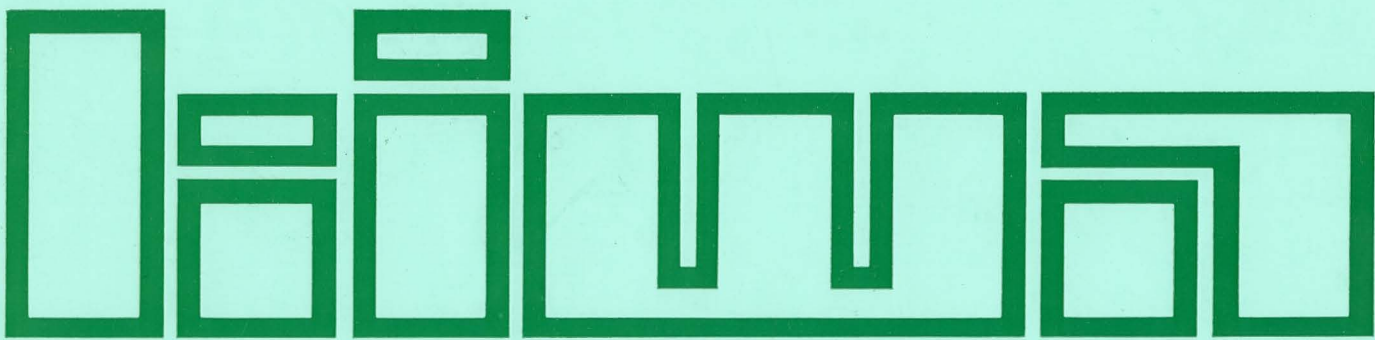


mededeling  
nr. 57

problematiek  
haloformen



keurings  
instituut  
voor  
waterleiding  
artikelen  
kiwa n.v.

PROBLEMATIEK HALOFORMEN

Eindrapport van de ad hoc Werkgroep Problematiek  
van de Haloformen

Mededeling nr. 57 van het KIWA

Rijswijk, mei 1978

U.D.C. 547.22

De samenstelling van de ad hoc Werkgroep  
Problematiek van de Haloformen is:

drs. J.C. Sybrandi, voorzitter  
Waterleiding Maatschappij "Overijssel"  
N.V.;

dr.ir. A.P. Meijers, secretaris  
KIWA N.V.;

dr.ir. A. Graveland,  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam;

dr. C.L.M. Poels,  
KIWA N.V.;

drs. J.J. Rook,  
Drinkwaterleiding der Gemeente Rotterdam;  
ing. G.J. Piet,  
Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening.

INHOUDBlz.

SUMMARY	4
SAMENVATTING	9
1. INLEIDING	14
1.1 Algemeen	14
1.2 Begrippen	16
2. VERANTWOORDING	18
3. TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN CHLOROFORM IN DRINKWATER	20
3.1 Fysisch-chemische eigenschappen van chloroform	21
3.2 Gebruik van chloroform	22
3.3 Toxiciteit van chloroform	23
3.4 Toxicologische betekenis van chloro- form in drinkwater	30
3.5 Samenvatting en conclusies	38
3.6 Aanbevelingen	40
4. CHLOORGEBRUIK IN DE BEDRIJFSTAK	42
4.1 Toepassingen van chloor	42
4.2 Enquête over chloorgebruik	43
4.3 Resultaten van de enquête	44
4.4 Conclusies	50
5. HALOFORMEN IN DRINKWATER VAN NEDERLAND	53
5.1 Grondwater	54
5.2 Oeverfiltraat	54
5.3 Duinfiltraat	55
5.4 Spaarbekken	55
5.5 Aanbeveling	56

INHOUD (vervolg)Blz.

6.	VOORKOMEN EN VERWIJDEREN VAN HALO-FORMEN	58
6.1	Oorzaak van de vorming van haloformen	58
6.2	Het voorkómen van haloformen	65
6.3	Het verwijderen van haloformen	66
6.4	De verwijdering van de precursor	69
6.5	Kosten voor de verwijdering van haloformen	74
6.6	Samenvatting	75
6.7	Aanbevelingen	78
7.	ALTERNATIEVE DESINFECTIEMIDDELEN	79
7.1	Desinfectieprocessen	82
7.2	Chloor	85
7.3	Chlooraminen	86
7.4	Broom	89
7.5	Jood	91
7.6	Chloordioxide	94
7.7	Ozon	98
7.8	Ultravioletstraling	103
7.9	Overige desinfectiemiddelen	105
7.10	Discussie en samenvatting	107
7.11	Aanbevelingen	109
8.	EVALUATIE	111
9.	CONCLUSIES	123
10.	AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK	129
	Bijlage I: Enquêteformulier	133
	LITERATUURLIJST	136

## SUMMARY

With chlorination of both ground and surface water, reaction between "free chlorine" and humic substances may produce chloroform. However, chloroform is already present in surface water and in many instances in ground water as well, although in very low concentrations.

Experiments showed that chloroform is carcinogenic for certain test animals. The lowest concentration, which in these animal experiments still caused cancer is, after the application of a safety factor of 5.000, in the order of magnitude of the human exposure (babies in particular) via drinking water with a concentration of 0.1 mg chloroform/l.

In case of long term effects, which is inherent to carcinogenic compounds, there is no question of a "no effect level" for a total population.

The risk of cancer caused by the presence of chloroform in drinking water will decrease at a lower level of exposure. For a total population, however, there will always be a risk even when the chloroform concentration is very low.

For this reason potable water should principally not contain any chloroform.

The water works should therefore take measures to present that the drinking water does contain any chloroform. However, in practice it will not be possible to obtain zero concentrations.

It has been found that once the water contains chloroform there is no technical method that will remove it at an economic cost. The attention has therefore been focussed on means to prevent or restrict the formation of chloroform as much as possible. These means are: the use of substances other than chlorine, reducing the quantity of chlorine and removal of humic substances.

In The Netherlands chlorine is mainly used for:

- a. disinfection, destruction of germs such as bacteria and viruses;
- b. keeping the growth of bacteria in the distribution network under control;
- c. maintaining the quality of raw and pre-treated water during transport;
- d. preventing strong bacterial growth on the walls of pipelines for raw and pre-treated water;
- e. removing ammonium, and
- f. incidentally converting ferrous salts into ferric salts.

Where water may contain germs, disinfection should meet the highest requirements. Chlorine in itself is an excellent disinfectant.

Possible replacement of chlorination by some other disinfection technique may take place only if this technique is at least as effective as chlorination and if it has been proved that the side effects are less serious. It must be investigated to what extent ozonisation, use of chlorine dioxide and ultra violet radiation meet these criteria.

Until these techniques have been found to be at least equivalent to chlorination, chlorine must from a public health viewpoint continue to be used as a disinfectant for potable water. The amount of chlorine to be added should, however, not be more than is absolutely necessary. Restriction is possible by carrying out disinfection as one of the last stages in the treatment instead of one of the first; the water will then be free of suspended matter and low in chlorine-consuming constituents.

Chlorine is also the obvious choice for keeping bacterial growth in the distribution network under control.

We should be investigated whether for this application the use of chloramine, which is less active than chlorine, or chlorine dioxide, not



which does not produce chloroform, could be considered as substitutes.

If the raw water quality allows it, chlorination could be replaced by coagulation and/or rapid sand filtration for maintaining the quality of raw or semi-treated water. If necessary, chloramine could be used. Any troublesome growth on the inside of pipelines should preferably be removed by mechanical means, although there are serious practical obstacles to this method.

The removal of ammonium sometimes requires much chlorine. If the situation should require it and facilities are available this process will have to be performed by bacteria in a rapid sand filter, a carbon filter or a slow sand filter.

The conversion of ferrous salts by means of chlorine must, wherever possible, be replaced by conversion with atmospheric oxygen, or to be avoided by using ferric or aluminium salts instead.

The formation of chloroform may be prevented, not only by restricting the use of chlorine but also by removing the humic substances before these come into contact with chlorine. The processes to be considered here are coagulation, ozonisation, activated carbon filtration, ion

exchange and hyperfiltration, preferably preceded by soil percolation.

To what extent the above-mentioned processes will be effective and applicable in the existing situation will require further investigation.

On safety grounds it is recommended that water should generally be treated by physical and biological processes to the greatest possible extent and that chemical oxidants should not be used more than strictly necessary.

## SAMENVATTING

Bij het chloren van zowel grondwater als oppervlaktewater kan door reacties tussen "vrij chloor" en humusstoffen chloroform ontstaan. Overigens is chloroform reeds in oppervlaktewater en meermalen ook in grondwater aanwezig, zij het in zeer lage concentraties.

Experimenteel is vastgesteld dat chloroform een kankerverwekkende stof is. De laagste concentratie die in die experimenten nog carcinogeen was, ligt na toepassing van een veiligheidsfactor van 5000 in de orde van grootte van de belasting van de mens (babies) via drinkwater met een concentratie van 0,1 mg chloroform/l. In geval van lange termijneffecten, en daar is sprake van bij kankerverwekkende stoffen, kan men voor een totale bevolking niet spreken van een no-effect level. Het kankerrisico als gevolg van chloroform in drinkwater neemt af bij afnemende expositieniveaux. Echter, al is dit expositieniveau nog zo laag er blijft op een totale bevolking altijd een risico bestaan. Om die reden behoort drinkwater in beginsel geen chloroform te bevatten.

De waterleidingbedrijven moeten derhalve al het mogelijke doen om te verhinderen dat er chloroform in het drinkwater zit. Een concentratie "nul" is echter praktisch niet haalbaar.

Zolang een eventuele norm voor het chloroform- of haloformgehalte niet in een getal kan worden uitgedrukt moet al het mogelijke worden gedaan om chloroform uit het drinkwater te weren. Dit betekent dat de waterleidingbedrijven zelf nagaan hoe de situatie momenteel is en hoe deze op korte en op langere termijn zou kunnen worden verbeterd.

