmiddelen in het ruwe water en in het reine water.

De aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in verschillende grondstoffen is weergegeven in Figuur 4, met als voorbeelden de Rijn (gerepresenteerd door Leiduin-ruw), de Maas (Kralingen-ruw), het Twentekanaal en de Drentsche Aa. Uit deze figuur blijken de grote verschillen tussen de watertypen: in de Rijn vooral bentazon en triazines en voorts chlooraceetamiden en dinitrofenolen; in de Maas voornamelijk triazines, en voorts dinitrofenolen en organofosfor bestrijdingsmiddelen en in het Twentekanaal naast triazines en dinitrofenolen, betrekkelijk veel organochloor bestrijdingsmiddelen (HCH's). Op het moment van het onderzoek waren in de Drentsche Aa vooral simazin (één van de triazines) en chlooraceetamiden aanwezig.



Figuur 4 Aandeel van de 6 van belang zijnde groepen van onderzochte bestrijdingsmiddelen in de ruwe waters afkomstig van de Rijn (Leiduin-ruw), de Maas (Kralingen-ruw), het Twentekanaal en de Drentsche Aa.

### GC/MS onderzoek

Behalve de stofspectifieke bepalingen, levert ook het stofgerichte GC/MS onderzoek gegevens op over het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen. Met de gasstrip-GC/MS analyses is **methylisothiocyanaat** (MITC, de actieve metaboliet van metam-natrium) aangetroffen in het ruwe water van Katwijk (innamepunt De Pan, 0,3 µg/l) en **dichloorpropan** (verontreiniging aanwezig in formuleringen van het grondontsmettingsmiddel dichloorpropeen) is gevonden in het ruwe water van Castricum, Ouddorp, Groningen en Katwijk, en wel in gehalten <0,1 µg/l. In de overeenkomende reine waters zijn deze verbindingen niet aangetroffen.

Bij het GC/MS onderzoek van de XAD-isolaten is eveneens een aantal bestrijdingsmiddelen of daaraan verwante stoffen aangetoond. Behalve **atrazin**, **simazin** en **metolachloor**, die ook in het stofspecifiek onderzoek zijn bepaald, zijn het de in Tabel 2 genoemde verbindingen. Ze zijn in het ruwe water en/of in het halfprodukt aangetroffen in gehalten tussen 0,01 en 0,1 µg/l. In het reine water zijn alleen in Leiduin **dichloorfenylethylcarbamaat**, **tetrachloorbenzoëzuur** en **tetrachloorftaalzuuranhydride** aangetroffen. Behalve de aanwezigheid van veel verschillende van deze stoffen in het ruwe water van Leiduin, is hier de aanwezigheid van **bromacil** opmerkelijk . Opvallend is voorts de aanwezigheid van **mecoprop (MCP)** in lage gehalten bij alle onderzochte productiebedrijven (met uitzondering van Weesperkarspel). Het eveneens tot de groep van de chloorfenoxycarbonzuren behorende **dichloorprop (2,4-DP)** wordt alleen in een laag gehalte aangetroffen in Ouddorp. De lage gehalten **dichlobenil** in de ruwe waters van Leiduin, Scheveningen en Kralingen worden niet meer aangetroffen in het halfprodukt en het reine water.

Tabel 2 Met GC/MS aangetoonde bestrijdingsmiddelen en verwante stoffen in het ruwe water en/of het halfprodukt, weergegeven per locatie (L=Leiduin, S=Scheveningen, O=Ouddorp, E=Enschede-Weerseloseweg, W=Weesperkarspel, K=Kralingen, A=Andijk en G=Groningen-De Punt).

component	locaties
dichlobenil	L,S,K
DEET	L
dichloorfenylethylcarbamaat	L
bromacil	L
triadimefon	L
MCP	L,S,O,E,K,A,G
2,4-DP	O
tetrachloorbenzoëzuur	L,O,A
tetrachloorftaalzuuranhydride	L
tetrachloorftaalzuur	L