Gebleken is dat het eenmaal in het water aanwezige chloroform nog niet op technisch-economisch verantwoorde wijze kan worden verwijderd. De aandacht is daarom geconcentreerd op middelen om het ontstaan van chloroform te voorkómen of zoveel mogelijk te beperken. Deze middelen zijn: toepassing van andere stoffen dan chloor, beperking van de hoeveelheid chloor en verwijdering van de humusstoffen.

In ons land wordt chloor hoofdzakelijk toegepast:

- a. voor desinfectie om ziektekiemen zoals bacteriën en virussen te doden;
- b. om de bacteriegroei in het leidingnet onder controle te houden;
- c. om de kwaliteit van ruw water en halfprodukt tijdens transport te handhaven;
- d. om sterke bacteriegroei aan de wand van transportleidingen voor ruw water of halfprodukt te verhinderen;

- e. om ammonium te verwijderen en
- f. om incidenteel ijzer(II)-zouten in ijzer(III)-zouten om te zetten.

Waar het water ziektekiemen kan bevatten moet aan de desinfectie de hoogste eis worden gesteld. Chloor is op zich een voortreffelijk desinfectiemiddel.

Eventuele vervanging van de chloring door een andere desinfectietechniek mag alleen plaatsvinden indien deze techniek ten minste even effectief is als de chloring en indien is aangetoond dat de neveneffecten minder ernstig zijn. Onderzocht moet worden in hoeverre ozonisatie, gebruik van chloordioxide en ultravioletbestraling aan deze criteria voldoen. Zolang deze technieken niet ten minste gelijkwaardig gebleken zijn moet chloor uit het oogpunt van de volksgezondheid als desinfectiemiddel voor drinkwater worden gehandhaafd. De toe te voegen hoeveelheid chloor moet echter niet groter zijn dan strikt noodzakelijk. Beperking is mogelijk door de desinfectie niet als één van de eerste, doch als één van de laatste zuiveringstrappen uit te voeren, in een stadium dat het water vrij is van zwevende stoffen en arm aan chloorverbruikende bestanddelen.

Chloor is ook het aangewezen middel om de bacteriegroei in het leidingnet onder controle te houden.

Onderzocht moet worden of voor dit doel chlooramine, dat minder actief is dan chloor, en chloordioxide, dat geen chloroform produceert, als vervangingsmiddel in aanmerking kunnen komen.

Indien de kwaliteit van het ruwe water dit mogelijk maakt, komen voor de handhaving van de kwaliteit van ruw water en halfprodukt tijdens transport over grotere afstanden coagulatie en/of snelfiltratie in aanmerking om chloring te vervangen. Desnoods zou chlooramine kunnen worden toegepast. Eventuele hinderlijke aangroei aan de wand van transportleidingen dient bij voorkeur langs mechanische weg te worden verwijderd, zij het dat dit in de praktijk zeer moeilijk te realiseren is.

De verwijdering van ammonium vergt soms veel chloor. Dit proces zal, indien de situatie daartoe aanleiding geeft en mogelijkheden biedt, zoveel mogelijk moeten worden overgenomen door bacteriën in een snelfilter, een koolfilter en een langzaam zandfilter.

De omzetting van ijzer(II)-zouten door middel van chloor moet zoveel mogelijk worden vervangen door omzetting met luchtzuurstof, of worden vermeden door toepassing van ijzer(III)- of aluminiumzouten.

Het ontstaan van chloroform kan worden verhinderd, niet alleen door beperking van het chloorgebruik, maar ook door verwijdering van humusstoffen, voordat deze met chloor in aanraking komen. Hiervoor zijn van belang coagulatie, ozonisatie, actieve koolfiltratie, ionenwisseling en hyperfiltratie, bij voorkeur voorafgegaan door oeverfiltratie of bodemfiltratie.

Nader onderzoek zal moeten aantonen in hoeverre bovengenoemde processen effectief en in de huidige situatie toepasbaar zijn.

Uit veiligheidsoverwegingen wordt aanbevolen het water in het algemeen zoveel mogelijk te zuiveren met fysische en biologische processen en niet meer dan strikt noodzakelijk met chemische oxidatiemiddelen.

## 1. INLEIDING

### 1.1 Algemeen

Onlangs is door verschillende onderzoekers zowel in Nederland als in het buitenland aangetoond dat in het drinkwater chloroform en aanverwante verbindingen, de haloformen kunnen voorkomen. Vooral bij het chloren ontstaat een grote variëteit van dit soort stoffen. Hieronder neemt chloroform zelf uit kwantitatief oogpunt de belangrijkste plaats in.

De produktie van deze haloformen blijkt onder meer samen te hangen met de concentratie van in het water aanwezige humusstoffen.

Uit onderzoek van het National Cancer Institute in de Verenigde Staten is gebleken dat chloroform zelf onder meer als een kankerverwekkende verbinding moet worden beschouwd.

Aangezien er nog geen norm voor het gehalte aan chloroform in het bijzonder of aan haloformen in drinkwater in het algemeen bestaat, zal dat gehalte in het belang van de volksgezondheid zo laag mogelijk moeten zijn.

Het is derhalve noodzakelijk geworden te onderzoeken hoe de nadelige neveneffecten van chloren kunnen worden verminderd.



Daarnaast zullen de voor- en nadelen van alternatieve zuiveringsmethoden moeten worden vastgesteld.

Naar aanleiding van het bovenstaande heeft het KIWA een ad hoc Werkgroep ingesteld met de volgende hoofdtaken:

- het verstrekken van een overzicht van het chloorgebruik in de bedrijfstak aan de hand van een enquête;
- het opstellen van een nota over de stand van zaken met aanbevelingen voor te nemen maatregelen in de praktijk en voor verder onderzoek, ten einde de nadelige effecten van het chloorgebruik te elimineren en/of alternatieven voor het gebruik van chloor te bestuderen.

## 1.2 Begrippen

In het bovenstaande zijn enkele begrippen gebruikt, welke een nadere toelichting vergen.

### Chloren = "vrij chloor" toevoegen

Onder "vrij chloor" wordt verstaan  $\text{Cl}_2$  (moleculair chloor),  $\text{HOCl}$  (onderchlorig-zuur) en  $\text{ClO}^-$  (hypochloriet). De boven gegeven begripsomschrijving houdt in dat onder "chloren" het toevoegen van chloorbleekloog of chloorgas wordt verstaan.

Afhankelijk van de pH zal dan  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$  en/of  $\text{HOCl}$  in het water aanwezig zijn. Andere methoden om het water te chloren zoals het toevoegen van  $\text{ClO}_2$  (chloordioxide) of  $\text{NH}_2\text{Cl}$  (monochlooramine) vallen in deze nota buiten de boven gegeven begripsomschrijving. Bij deze methoden ontstaan voor zover bekend geen haloformen.

### Haloformen

Chloroform is een organische verbinding met de formule  $\text{CHCl}_3$ . Indien hierin de drie chlooratomen zijn vervangen door drie atomen broom of jood, krijgt men respectievelijk bromoform en jodoform. Ook allerlei tussenvormen zoals  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  en  $\text{CHClJ}_2$  zijn mogelijk.

Al deze produkten vat men samen onder de naam haloformen, omdat chloor, broom en jood tot de groep der halogenen behoren.

#### Humusstoffen

Humusstoffen zijn zeer uiteenlopende, ingewikkeld opgebouwde organische stoffen, die zowel in grondwater als in oppervlaktewater voorkomen. Zij zijn in de regel verantwoordelijk voor de "kleur" van het water. Het zijn bacteriologisch moeilijk afbreekbare stoffen van voornamelijk plantaardige herkomst.

## 2. VERANTWOORDING

De verontrustende ontdekking dat bij de bereiding van drinkwater een schadelijke en zelfs kankerverwekkende stof als chloroform kan worden gevormd staat helaas niet op zichzelf. Op allerlei gebieden, ook binnen de gezondheidszorg, komen van tijd tot tijd onrustbarende berichten boven over de schadelijkheid van een bepaalde stof in een vertrouwd produkt. Uit de recente geschiedenis van de waterleiding kunnen worden genoemd: cadmium, asbestcementstof, vinylchloridemonomeer en botulisme.

Van buiten deze sector worden genoemd: cyclamaten, saccharine, acrylonitril en freon.

Verwacht moet worden dat ontdekkingen als die met betrekking tot chloroform in de toekomst nog zullen toenemen, enerzijds door het nog steeds groeiende aantal chemicaliën dat wordt geproduceerd en anderzijds door uitbreiding van het medisch en chemisch onderzoek.

In het algemeen valt er de laatste jaren een toenemende terughoudendheid te constateren ten aanzien van het gebruik van oxidatiemiddelen in de milieusector. Dit streven leeft ook in de bedrijfstak.

Dit leidt ertoe dat waar mogelijk aan natuurlijke en adsorptieve processen de voorkeur boven de chemische oxidatietechnieken wordt gegeven.

Dit betekent ook dat onmiddellijke vervanging van chloor door een ander chemisch desinfectiemiddel zonder dat vergelijkende studies zijn verricht in wezen geen oplossing is, doch slechts zou neerkomen op verschuiving van de moeilijkheden.

3. TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN CHLOROFORM IN DRINKWATER

In 1974 werd door verschillende auteurs ontdekt dat tijdens de chloring van oppervlaktewater haloformen gevormd kunnen worden (lit. 1,2,3). Onder de haloformen werd steeds chloroform in de hoogste concentratie aangetoond. Uit verder onderzoek bleek dat de in het oppervlaktewater aanwezige humuszuren aanleiding geven tot de vorming van haloformen en dat de maximale concentratie van chloroform in drinkwater, die in Nederland werd aangetoond, bij de 0,1 mg/l ligt. Uit bepaalde toxicologische onderzoeken uit het verleden was het vermoeden gerezen dat chloroform carcinogeen zou zijn (lit. 4,5). Echter vanaf 1974 zijn een aantal nieuwe onderzoeken uitgevoerd met betrekking tot de chronische toxiciteit en carcinogeniteit van chloroform (lit. 6,7,8,9). Deze onderzoeken zijn helaas nog onvoldoende om een duidelijk beeld te krijgen omtrent het vermogen van chloroform om tumoren te veroorzaken na orale opname. Het is echter wel mogelijk om, rekening houdend met de bekende en onbekende gegevens, te evalueren wat de mogelijke gevaren voor de volksgezondheid zijn van de aanwezigheid

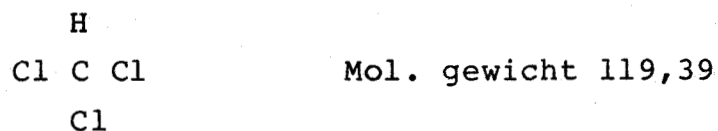
van 0,1 mg chloroform per liter drinkwater.

### 3.1 Fysisch-chemische eigenschappen van chloroform

#### Synoniemen

Methaan, trichloro-; trichloromethaan; methenylchloride.

#### Structuurformule en molecuul gewicht



#### Fysische en chemische eigenschappen van zuivere chloroform

Beschrijving : chloroform is een kleurloze heldere vloeistof met een karakteristieke reuk en een brandend zoete smaak.

Kookpunt : 61-62 °C

Dichtheid : 1,484 (20 °C)

Oplosbaarheid: één deel chloroform lost op in 200 delen water; chloroform is mengbaar met oliën, ethanol, ether en andere organische oplosmiddelen.

Vluchtigheid : dampdruk 32,8 kPa bij 30 °C.

Stabiliteit : indien blootgesteld aan licht breekt chloroform af tot fosgeen, zoutzuur en chloor.

Chemische reactiviteit : chloroform kan gehydrolyseerd worden tot mierzuur in sterk alkalisch milieu.

### 3.2 Gebruik van chloroform

Het gebruik van chloroform in Nederland is relatief beperkt. Het overgrote deel van het geproduceerde chloroform wordt als intermediair gebruikt voor de produktie van kunststoffen. De in Nederland geproduceerde chloroform wordt voor ongeveer 96 % geëxporteerd en gebruikt voor de synthese van fluor-chloor-koolwaterstoffen, die de grondstof vormen voor de fabricage van teflon.

De overige 4 % wordt via de tussenhandel gedistribueerd en vindt onder andere zijn toepassing als:

1. oplosmiddel in de industrie en laboratoria;
2. smaakverhoger in tandpasta en mondwater en
3. als hoestprikkelbedarend middel en smaakverhoger in hoestdranken.



Chloroform wordt als narcoticum en pijnstillers wegens gevaar voor leverbeschadiging reeds lange tijd niet meer gebruikt. In tandpasta wordt chloroform tot een gehalte van 4 % toegepast. De dagelijkse opname door kinderen wordt daarbij op 80 mg geschat. Dit is een aanzienlijke hoeveelheid. In mondwaters kunnen chloroformgehalten in de orde van grootte van 0,5 % verwacht worden. De functie van smaakverbetering (klantenbinding) van chloroform in tandpasta en mondwater mag als overbodig gekwalificeerd worden en gezien de toxiciteitsaspecten van chloroform zal in Nederland deze toepassing naar alle waarschijnlijkheid verboden worden. Ook het gebruik in hoestdranken zal mogelijk op korte termijn tot het verleden behoren.

### 3.3 Toxiciteit van chloroform

#### 3.3.1 Acute toxiciteit

Chloroform is een middel dat bij inademen in grote hoeveelheden in eerste instantie leidt tot sterke opwinding, gevolgd door ongevoeligheid, bewusteloosheid en diepe narcose.

Verdere opname van chloroform leidt tot ademhalingsverlamming, gevolgd door sterfte. De narcotische concentratie van chloroform voor de mens ligt bij 63.462 mg/m<sup>3</sup> in lucht, hetgeen overeenkomt met 63 mg chloroform/l; 90.661 mg/m<sup>3</sup> in lucht of 90 mg/l leiden tot collaps. Bij langdurige narcose neemt de bloeddruk af en treedt beschadiging van de hartspieren op. Als nawerking treedt vaak leverbeschadiging (geelzucht, leververvetting, celsterfte) en nierbeschadiging op.

De lethale dosis voor de mens ligt tussen de 15-30 ml (23-45 gram) chloroform.

Wegens hart- en leverbeschadiging wordt chloroform voor de mens niet meer gebruikt als narcoticum (lit. 10,11).

Tabel 1 - Fysiologische reacties van de mens op verschillende concentraties van chloroform (lit. 12)

chloroformconcentratie		reacties
mg/l	mg/m <sup>3</sup> in lucht	
70-80	70103-80118	max.concentratie voor narcose
20	20029	speekselvloed, duizelig gevoel
7,2	7213	na enkele minuten duizeligheid en speekselvloed
5	5007	duizeligheid, braakneiging, verhoogde druk binnen de schedel
5	5007	nabehandelingseffecten, vermoeidheid, hoofdpijn
1,9	1902	geen klachten gedurende 30 minuten
1-1,5	1002-1501	reukgrens

Tenslotte kan vermeld worden, dat chloroform huidirritatie veroorzaakt, die toegeschreven wordt aan uitdroging van de huid.

### 3.3.2 Chronische toxiciteit

Ten aanzien van de chronische toxiciteit van chloroform staan opvallend weinig gegevens ter beschikking, terwijl die met betrekking tot de orale toxiciteit nog geringer in aantal zijn.

Door Schwetz (lit. 6) werd aangetoond, dat inhalatie van chloroform tijdens de zwangerschap van de rat reeds in een concentratie van 147 mg/m<sup>3</sup> in lichte mate toxisch was voor het embryo en de foet terwijl hogere concentraties in sterke mate embryotoxisch en foetotoxisch waren.

Oraal toegediend chloroform tijdens de zwangerschap van ratten in doses van 126 mg/kg/dag leidt tot gebrek aan eetlust en gewichtsverlies. Doses van 316 mg/kg/dag veroorzaken lever- en nierbeschadiging.

Bij konijnen treden dezelfde verschijnselen op bij doseringsniveaux van respectievelijk 63 en 100 mg/kg/dag.

Er werden geen vruchtbeschadigende afwijkingen gevonden (lit. 7). Enkele epidemiologische onderzoeken naar de chronisch toxische effecten na orale opname van chloroform door de mens hebben uitgewezen dat:

1. opname van gemiddeld 30 mg chloroform/kg via een hoestdrank gedurende enkele jaren leverbeschadiging veroorzaakt en

2. opname van 0,3-0,96 mg chloroform/kg via tandpasta gedurende 1 tot 5 jaar geen leverbeschadiging veroorzaakte (lit. 13).

Hieruit mag men aannemen dat de chronische toxiciteit van chloroform na orale opname door de mens ligt tussen 0,3 en 30 mg chloroform/kg.

### 3.3.3 Carcinogeniteit

De oudste proeven met betrekking tot de carcinogeniteit van chloroform dateren van 1945. Eschenbrenner en Miller (lit. 4) voerden toen een experiment uit met 5 verschillende stammen muizen van beiderlei geslacht. De muizen ontvingen 30 orale doses van 0,1;0,2;0,4;0,8 en 1,6 ml chloroform/kg. De chloroform was opgelost in olijfolie en de doses werden om de 4 dagen toegediend. Een maand na de laatste behandeling werden de overlevende dieren onderzocht op de aanwezigheid van carcinomen. Alle vrouwtjes van de hoogste dosering en alle mannetjes van de hoogste drie doseringen stierven kort na aanvang van het experiment. Bij de vrouwtjes werden niet metastaserende hepatomen en levercirrhose waargenomen bij alle vertegenwoordigers van de 0,4 en 0,8 ml/kg groepen. De lagere doseringen en de controlegroepen lieten geen hepatomas zien.

In een ander experiment werd gedurende 6 maanden 2 x per week 0,1 ml van een 40 % oplossing van chloroform in olie oraal aan 24 muizen gedoseerd. Van de 5 overlevende dieren vertoonden 3 stuks hepatomas (lit. 5).

Beide onderzoeken moeten met grote reserve beoordeeld worden

- a. omdat dit geen goed onderzoek was, onder andere wegens hoge intercurrente sterfte en daardoor geringe aantallen proefdieren;
- b. omdat het nog steeds niet vaststaat of een toename in het voorkomen van hepatomas bij muizen als een criterium voor carcinogeniteit gebruikt mag worden.

Tot voor kort achtte niet iedereen bewezen dat chloroform een carcinogene stof is. Tardiff heeft op basis van een aantal criteria geconcludeerd dat chloroform inderdaad een carcinogene stof is (lit. 15). Deze criteria waren:

1. het optreden van orgaanspecifieke tumoren;
2. een statistisch significante toename van het aantal tumoren in de proefseries ten opzichte van de controles;
3. de reproduceerbaarheid van de resultaten;

4. het optreden van meer tumoren bij hogere chloroformconcentraties (dosis/effect relatie);
5. een kleinere latentietijd tot het optreden van tumoren bij hogere chloroformconcentraties;
6. het experimenteel induceren van tumoren door chloroform bij meer dan 1 diersoort.

De laagste concentratie die nog tumoren induceerde was een hoeveelheid van 90 mg/kg/dag bij de rat.

Met de vaststelling dat chloroform een carcinogene verbinding is, resteren er nog twee belangrijke extrapolaties, namelijk

1. extrapolatie van de resultaten van de dierexperimenten naar de mens en
2. extrapolatie van de hoge experimentele doses die in de dierproeven gebruikt zijn, naar de lage doses waaraan de mens is blootgesteld.

Beide extrapolaties zijn zeer complex en moeilijk te meer daar er van verschillende zijden kritiek is uitgeoefend op de uitgevoerde proeven. In feite ontbreken momenteel de resultaten van dierproeven waarbij chloroform gedurende een voldoende lange tijd in voldoende lage concentraties aan verschillende diersoorten is toegediend.