## 2.2 Overige organische microverontreinigingen

### vluchtige verbindingen

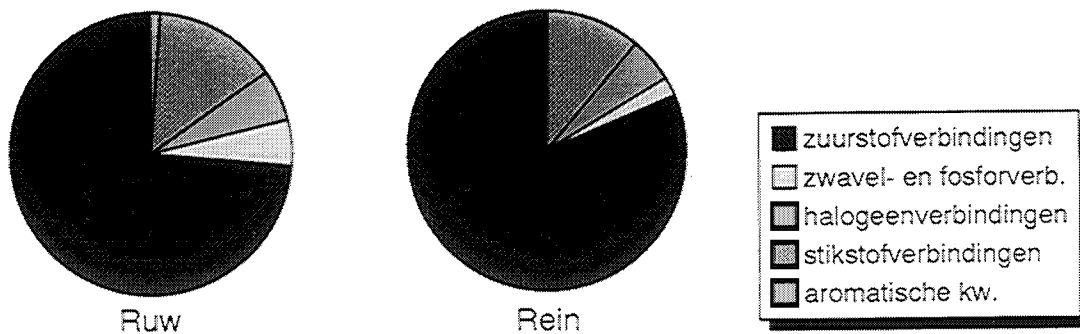
Naast de te verwachten trihalomethanen die bij de chloring gevormd worden, zijn in verschillende monsters lage gehalten vluchtige chloorverbindingen en vluchtige aromaten aangetroffen, alsmede organische sulfiden (biologische herkomst). Het meest opvallend is echter de aanwezigheid van **dichlooracetonitril** in het water van Andijk na chloring, hetgeen overeenstemt met de aanwezigheid van **dibroomacetonitril** in de XAD-isolaten van hetzelfde monsterpunt. In enkele studies (oa. USA en modelstudies TU Delft) zijn deze verbindingen, die uit toxicologisch oogpunt belangrijk zijn, in verband gebracht met de chloring van humeus materiaal.

### met XAD-hars isoleerbare verbindingen

In het massaspectrometrisch onderzoek (GC/MS) van de XAD-isolaten (neutraal en zuur, pH=7 resp. pH=2) zijn in totaal circa 700 verschillende verbindingen aangetoond, waarvan er zo'n 280 zijn geïdentificeerd (dit is 40% van het aantal verbindingen, en dit komt op basis van de concentraties overeen met 65% van wat met GC/MS gemeten is). Het blijkt voorts dat wat met GC/MS meetbaar is, minder is dan 1% van de totale hoeveelheid opgelost organisch materiaal. Ook al lijkt dit erg weinig, toch bestaat de indruk dat hiermee een groot deel van de van belang zijnde antropogene verbindingen worden gemeten. Een overgroot deel van de organische stoffen die met GC niet meetbaar zijn, zijn namelijk humusachtig en van natuurlijke oorsprong.

Het is duidelijk dat een discussie per component of groep van componenten in dit bestek niet mogelijk is. Daarvoor wordt verwezen naar KIWA-mededeling nr. 107. Wel is in Figuur 5 een overzicht gegeven van de concentraties in het ruwe en reine water van 5 klassen van verbindingen (zuurstofverbindingen, zwavel- en fosforverbindingen, halogeenverbindingen, stikstofverbindingen en aromatische koolwaterstoffen), waarbij de gegevens zijn gemiddeld voor de 8 locaties.

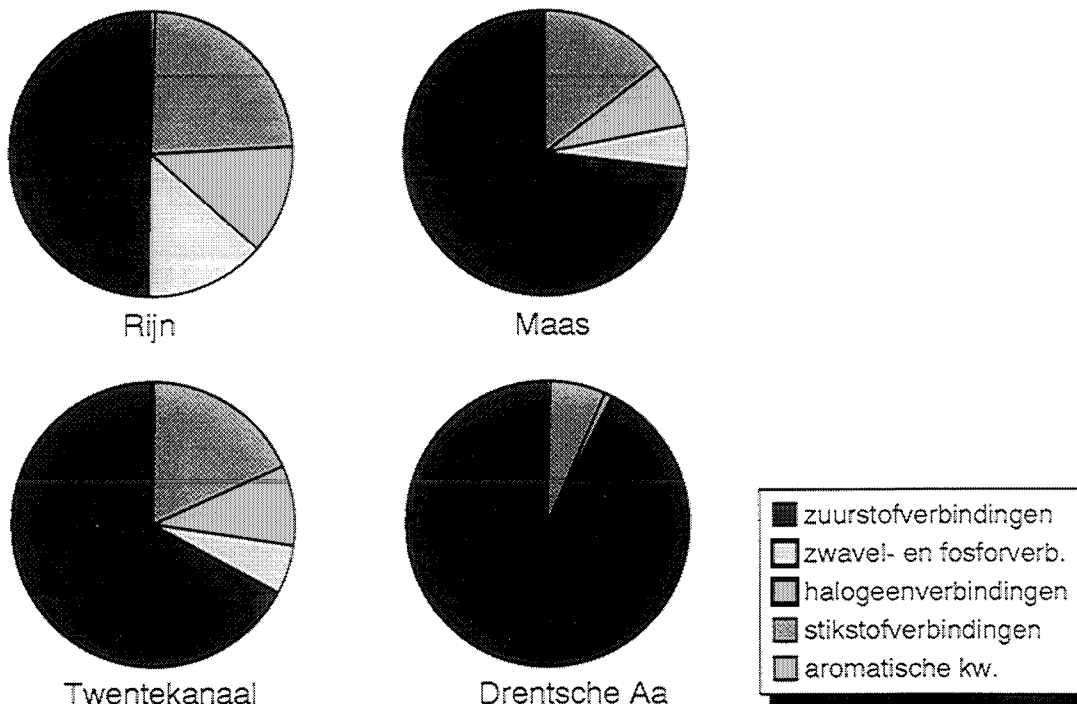
Deze figuur laat zien dat van de geïdentificeerde verbindingen in het ruwe water circa 25% van antropogene oorsprong is: het merendeel van de zuurstofverbindingen heeft een natuurlijke herkomst, terwijl de koolwaterstoffen (oa. polyaromatische koolwaterstoffen, PAK) en de gemeten halogeen-, stikstof-, zwavel- en fosforverbindingen vooral van de industrie en landbouw (bestrijdingsmiddelen!) afkomstig zijn. In het reine water is dit aandeel minder dan 20%. Per locatie wordt in het reine water gemiddeld circa 5 µg/l aan meetbare stoffen gevonden, in het ruwe water is dit 11 µg/l.



Figuur 5 Verdeling van in het ruwe en reine water met GC/MS geïdentificeerde verbindingen in de 5 genoemde klassen (gemiddeld over de 8 locaties)

De verschillen zoals we die bij de bestrijdingsmiddelen zagen tussen de verschillende grondstoffen, gelden ook hier, zij het minder extreem. In Figuur 6 is de verdeling van gemeten stoffen over de 5 genoemde klassen weergegeven voor dezelfde watertypen: Rijn (Leiduin), Maas (Kralingen), Twentekanaal en Drentsche Aa.

In de volgorde: Rijn, Twentekanaal, Maas en Drentsche Aa neemt het aandeel van geïdentificeerde antropogene verbindingen steeds verder af. Qua indeling in de 5 klassen komt het ruwe water van Scheveningen, Ouddorp en Andijk het meest overeen met de samenstelling van de Maas en het polderwater van Weesperkarspel met het water van de Drentsche Aa. De hoeveelheid niet geïdentificeerde verbindingen is voor alle watertypen globaal gelijk aan de hoeveelheid aangetoonde (natuurlijke) zuurstofverbindingen.