### 3.4 Toxicologische betekenis van chloroform in drinkwater

#### 3.4.1 Acute toxiciteit

De maximale concentratie van chloroform die in Nederland in drinkwater is aangetoond ligt in orde van grootte van 0,1 mg/l. Uitgaande van een dagelijkse wateropname van de mens van 2 liter kan de maximale chloroformbelasting via het drinkwater op 0,2 mg per dag worden gesteld. Op grond hiervan en gebaseerd op de toxiciteit van chloroform is het duidelijk dat hier geen sprake is van een acute toxische situatie. (Zie paragraaf 3.3.1). Wat betreft de lange duur-expositie van de mens aan de chloroform moet men onderscheid maken tussen de chronische toxiciteit en de carcinogeniteit van chloroform.

#### 3.4.2 Chronische toxiciteit

In paragraaf 3.3.2 werd geconcludeerd dat de chronische toxiciteit van chloroform na orale opname door de mens ligt tussen 0,3 en 30 mg chloroform/kg lichaamsgewicht. Uitgaande van de betrouwbaarheid van deze gegevens mag men, volgens "Margin of Safety Model" (zie lit. 15 en tabel 2),



een veiligheidsfactor van 10 toepassen op de maximale dosis die geen chronisch-toxisch effect meer geeft om een "veilig" niveau te bereiken voor de mens. Past men deze veiligheidsfactor toe op de laagste hoeveelheid die geen effect meer had bij de mens, dan zou een hoeveelheid van 0,03 mg chloroform/kg lichaamsgewicht voor de mens toelaatbaar zijn.

Dit betekent dat voor een mens van 70 kg 2,1 mg chloroform per dag toelaatbaar zou zijn en dat bij een dagelijkse waterconsumptie van 2 l, het drinkwater 1,05 mg/l chloroform zou mogen bevatten. Voor een baby van 5 kg, die dagelijks 700 ml water via flesvoeding tot zich neemt, zou een concentratie aan chloroform in drinkwater van 0,21 mg/l toelaatbaar zijn. Deze laatste concentratie ligt slechts een factor 2 af van de concentratie die in drinkwater in Nederland is aangetoond. Uit oogpunt van chronische toxiciteit dient men dan ook te streven naar aanzienlijk lagere concentraties van chloroform in drinkwater ten einde de menselijke belasting met deze stof zo veel mogelijk te beperken.

Tabel 2\* - Bepaling van het maximale risico van chloroformopname\*\* (lit. 15)

model	maximale risico (aantal sterfgevallen aan kanker)	maximale dagelijkse dosis (mg/kg lich. gewicht)
Margin of safety (10 x)	0 - verwaarloosbaar	0,03
Margin of safety (5000 x)	0 - verwaarloosbaar	0,02
Probit-Log (slope=1)	0,016 - 0,683/M/jaar	0,01
Probit-Log (actual slope)	1/B/levensduur	0,01
Linear	0,42 - 0,84/M/jaar	0,01
Two step	0,267 - 0,283/M/jaar	0,01

\* Aangepast volgens Tardiff

\*\* Gebaseerd op volwassenen

M = miljoen B = biljoen

### 3.4.3 Carcinogeniteit

Er zijn verschillende modellen die gebruikt kunnen worden om het maximale risico op kanker ten gevolge van de orale opname van chloroform via drinkwater te bepalen. Deze modellen zijn samengevat in tabel 2 en zullen kort besproken worden (lit. 15).

#### 1. Margin of safety model

Dit door Weil (lit. 14) voorgestelde model gaat ervan uit dat er, althans voor een aantal van de potentieel carcinogene stoffen, sprake is van een niet-lineaire dosis-effectrelatie en dus van een "no effect level". Uitgaande van een correct uitgevoerd carcinogeniteitsonderzoek met vaststelling van de minimum concentratie waarbij nog een carcinogeen effect geconstateerd wordt, neemt hij een veiligheidsfactor van 5000 voor de maximale hoeveelheid, die de mens dan mag opnemen. Deze factor wordt door Weil als volgt berekend:

- a. een veiligheidsfactor 10 vanwege de onderlinge variatie in de gevoeligheid van de proefdieren;
- b. een veiligheidsfactor 10 voor het "vertalen" van de resultaten van de proefdieren naar de mens en rekening houdend met onderlinge variaties in gevoeligheid bij de mens.

Deze beide factoren leveren indien vermenigvuldigd met elkaar de gebruikelijke veiligheidsfactor 100 op voor het stellen van normen voor toxische stoffen voor de mens, indien deze op dierlijke experimenten gebaseerd zijn.

c. een veiligheidsfactor 10, die voorgesteld wordt als extra veiligheid omdat hier sprake is van een carcinogene stof.

Deze factor 10 wordt met de factor 100 vermenigvuldigd om een grotere zekerheid te verkrijgen dat cocarcinogenese en andere tumoren bevorderende werkingen geen effect meer zullen hebben.

d. een veiligheidsfactor 5 omdat men uitgegaan is van de minimum dosis die nog kanker induceert en niet van de maximum dosis die geen effect meer geeft. In een goed uitgevoerd experiment zal het verschil tussen beide doses meestal niet groter zijn dan een factor 5.

Indien men alle veiligheidsfactoren met elkaar vermenigvuldigt komt men op een factor 5000.

Uitgaande van de laagste concentratie chloroform die nog tumoren induceerde, namelijk 90 mg/kg/dag (zie paragraaf 3.3.3) en de veiligheidsfactor van 5000, zou een dagelijkse dosis van 0,018 mg/kg geen tumoren meer induceren bij de mens.

Voor een persoon van 70 kg betekent dit dat een hoeveelheid van 1,26 mg chloroform per dag toelaatbaar is zodat bij een dagelijkse waterconsumptie van 2 l het drinkwater 0,63 mg chloroform/l mag bevatten. Voor een baby van 5 kg zou een concentratie aan chloroform van 0,13 mg/l toelaatbaar zijn. Volgens dit model is de veiligheidsmarge voor een volwassene onder de Nederlandse omstandigheden een factor 6 terwijl voor babies de grens van het toelaatbare bereikt is.

De volgende modellen zijn statistische modellen die bij een bepaalde maximale dagelijkse opname aan chloroform het maximale kankerrisico van deze opname bepalen.

- "Probit log model (slope 1) volgens Mantel en Bryan (lit. 16,17)"\*

Voor de verdere berekeningswijze wordt verwezen naar de betreffende publicaties.

---

\* In dit model wordt een helling van 1 aangenomen in de dosis/response curve tussen chloroform en de inductie van tumoren.

Het resultaat van de berekening wijst uit dat bij een maximale dagelijkse chloroformdosis van 0,01 mg/kg lichaamsgewicht het kankerrisico ligt tussen 0,016 en 0,683 per miljoen per jaar.

- Probit log model (actual slope). Dit model gaat uit van de actuele helling van de dosis/response curve tussen chloroform en de inductie van tumoren terwijl verder dezelfde berekeningswijze en proefgegevens gebruikt zijn als in het andere Probit log model. Het kankerrisico wordt nu bepaald op minder dan 1 tumor op een bevolking van 1 miljard gedurende het gehele leven bij een chloroformopname van 0,01 mg/kg lichaamsgewicht.
- Lineaire model. Dit is het meest conservatieve model en veronderstelt een lineaire dosis-effectrelatie. Dit model geeft een kankerrisico aan van 0,42 tot 0,84 tumoren per jaar op een bevolking van 1 miljoen.
- Two step model. Dit veel gehanteerde model ligt tussen het Probit log model (slope one) en het lineaire model in. Dit model geeft een kankerrisico aan dat ligt tussen 0,267 en 0,283 tumoren per jaar op een bevolking van 1 miljoen.

In de meest recente publikaties uit Amerika spreekt men bij voorkeur niet meer over "no effect levels" voor een totale bevolking wanneer deze gebaseerd zijn op dierexperimenten die, zoals onvermijdelijk is, van beperkte omvang zijn. Dit geldt speciaal voor lange termijneffecten zoals de inductie van tumoren. Men gaat er dan ook vanuit dat er op een totale bevolking geen no effect level is en dat er een directe proportionaliteit bestaat tussen de grootte van de dosis en de mate waarin tumoren optreden. Het enige wat nog reeel is, is het bepalen van de grootte van het risico voor de bevolking van de blootstelling aan kankerverwekkende stoffen (lit. 18). Voor chloroform zou, volgens een bepaalde berekeningswijze en met een betrouwbaarheid van 95 %, het risico op kanker gedurende het leven  $3,7 \times 10^{-7}$  bedragen voor elke microgram chloroform per liter drinkwater (lit. 19).

Opgemerkt moet worden dat de boven aangegeven modellen en berekeningswijzen betrekking hebben op volwassenen en hun waterconsumptie. Er is geen rekening gehouden met de blootstelling van de ongeboren vrucht en babies, terwijl deze de belangrijkste risicogroep vormen.

### 3.5 Samenvatting en conclusies

1. Ten aanzien van de chronische toxiciteit van chloroform kan men stellen dat de in ons land gemeten concentraties aan chloroform in drinkwater van maximaal 0,1 mg/l niet chronisch-toxisch zullen zijn.

Gezien de geringe marge tussen deze waarde en wat voor babies nog toelaatbaar geacht wordt, dient men te streven naar een zo laag mogelijk gehalte aan chloroform in drinkwater.

2. Met betrekking tot de carcinogeniteit van chloroform in drinkwater zijn de volgende punten uit oogpunt van volksgezondheid van belang.
  - In principe behoort drinkwater geen carcinogene verbindingen te bevatten.
  - De laagste concentratie van chloroform die nog bewezen carcinogeen is, ligt, na toepassing van de voorgestelde veiligheidsfactor 5000, in de orde van grootte van de belasting van de mens (babies) via drinkwater met een concentratie van 0,1 mg chloroform/l.



- Het kankerrisico als gevolg van chloroform in drinkwater neemt af bij afnemende expositieniveaux. Echter, al is dit expositieniveau nog zo laag, er blijft op een totale bevolking altijd een berekenbaar risico bestaan.

Deze punten in overweging nemende komt men tot de conclusie dat desinfectie van drinkwater met chloor waarbij chloroform gevormd wordt uit oogpunt van volksgezondheid in principe ongewenst is.

3. De opname van chloroform door de mens via andere wegen dan drinkwater was in het verleden aanzienlijk.

Zij is of zal op korte termijn teruggedrongen worden zodat de chronische expositie van chloroform, mogelijk met uitzondering van industriële blootstelling, nog alleen via het drinkwater zal geschieden.

Ofschoon de belasting van de mens door de genoemde maatregelen aanzienlijk zal afnemen, dient het streven erop gericht te blijven de chloroformopname door de mens via het drinkwater zover mogelijk terug te dringen.

### 3.6 Aanbevelingen

- Onderzoek naar de carcinogene eigenschappen van chloroform bij orale toediening aan ten minste 2 zoogdiersoorten in een concentratierange, die bij voorkeur zo gekozen is dat een eventuele no-effect level door interpolatie van de proefgegevens bepaald kan worden.

Het carcinogeniteitsonderzoek dient van voldoende lange duur te zijn om eventuele tumoren aan te kunnen tonen en doseringen te bevatten waarvan niet te verwachten is dat zij de levensduur van de proefdieren duidelijk zullen verkorten.

De experimentele groepen en de controlegroepen dienen elk ten minste te bestaan uit 100 ratten of 200 muizen. Het pathologisch/anatomisch onderzoek dient gericht te zijn op het aantonen van tumoren in alle relevante organen.

- Literatuuronderzoek naar de toxicologische aspecten van andere haloformaten dan chloroform.
- Literatuuronderzoek naar de toxicologische aspecten van bijprodukten, die ontstaan bij gebruik van alternatieve desinfectiemiddelen.
- Ontwikkeling van testmethoden ter bepaling van de toxiciteit van gechloord drinkwater.

- Bepaling van de eventuele toxiciteit van gechloord drinkwater, alsmede de invloed van zuiveringstechnieken op deze toxiciteit.

#### 4. CHLOORGEBRUIK IN DE BEDRIJFSTAK

##### 4.1 Toepassingen van chloor

In de praktijk kan chloor bij de bereiding van drinkwater op meerdere plaatsen in het zuiveringssysteem en voor uiteenlopende doeleinden worden gebruikt, te weten:

- a. transportchloring van ruw water of halfprodukt, om drukverliezen door aangroei aan de wand van de leiding en om kwaliteitsverslechtering te verhinderen;
- b. veiligheidschloring, nachloring of marginale chloring van het reine water, om bacteriegroei in het leidingnet te voorkomen;
- c. breekpuntchloring, meestal aan het begin van de zuivering, voor oxidatie van ammonium en andere merendeels organische stoffen en voor desinfectie;
- d. proceschloring om één of meer zuiveringsstappen zonder storingen ten gevolge van biologische activiteiten te laten verlopen;
- e. oxidatie van ijzer(II)-zouten, welke bij het coagulatieproces als vlokmiddel worden gebruikt.

In de meeste gevallen worden één of meer van deze vormen van chloring tevens gebruikt als desinfectietrap (de hoofddesinfectie), welke trap voor vrijwel alle oppervlaktewaterverwerkende waterleidingbedrijven van essentieel belang is. Na de hoofddesinfectie wordt de veiligheidschloring als de belangrijkste trap gezien, omdat hiermee de tevoren bereikte desinfectie tot aan de eindpunten van het leidingnet wordt gehandhaafd.

#### 4.2 Enquête over chloorgebruik

Met behulp van een enquêteformulier (zie bijlage 1) zijn in april 1977 gegevens over het chloorgebruik in de bedrijfstak verzameld. In de tabellen 3 en 4 zijn de zuiveringsschema's van een aantal bedrijven weergegeven.

De in de eerste kolom van de tabellen vermelde letters a t/m l slaan op de reden van de toepassing van chloor.

- a. Oxidatie van ijzer(II)
- b. Verwijdering van kleur
- c. Verwijdering reuk en smaak
- d. Desinfectie micro-organismen
- e. Desinfectie hogere organismen, algen
- f. Verwijdering organische stof
- g. Verlaging troebelheid
- h. Handhaving rest chloor in distributienet.

Tabel 3: GEBRUIK VAN CHLOOR BIJ OPPERVLAKTENAVERWENENDE BEDRIJVEN

Bedrijf Productie m <sup>3</sup> /dag	Coagulatie	Snel- filtratie	Spaar- bekken	Transport- chloring	Micro- zeven	Breekpunt- chloring	Coagulatie Diod. Fe	Snel- filtratie	Ozonisatie	Coagulatie	Snel- filtratie	Langzame zand- filtratie	Kool- filtratie	Mechloring	Bepaling Haloformen	
DOORDRECHT 25.000 a, d, e, h, i, j, l			SB		0,27 max. 0,6 NH <sub>4</sub>	9 mg/l Br-Cl 30-60 min. 35 ton/j	COAG. 30 ton/j	SF	OZON					2 mg/l Cl 15-21 h 13 ton/j	-	
ANDIJK 60.000 d, e, l	1,4 COAG max. 4,5 NH <sub>4</sub>	SF	SB	0,22; max. 1,0 NH <sub>4</sub>	MICROZ.	9 mg/l Br-Cl 180 min. 171 ton/j	COAG.	SF					AK	0,3 mg/l ClO <sub>2</sub> 6 ton/j	+	
WRK 330.000 d, e, h, k				2,4 mg/l Tr-Cl 15-28 h 300 ton/j												
DRIEMOND 60.000 d, h	COAG	SB max. 1,0 NH <sub>4</sub>	SF		TRANSPORT				OZON	COAG	SF	LZF		0,5 mg/l Cl 20 min. 10 ton/j	-	
BIESBOSCH 360.000 d, e, k			SB	Y: 0-1 mg/l Z: 4-7 mg/l Tr-Cl 16-18 h 400 ton/j												
BERENPLAAT a, b, d, e, f g, h, l						2-4 mg/l Br-Cl 30 min. 400 ton/j	COAG 400 ton/j	SF						Cl 45 ton/j	+	
KRALINGEN d, h						0,17 max. 0,42 NH <sub>4</sub>	COAG		OZON				AK	0,8 mg/l Cl 30 ton/j	+	
DE PUNT 13.500 d, h				1,5 mg/l Ap-11- Tr-Cl 55 ton/j NaOCl		0,25 max. 0,42 NH <sub>4</sub>	COAG	SF				LZF		0,25 mg/l Cl 2,5 ton/j 8 h	-	
ANDEL 125.000 k	COAG 1,12 max. 4 NH <sub>4</sub>		AND.MAS													
BERGAMBACHT k			SF	2,2 mg/l m <sup>3</sup> -nov. Tr-Cl 66,5 ton/j NaOCl												
BRANJMAN 20.000 a, d, e, h (industrie)		3, max. 10 NH <sub>4</sub>	SB		MICROZ.	3 mg/l NaOCl 18 ton/j	COAG 30 ton/j	SF						2 mg/l Cl 12 ton/j	-	

TABEL 4: GEBRUIK VAN CHLOOR BIJ OPPERVLAKTEWATERVERWERKENDE BEDRIJVEN NA INFILTRATIE EN BIJ EEN GRONDWATERVERWERKEND BEDRIJF

Bedrijf Productie m <sup>3</sup> /dag	Infil- tratie	Bassin	NH <sub>4</sub> -gehal- te mg/l	Beluchten	Snelfil- tratie	Ozon	Langzame zandfil- tratie	Na- chloring	Bepaling Haloformaten
ENSCHEDÉ 18.000 d, i	INF		0,5 max. 1,7	BEL.	SF			0,5 mg/l NaOCl 10 min. 7 ton/j	i.v.
BERGEN 37.000 d	INF		0,6 max. 1,0	BEL.	SF			0,3 mg/l ClO <sub>2</sub> 4 ton/j	+
WILK AAN ZEE 10.000 d	INF		0,3 max. 0,5	BEL.	SF			0,3 mg/l Cl 1,2 ton/j	+
CASTRICUM 42.000 d	INF		0,3 max. 0,5	BEL.	SF			0,3 mg/l ClO <sub>2</sub> 4,5 ton/j	+
LEIDUIN 170.000 d, h	INF	Bassin	0,19 max. 0,5	BEL.	SF		LZF	0,8 mg/l Cl 20 min. 48 ton/j	+
DEN HAAG 125.000 d, h	INF	Bassin		BEL.	SF	BEL.	LZF	0,8 mg/l NaOCl 15 ton/j	sept-dec. -
LEIDEN 50.000 d, i	INF		0,81 max. 2,2	BEL.	SF	OZON	LZF	Incid.: 0,6-0,9 mg/l Cl 1-7 min.	-
OUDDORP 7.000 d, e	INF			BEL.	SF	OZON	Kool/LZF	0,15 mg/l NaOCl 0,5 uur 0,3 ton/j	+
DIEPENVEEN 8.000 d			1,2 max. 1,4				DF	0,6 mg/l Cl 2 ton/j	+

- i. Incidentele desinfectie leidingnet  
micro-organismen
- j. Incidentele desinfectie leidingnet  
hogere organismen
- k. Handhaving rest chloor in transportlei-  
ding
- l. ammoniumverwijdering

De laatste kolom vermeldt of wel (+) of niet (-) haloformen door het bedrijf ge-  
meten worden. Hier betekent i.v.: in voor-  
bereiding.