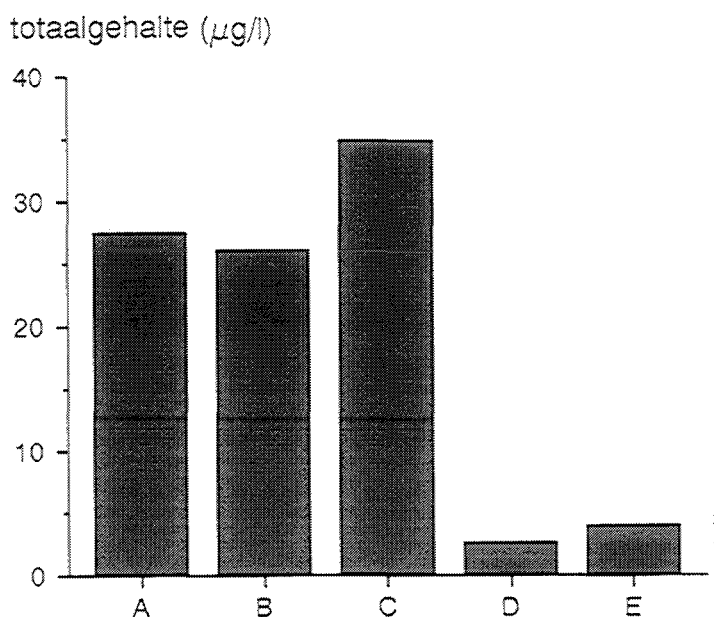
Figuur 6 Samenstelling van de verschillende grondstoffen, zoals gemeten met de XAD-GC/MS techniek.



Behalve naar chemische aard is ook een indeling te maken op basis van het gedrag in de zuivering. Als we naar de totale toevoer van organische stoffen kijken, dan kunnen de stoffen afkomstig zijn van de grondstof (stoffen die in het ruwe water aanwezig zijn), én ze kunnen in de zuivering geïntroduceerd worden (bijvoorbeeld omzettingsprodukten).

In Figuur 7 zijn A, B en C de stoffen die afkomstig zijn uit het ruwe water en in afnemende mate worden verwijderd: A volledig, B gedeeltelijk (>50%) en C niet of nauwelijks (<50%). D en E zijn verbindingen die in de zuivering gevormd worden, waarbij D weer wordt verwijderd, en E niet of nauwelijks.

Opvallend is dat het grootste aandeel van de gemeten stoffen inderdaad afkomstig is uit het ruwe water (A, B en C), en dat slechts zo'n 7% van wat gemeten is, in de zuivering wordt gevormd (D en E). Van de ruwwater stoffen is groep C ("niet verwijderbaar") het grootst, en bestaat voor ruim 80% uit zwak zure verbindingen (geïsoleerd bij pH=2).



Figuur 7 Gedrag in de zuivering van gemeten organische stoffen.  
A = afkomstig uit ruwwater, geheel verwijderd; B = afkomstig uit ruwwater, gedeeltelijk verwijderd (>50%); C = afkomstig uit ruwwater, niet of nauwelijks verwijderd (<50%); D = gevormd in eerste deel van de zuivering, later weer geheel verwijderd; E = gevormd in de zuivering, niet verwijderd.  
Totaalgehalten gesommeerd voor de 8 locaties.

Het zal duidelijk zijn dat vooral de stoffen uit groep C en E voor de kwaliteit van het drinkwater van belang zijn, en in mindere mate groep B. Tot de verbindingen waarvan is aangetoond dat ze ongehinderd de zuivering passeren behoren vooral aromatische zuurstofverbindingen (oa. ftalaten), aromatische stikstofverbindingen, alkylfosfaten en niet-ïdentificeerbare verbindingen. Gevormd worden vooral zuurstofverbindingen (oa. dicarbonsuren) en halogeenverbindingen na chloring (oa.

dichloor- en dibroomacetonitril en gechlloreerde zuren) en ook hier relatief veel onbekende verbindingen. Het zal duidelijk zijn dat een nadere identificatie van de onbekende, gevormde en niet-verwijderde stoffen, zeer gewenst is. Op dit moment is dat met de huidige technieken nog niet mogelijk.