In de kolommen zijn voorts de gemiddelde  
en maximale  $\text{NH}_4$ -gehalten in mg/l, de  
chloordosering, de chloordetentietijd en  
het chloorjaarverbruik weergegeven.

De diverse zuiveringstrappen zijn in de  
kop van de kolommen voluit geschreven, in  
de kolommen zelf echter afgekort. Voorts  
zijn de volgende afkortingen gehanteerd:

BEZ.B = bezinkbekken

AKT.K = actieve kooldosering

DF = droogfiltratie

And.Maas= Andelse Maas, enkele km stroom-  
opwaarts wordt een vlokmiddel  
gedoseerd.



#### 4.3 Resultaten van de enquête

Uit de tabellen 3 en 4 blijkt, dat alle oppervlaktewaterverwerkende bedrijven chloor gebruiken.

De grondwaterverwerkende bedrijven doseren slechts zeer incidenteel chloor en dat is dan meestal nog van beperkte duur.

Transportchlooring wordt toegepast door de Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland (WRK), door het Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch en de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage. Het water moet na een gedeeltelijke zuivering door deze bedrijven over een groot aantal kilometers worden getransporteerd naar een volgend zuiveringsstation. De chloordosis ligt gemiddeld tussen 2 en 4 mg/l.

's Zomers is in verband met de hogere temperatuur van het water vaak meer chloor nodig dan 's winters. Soms is het mogelijk gebleken in de winter gedurende enkele maanden in het geheel niet te chloren.

Breekpuntchlooring wordt toegepast bij het Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht, bij het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland op het pompstation Andijk en

bij de Drinkwaterleiding der gemeente Rotterdam op de pompstations Honingerdijk (tot midden 1977) en de Berenplaat. De chloordosis ligt in verband met onder meer het ammoniumgehalte dikwijls niet ver onder de 10 mg/l.

Alleen op de Berenplaat is deze dosis belangrijk lager door het lage ammoniumgehalte van het Biesboschwater, dat in de regel ook een transportchloring heeft ondergaan.

De breekpuntchloring van het Biesboschwater op het voormalige pompstation Honingerdijk is op het nieuwe pompstation Kralingen vervangen door andere technieken.

Op de pompstations Dordrecht, Berenplaat en Braakman wordt chloor gebruikt voor de bereiding van ijzer(III)-zouten. Op de Honingerdijk gebeurde dit ook, doch in Kralingen wordt hiervoor luchtzuurstof aangewend.

De chloring op de pompstations Braakman en Ouddorp van de Watermaatschappij Zuid-West-Nederland kan worden beschouwd als een proceschloring. Het water van het pompstation Braakman wordt overigens vrijwel uitsluitend aan de industrie geleverd.

Bij alle in de tabellen 3 en 4 genoemde bedrijven vindt nachcloring plaats. De dosis hiervoor ligt gemiddeld in de orde van 0,5 mg/l.

Hiervoor worden niet alleen chloorgas en chloorbleekloog gebruikt, maar op enkele plaatsen ook chloordioxide.

Duidelijk is dat de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven welke bodeminfiltratie toepassen geen breekpuntchlooring nodig hebben. Aan de infiltratie op de pompstations Bergen, Castricum, Wijk aan Zee en Leiduin is wel een transportchlooring te Nieuwegein (WRK) voorafgegaan. Het water dat in de duinen bij Den Haag wordt geïnfiltreerd heeft zowel in Andel als in Bergambacht een transportchlooring ondergaan.

Opvallend is dat het water van vier pompstations, te weten Driemond (Weesperkarspel, Amsterdam), De Punt (Groningen), Enschede en Leiden, noch een breekpuntchlooring, noch een transportchlooring heeft ondergaan. Het water van deze vier pompstations heeft gemeenschappelijk dat het noch van de Rijn, noch van de Maas afkomstig is, doch van oppervlaktewater uit de omgeving.

Voor de transportchloring wordt door de drie betreffende bedrijven samen jaarlijks ongeveer 800.000 kg chloor gebruikt. Deze bedrijven leveren bijna een derde gedeelte van de drinkwaterproduktie in ons land.

Met de breekpuntchloring en de proceschloring is jaarlijks ongeveer 600.000 kg chloor gemoeid. Hiermee wordt 10 à 15 % van de totale produktie in Nederland behandeld.

De ijzer(II)-oxidatie vergt jaarlijks 500.000 kg chloor, de nachloring 200.000 kg.

In totaal wordt er rond 2.100.000 kg gebruikt bij de behandeling van circa 35 % van de totale drinkwaterproduktie in ons land.

#### 4.4 Conclusies

Ongeveer 35 % van het in ons land geproduceerde drinkwater wordt op een of meer plaatsen in het transport- en zuiveringsstelsel met chloor behandeld.

Hiervoor wordt rond 2.100.000 kg chloor per jaar gebruikt.

Voor de breekpuntchloring wordt een relatief hoge chloordosis aan het water toegevoegd. Een deel van dit chloor wordt bewust aangewend voor de verwijdering van ammonium. Een ander deel reageert met in het water aanwezige bestanddelen, waarbij soms verbetering van kleur optreedt.

De rest van het chloor zal bij een voldoende lange contacttijd desinfecterend werken. De breekpuntchloring is voor de combinatie van ammoniumverwijdering en desinfectie doeltreffend en goedkoop. Desondanks nopen de in de volgende hoofdstukken aan de orde komende bezwaren tegen dit systeem met betrekking tot de vorming van ongewenste nevenprodukten tot een kritische stellingname.

Op sommige pompstations wordt ook chloor gebruikt voor de oxidatie van ijzer(II)-zouten. Deze dienen als vlokmiddel bij de coagulatie. Het betreft dan hoge chloordoses in een deelstroom. Hierbij kunnen ongewenste nevenreacties plaatsvinden.

Bij de transportchloring zijn enerzijds de toegevoegde hoeveelheden chloor per liter geringer dan bij de breekpuntchloring, anderzijds is de contacttijd met chloor langer.

Hierdoor kunnen eveneens ongewenste nevenreacties plaatsvinden.

Bij de nachloring is de chloordosis nog lager. De contacttijden in het leidingnet kunnen echter oplopen tot enkele dagen. Over mogelijke nadelen hiervan is echter weinig informatie beschikbaar.

5. HALOFORMEN IN DRINKWATER VAN NEDERLAND

In de periode 1975-1977 zijn door het RID regelmatig haloformen in drinkwater gemeten (lit. 1, 2 en 3).

Behalve in het 20-stedenonderzoek dat in 1976 werd verricht werden haloformen gemeten in grondwater en ter oriëntatie in enkele bedrijven die oppervlaktewater voor de drinkwatervoorziening gebruiken.

Over het algemeen liggen de niveaus van chloroform beneden de 100 µg/l terwijl het gehalte aan totaal-haloformen in bedrijven die breekpuntchloring gebruiken boven de 100 µg/l komt.

Naar verhouding grote hoeveelheden broom bevattende haloformen komen voor in behandeld Rijnwater. Hoewel procescondities bij de vorming van haloformen een belangrijke rol spelen is de kwaliteit van het aangeboden ruwe water zeker van invloed.

Er blijkt ook een bedreiging van het grondwater door met chloroform gecontamineerd regenwater te zijn, een reden waarom vele soorten ruw water geen nulniveau wat betreft chloroform vertonen. De contaminatie van de atmosfeer met chloroform, onder andere afkomstig van met chloor behandelde effluënten van papierfabrieken, speelt hierbij zeker een rol.

In het volgende wordt een overzicht gegeven van de gehalten aan haloformen in Nederlands drinkwater aan de hand van de grondstof voor de drinkwaterbereiding. In tabel 5 zijn deze gegevens samengevat.

### 5.1 Grondwater

Uit de resultaten van ongeveer dertig drinkwaterbedrijven blijkt dat zonder gebruik van chloor chloroform meestal voorkomt in concentraties  $< 1 \mu\text{g/l}$ , in enkele bedrijven worden gehalten van 2 à 3 g/l aangetoond. De gehalten aan andere haloformen zijn zeer laag, bijna altijd beneden de detectiegrens van  $0,05 \mu\text{g/l}$ .

Incidenteel komt verontreiniging met trichlooretheen voor, terwijl plaatselijk ook andere industriële stoffen in lage concentraties gemeten zijn.

### 5.2 Oeverfiltraat

Verwerkt zijn de resultaten van vier drinkwaterbedrijven waar geen chloor wordt toegepast.

Als bron wordt oeverfiltraat van Rijnwater gebruikt.

Chloroform	$< 0,3 \mu\text{g/l}$
Broomchloormethaan	$< 0,1 \mu\text{g/l}$
Dibroomchloormethaan	$< 0,1 \mu\text{g/l}$
Bromoform	$< 0,05 \mu\text{g/l}$ .



Oplosmiddelen als trichlooretheen en tetrachloormethaan komen in lage concentraties voor.

### 5.3 Duininfiltraat

Bij drinkwaterbedrijven zonder gebruik van chloor zijn de concentraties aan haloformaten  $< 0,1 \mu\text{g/l}$ , bij veiligheidschlooring is chloroform aangetroffen in hoeveelheden tussen  $1-15 \mu\text{g/l}$ , terwijl de concentraties van de overige haloformaten in het algemeen  $< 5 \mu\text{g/l}$  zijn.

Oplosmiddelen als trichlooretheen en tetrachloormethaan komen in lage concentraties voor.

### 5.4 Spaarbekken

In Nederland gebruiken zeven drinkwaterbedrijven met spaarbekkens chlooring (ook breekpuntchlooring) in de procesvoering.

De gehalten aan haloformaten fluctueren, waarschijnlijk ten gevolge van procescondities. Zowel Maaswater als Rijnwater geven duidelijke haloformatenproduktie, waarbij met Rijnwater de organische broomverbindingen in hogere concentraties voorkomen dan met Maaswater. De maximale waarden zijn:

chloroform	100 µg/l
broomdichloormethaan	55 µg/l
dibroomchloormethaan	35 µg/l
bromoform	35 µg/l.