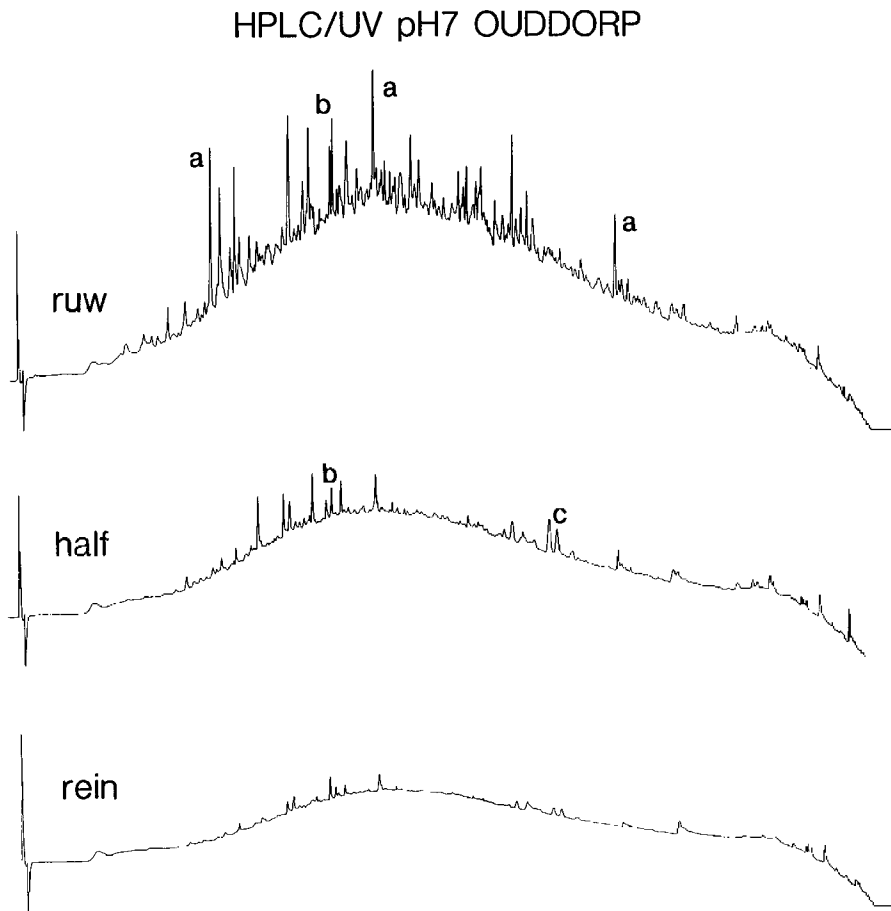
### 2.3 Organische stof

Met de GC/MS analyse van de XAD-isolaten kunnen we slechts circa 1% van de aanwezige verbindingen zien, nl. vooral de relatief vluchtige, apolaire stoffen. Met vloeistofchromatografie (HPLC/UV) daarentegen zien we bijna alles: ook het hoogkokende, humeuze materiaal en ook de polaire verbindingen. Een voorbeeld van dergelijke HPLC/UV chromatogrammen is gegeven in Figuur 8, nl. het water van Ouddorp (ruw, halfprodukt en rein). Ook al kunnen we met HPLC/UV niet zeggen welke verbindingen het zijn (daarvoor zou massaspectrometrie nodig zijn, HPLC/MS, maar dat is een techniek die nog in ontwikkeling is), toch leveren deze chromatogrammen bruikbare informatie op:

- het totale oppervlak onder de bult is een maat voor de opgeloste hoeveelheid organische koolstof, en correleert dan ook zeer sterk met het DOC-getal.
- de vorm van het chromatogram geeft de verdeling naar polariteit van de aanwezige verbindingen aan: polaire verbindingen elueren vóór in het chromatogram, en apolaire verbindingen achterin. Hieruit is de mobiliteit van de betreffende verbindingen af te leiden, hetgeen van belang is voor het voorspellen van het gedrag in de bodem en in de zuivering.
- pieken in het chromatogram corresponderen met de aanwezigheid van individuele verbindingen, die waarschijnlijk voor een groot deel antropogeen zijn.