In enkele bedrijven overschreidt het totaal gehalte aan haloformen op bepaalde tijden de 100 µg/l. Verontreinigingen zoals trichlooretheen, tetrachloormethaan en stoffen zoals chloorpicrine en dichlooraceton komen incidenteel voor.

#### 5.5 Aanbeveling

Het intensiveren van chemisch-analytische programma's voor de bepaling van haloformen.

Tabel 5 - Gemeten maximale gehalten aan enige haloformen in verschillende drinkwatertypen in Nederland ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

	chloroform	broomdi- chloormethaan	dibroom chloormethaan	bromoform
grondwater	3	0,05	0,05	0,05
oeverfiltraat	0,3	0,1	0,1	0,05
duininfiltreat	15	5	7	5
spaarbekken met breekpunt- chlooring	100	55	35	52

## 6. VOORKÓMEN EN VERWIJDEREN VAN HALOFORMEN

### 6.1 Oorzaak van de vorming van haloformen

Door Rook (lit.1) is veel aandacht besteed aan de stoffen die de haloformreactie veroorzaken (precursors). Hij komt tot de conclusie dat de van natura in water voorkomende humuszuren de haloformreactie kunnen geven.

Stevens (lit. 2) komt tot eenzelfde conclusie, doch stelt dat ook laagmoleculaire verbindingen zoals aceton deze reactie kunnen geven.

Op TOC-basis zou ongeveer 1 % omgezet worden tot haloformen. Gehalten van 4 mg/l TOC kunnen aldus bij dosering van 5 mg/l Cl<sub>2</sub> ongeveer 40 µg/l chloroform veroorzaken. Daar tevens bromide in lage concentraties in water aanwezig is (Rijn: 0,7 mg/l, Maas: 0,2 mg/l), wordt chloor door broom verdrongen, hetgeen aanleiding geeft tot de volgende broomverbindingen: broomdichloormethaan (CHBrCl<sub>2</sub>), dibroomchloormethaan (CHBr<sub>2</sub>Cl) en bromoform (CHBr<sub>3</sub>). Bij toenemende bromideconcentratie zullen de broomverbindingen in concentratie toenemen.

De vorming van haloformen neemt toe bij hogere choordoseringen, hogere temperatuur, hogere pH, hogere TOC-waarden en langere reactietijden (zie fig. 1,2 en 3).

De vorming van haloformen zet zich dagenlang voort. Stevens geeft het voorkomen van haloformen weer bij een Amerikaans onderzoek (fig. 4).

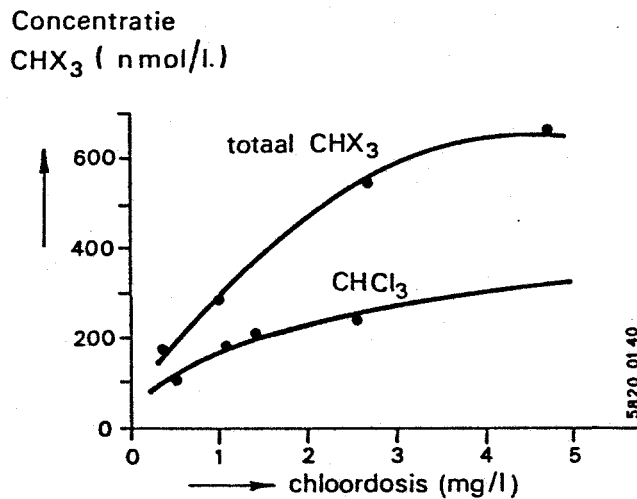


Fig. 1 De vorming van haloformen in water als functie van de chloordosis. Reactietijd = 1 uur,  $T = 12 \text{ }^\circ\text{C}$ , TOC = 3,6 mg/l.

Concentratie  
chloroform ( $\mu\text{g/l}$ )

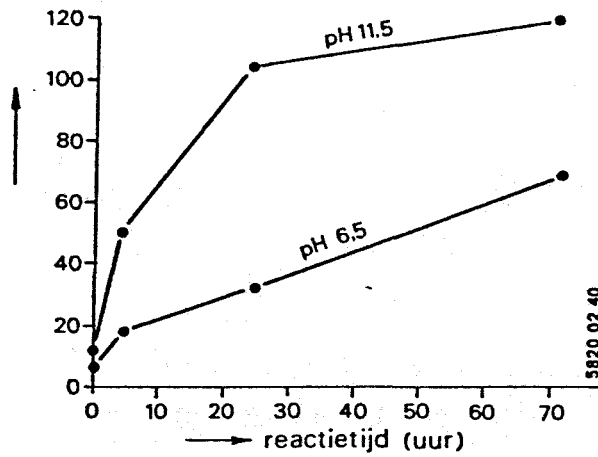


Fig. 2 Het effect van de pH op de vorming van chloroform in gecoaguleerd water. Chloordosis = 10 mg/l,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Concentratie  
chloroform ( $\mu\text{g/l}$ )

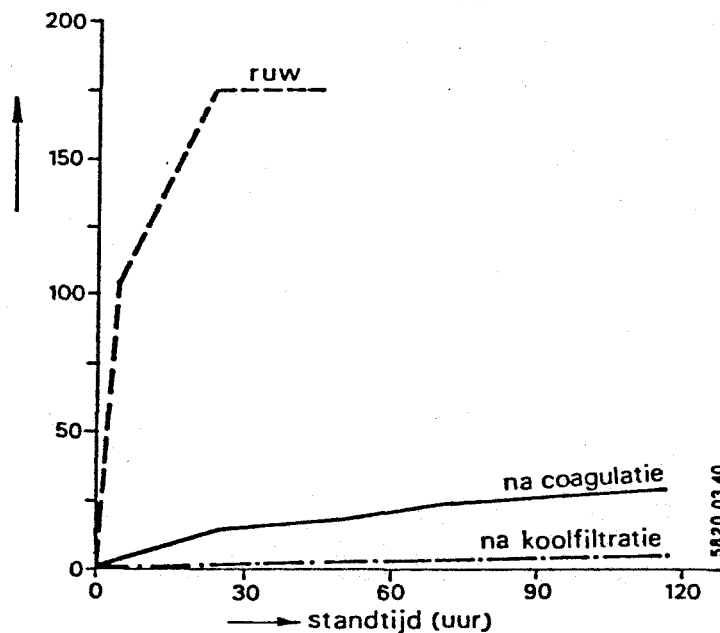


Fig. 3 De vorming van chloroform als functie van de waterbehandeling. Chloordosis = 8 mg/l,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$

Concentratie  
haloformen ( $\mu\text{g/l}$ )

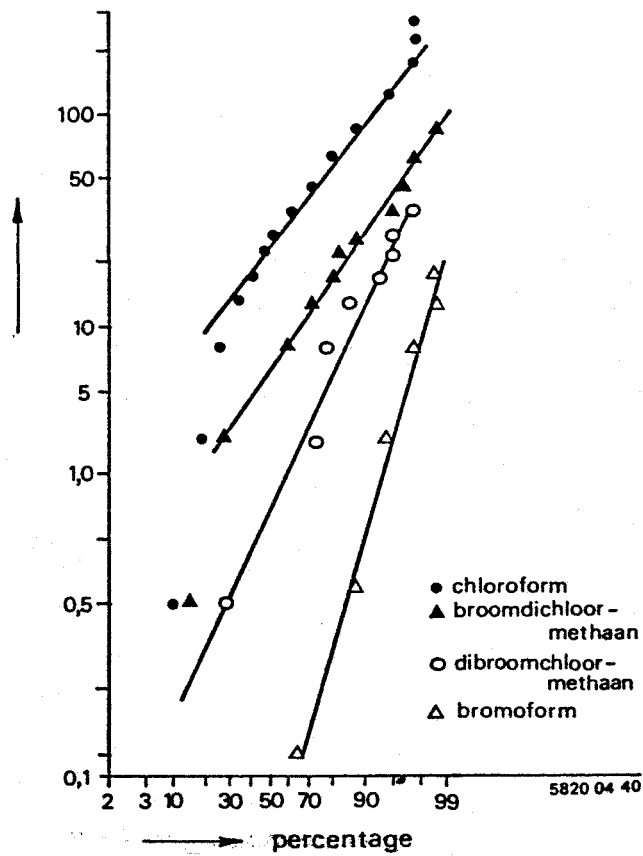


Fig. 4 De frequentie van vóórkomen van haloformen in drinkwater in de USA

De gemiddelde concentraties van de halo-  
formen bedragen:

chloroform	21	µg/l
broomdichloormethaan	6	µg/l
dibroomchloormethaan	1,2	µg/l
bromoform		detectiegrens.

Hij bevestigt tevens de reeds door Rook ge-  
vonden invloeden van de procesparameters.

Haloformen kunnen uitsluitend door chloor  
en broom gevormd worden, doch jood,  
chlooraminen en chloordioxide vormen ze  
niet.

Stieglitz (lit. 3) heeft onder andere aan-  
getoond, dat in Rijnwater en oeverfiltraat  
naast chloroform veel meer gechloreerde  
organische stoffen voorkomen in concentra-  
ties van enkele tienden tot enkele µg/l.  
Naast de in tabel 6 vermelde chloorverbin-  
dingen komen er nog tientallen in lagere  
concentraties voor.

Het valt op dat naast de reeds genoemde  
haloformen regelmatig ook dichloorethaan,  
trichloorethaan, tetrachloormethaan, tri-  
chlooretheen en tetrachlooretheen voorko-  
men. Bij bedrijf A wordt verondersteld dat  
het oeverfiltraat 0<sub>1</sub> ook door een an-  
dere waterloop dan de Rijn verontreinigd  
is.



In het geval  $O_2$  neemt men aan dat de verhoogde concentraties door neerslag veroorzaakt worden. Door geringere chloring (bedrijf B) worden reeds haloformen gevormd.