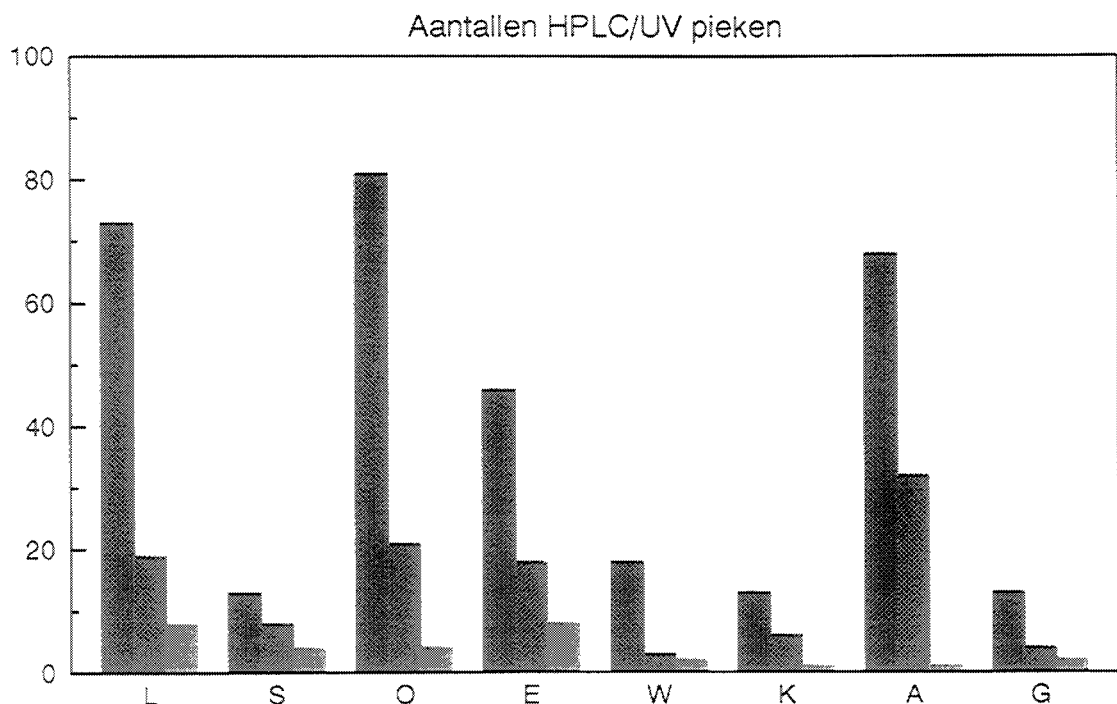
De aantallen gemeten pieken in de XAD-isolaten (voor beide pH's gesommeerd) voor de 8 locaties in het ruwe water, het halfprodukt en het reine water, zijn weergegeven in Figuur 9. Duidelijk is het verschil tussen enerzijds de Rijn en het Twentekanaal (de ruwe waters van Leiduin, Ouddorp en Andijk, respectievelijk Enschede) en anderzijds de Maas, de Drentsche Aa en het Bethunepolderwater (Weesperkarspel): de veelheid aan pieken voor de Rijn en het Twentekanaal bevestigt het al eerder verkregen beeld van veel apolaire, antropogene verbindingen in deze grondstoffen.

Figuur 9 laat ook duidelijk het effect van de zuivering zien voor de met XAD geïsoleerde verbindingen: de gemiddelde afname van het aantal pieken is 88%, gaande van ruw naar rein.



Figuur 8 HPLC/UV chromatogrammen van de XAD-isolaten bij pH=7 van de drie monsterpunten in Ouddorp.  
a=stoffen die in de zuivering geheel verwijderd worden, b=stoffen die gedeeltelijk verwijderd worden, c=stoffen die gevormd worden.

In de chromatogrammen van Figuur 8 is ook te zien dat sommige pieken tijdens de zuivering verdwijnen (bijvoorbeeld "a") of afnemen ("b"), sommige gelijkblijven en andere erbijkomen ("c"). Met de huidige stand van de techniek is het nog niet mogelijk de identiteit van deze HPLC pieken vast te stellen. Op het moment dat massaspectrometrie gekoppeld aan HPLC (HPLC/MS) operationeel is, biedt de combinatie HPLC/UV met HPLC/MS nieuwe inzichten in de aanwezigheid en het gedrag van niet-gaschromatografeerbare (polaire en/of hoogkokende) verbindingen.



Figuur 9 Aantallen discrete pieken in de HPLC/UV chromatogrammen; voor elke locatie is de volgorde van de monsters: ruw, halfprodukt, rein (L=Leiduin, S=Scheveningen, O=Ouddorp, E=Enschede-Weerseloseweg, W=Weesperkarspel, K=Kralingen, A=Andijk en G=Groningen-De Punt).

## 2.4 Toxicologische betekenis en mutageniteit

### Toxicologische evaluatie van geïdentificeerde verbindingen

Om iets te kunnen zeggen over de betekenis van de aangetoonde organische microverontreinigingen ten aanzien van de drinkwaterkwaliteit, zijn alle verbindingen die in het GC/MS onderzoek zijn aangetroffen onderworpen aan een toxicologische evaluatie.

Van de in totaal 280 geïdentificeerde verbindingen in het ruwe water waren er 48 waarvoor in de literatuur in één of meer mutageniteitstesten een positief resultaat werd geboekt. Van deze 48 verbindingen kunnen er 12 als mogelijk mutageen voor de mens worden aangemerkt. Hiernaast werden er 13 verdacht carcinogene verbindingen in het ruwe water aangetroffen. Drie verbindingen blijken zowel verdacht 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 cq. in de zuivering gevormd te worden, omdat ze ook in het reine water werden aangetroffen. Deze 12 zijn vermeld in Tabel 3.

Tabel 3 In drinkwater aangetroffen mutagene en verdacht carcino-gene verbindingen. De aanwezigheid van de betreffende verbinding is onder de locatie aangegeven met een +. (L=Leiduin, S=Scheveningen, O=Ouddorp, E=Enschede-Weerseloseweg, W=Weesperkarspel, K=Kralingen, A=Andijk en G=Groningen-De Punt).

Stofnaam	Locatie							
	L	S	O	E	W	K	A	G
tribroommethaan						+		
dibroomacetonitril						+		
N,N-dimethylaniline	+							
triethylfosfaat	+					+		
tri(2-chloorethyl)fosfaat						+		
atrazine	+	+				+		+
urethaan	+	+	+	+	+	+	+	+
furaancarboxaldehyde	+	+	+			+	+	+
3-chloor-6-methylaniline	+							
4-chloor-2-methylaniline	+							
3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on	+							
carbazoal	+	+	+	+	+	+	+	+

Uit de tabel blijkt dat twee verdacht carcinogene verbindingen, te weten **urethaan** en **carbazoal**, in het reine water van alle locaties werden aangetroffen. Met uitzondering van **atrazin** en **furaan-carboxaldehyde** blijken de overige verbindingen sterk locatie-gebonden te zijn.

Het behoeft geen betoog dat de aanwezigheid van de verbindingen uit Tabel 3 in het drinkwater ongewenst is. Dit onderzoek onderstreept dan ook dat het noodzakelijk is om aan te blijven dringen op het verminderen van de verontreiniging van het oppervlaktewater door landbouw, industrie en huishoudens. Tevens moet hier opgemerkt worden dat deze verbindingen aangetoond zijn met analysemethoden conform de stand van de techniek. Zoals eerder vermeld wordt daarmee nog slechts een deel van het totale pakket aan organische verbindingen in water gemeten. Het verdient dan ook aanbeveling om steeds met de nieuwste technieken en methoden de lijst van Tabel 3 te complementeren. Tevens zou de toxicologische evaluatie uitgevoerd moeten worden op alle, uit andere onderzoeken, beschikbare gegevens van verontreinigingen in oppervlaktewater en het daaruit bereide drinkwater. Dezelfde overwegingen gelden uiteraard ook voor grondwater en oevergrondwater.