In bedrijf C wordt slechts een deel van het water gechloord en wordt enige chloroformtoename geconstateerd.

Ook in grondwater zijn lage concentraties van haloformen aangetoond.

Tabel 6 - De meest voorkomende gechloreerde organische stoffen in Rijnwater en oeverfiltraat (O) van enkele waterleidingbedrijven (A, B, C) stroomafwaarts langs de Rijn in µg/l

Bedrijf	A			B			C	
	Rijn	O	O	Rijn	O	O	Rijn	O
Chloordosering	-	-	-	-	-	1-2 mg/l	0-1 mg/l	
chloroform	1,1	3,8	1,85	0,75	0,37	0,27	1,1	2,0
dichloorethaan	0,16	-	-	-	-	-	0,6	0,35
trichloorethaan	-	3,3	-	-	-	0,05	-	0,76
tetrachloorethaan	0,3	1,5	1,6	1,4	0,16	0,27	3,3	0,8
trichlooretheen	0,9	2,5	1,3	0,82	0,77	0,88	0,6	0,45
tetrachlooretheen	0,3	2,6	1,43	0,75	0,84	1,5	1,5	0,5
tetrachloorethaan	2,3	1,0	0,64	0,15	0,17	-	-	0,1
tetrachloorebutadieen	2,8	0,68	1,06	-	-	-	0,25	0,1
hexachloorethaan	0,56	0,02	0,02	-	-	-	-	-
pentachloorebutadieen	0,8	0,15	0,28	-	-	-	-	-
dibroomchloormethaan	-	-	-	-	-	2,2	-	-
bromoform	-	-	-	-	-	2,5	-	-
chloorbenzeen	0,16	-	-	0,37	0,01	0,04	2,3	0,09
dichloorbenzeen	0,06	0,06	0,02	0,53	0,04	0,07	3,0	1,05
chloortolueen	-	-	-	0,2	-	0,01	0,5	0,06

## 6.2 Het voorkōmen van haloformen

De enige manier om zeker te zijn dat geen haloformen worden gevormd is een ander desinfectiemiddel dan chloor toe te passen.

Hier wordt in hoofdstuk 7 dieper op ingegaan. Rook gaat echter van het standpunt uit dat men vooralsnog chloor als desinfectiemiddel moet accepteren om zijn positieve eigenschappen en dat men zoveel mogelijk de haloformproduktie dient tegen te gaan en/of de haloformen moet trachten te verwijderen. Stevens stelt dat verandering van desinfectiemiddel zonder uitgebreid onderzoek naar mogelijke gevolgen catastrofaal kan zijn. In de USA trachten men om deze reden tot een maximaal toelaatbaar gehalte aan chloroform te komen. Genoemd zijn gehalten van 1 tot 100 µg/l (pers.mededeling).

Uit hoofdstuk 6.1 volgt dat de haloformproduktie teruggedrongen wordt bij een geringere dosering van chloor, lagere temperatuur, lagere pH, lagere TOC-waarden en kortere contacttijden.

Aan de temperatuur is weinig te doen. Wel blijkt dat de gehalten in zomer en winter aanzienlijk kunnen verschillen bijvoorbeeld respectievelijk > 200 en < 30 µg/l. In verband met de noodzakelijke desinfectie zijn korte contacttijden onmogelijk.

De desinfectie dient gewaarborgd te zijn. Het terugdringen van de haloformproductie is dus alleen mogelijk indien chloor bij een zo laag mogelijke pH en TOC-waarde gedoseerd wordt. Dit betekent dan dosering vóór een eventuele ontharding en zover mogelijk aan het eind van de zuivering.

### 6.3 Het verwijderen van haloformen

In het ruwe oppervlaktewater, maar soms ook in grondwater worden reeds haloformen aangetoond.

In een spaarbekken en door infiltratie en oeverfiltratie zullen de gehalten van ge-chloreerde verbindingen aanzienlijk kunnen afnemen. Door een latere chloring zullen echter weer haloformen worden gevormd.

Bij infiltratie en oeverfiltratie neemt de TOC-waarde wel aanzienlijk af zodat ook de potentieel te vormen haloformen afnemen. Hetzelfde is het geval, wanneer bij het coagulatieproces en bij koolfiltratie een deel van de organische stoffen verwijderd wordt. Altijd blijft er echter een rest TOC-waarde over, welke veroorzaakt, dat bij chloring haloformen ontstaan.

De verwijdering van haloformen is door Rook (lit. 1) en Love (lit. 4) onderzocht. Beschouwd zijn beluchting, koolfiltratie, toepassing van chloordioxide en ozon.

Bekend is dat bij toepassing van hyperfiltratie kleine moleculen, waartoe de haloformen behoren, moeilijk worden tegengehouden.

#### 6.3.1 Beluchting

Love onderzocht beluchting in kolommetjes met een diameter van 37 mm. Er zijn hoge lucht/watervedhoudingen nodig, welke onpraktisch zijn. Pas bij verhoudingen van 16:1 wordt 90 % van de chloroformconcentratie verwijderd. Rook komt tot een analoge conclusie.

#### 6.3.2 Adsorptie aan poederkool

Bij onderzoek met bekersglasproeven met een dosering van 100 mg/l poederkool, een toerental van 100 tpm, bleek na 2 minuten contacttijd een reductie van 53 % chloroform mogelijk. Deze dosering is onpraktisch hoog, bovendien ontstaat er een slibprobleem en is de reductie matig.

#### 6.3.3 Koelfiltratie

Love onderzocht de verwijdering van haloformen in koelfilters met een diameter van 37 mm, een stroomsnelheid van 1,44 mm/s en een bedhoogte van 0,9 m. Gedurende 3 weken

bedroeg de chloroformreductie bij een contacttijd van 5 minuten meer dan 90 %.

Daarna trad doorslag op. Broomverbindingen slaan later door.

Bij verdubbeling van de contacttijd van 5 tot 10 minuten bleek ook de looptijd verdubbeld te worden.

Praktijkfilters lieten eenzelfde gedrag zien. Zeer frequente regeneratie is dus noodzakelijk. Bovendien zal het water na de koolfilters veelal opnieuw gedesinfecteerd moeten worden ter bescherming van de waterkwaliteit in het distributienet.

#### 6.3.4 Ozon en chloordioxide

Bij reële doseringen van deze oxidatiemiddelen trad nauwelijk verwijdering van haloformen op.

Soms trad als de ozonisatie werd voorafgegaan door chloring een verhoging van het gehalte aan haloformen op (lit. 3).

De verklaring hiervoor zou de oxidatieve afbraak van een gehalogeneerde precursor kunnen zijn.

#### 6.3.5 Samenvatting

Samenvattend kan dus gesteld worden, dat de verwijdering van haloformen door beluchting, oxidatie en adsorptie aan

actieve kool niet mogelijk is of zeer kostbaar.

#### 6.4 De verwijdering van de precursor

In het voorgaande is gesteld dat de van nature voorkomende humusstoffen als de belangrijkste precursors van de haloformen aangemerkt kunnen worden. Voor de verwijdering van deze stoffen komen adsorptie en oxidatieprocessen in aanmerking: adsorptie aan actieve kool, coagulatie, ionenwisseling, infiltratie, oeverfiltratie, hyperfiltratie en oxidatie door ozon of chloordioxide.

In deze paragraaf wordt het begrip "potentieel te vormen haloformen" gebruikt. Hieronder wordt verstaan de hoeveelheid gevormde haloformen, indien het water op een standaardwijze met chloor behandeld wordt.

##### 6.4.1 Adsorptie aan actieve kool

Poederkooldosering van 100 mg/l brengt een reductie van bijna 50 % van potentieel te vormen haloformen teweeg.

De bezwaren tegen deze hoge dosering zijn hiervoor reeds vermeld.

Koolfiltratie met een schijnbare verblijftijd van 4 minuten geeft slechts korte

tijd een goede verlaging van potentieel te vormen haloformen te zien, namelijk:

13 weken voor chloroform

8 weken voor broomdichloormethaan

5 weken voor dibroomchloormethaan

2 weken voor bromoform.

Door vergroting van de verblijftijd is de looptijd te verlengen.

#### 6.4.2 Ozonisatie

Ozon zal bij de gebruikelijke doseringen organische stoffen maar ten dele omzetten. Enerzijds kan hierbij de precursor afgebroken worden, anderzijds zou deze weer gevormd kunnen worden; zodat het potentieel haloformengehalte na ozonisatie zelfs wel verhoogd zou kunnen worden.

Verhoging na ozonisatie is door Stieglitz (1976) gevonden. Volgens Stieglitz zou ozon ook chloride tot chloor kunnen oxideren met een zelfde gevolg. De oxidatie van chloride tot chloor lijkt echter onwaarschijnlijk.

Rook vond echter wel enige reductie van haloformen na ozonisatie. Hij doseerde eerst 8 mg/l ozon aan water en na twee minuten contacttijd 7 mg/l chloor. De rest ozon en het chloor reageerden dan tegelijkertijd



met het water. Na twee uur bleek een reductie van 50 % haloformen op te treden ten opzichte van de situatie zonder ozondosering. Ook onderzocht hij de ozonisatie van gecoaguleerd Maaswater. Gedoseerd werd 2 mg/l ozon. Na 7 à 8 minuten werd een monster water genomen. Delen hiervan werden na 0,2, 5 en 24 uur gechloreerd met 7 mg/l chloor. Na twee uur standtijd werden de haloformconcentraties gemeten.

Het bleek dat bij langer wordende tussenpozen tussen het moment van de ozondosering en dat van de chloordosering toenemende concentraties van haloformen ontstonden.

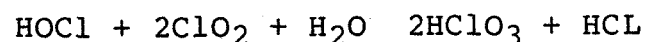
In het algemeen kan gesteld worden dat de verwijdering van de precursor door ozonisatie niet groot is.

#### 6.4.3 Gebruik van chloordioxide

Love vond dat indien chloordioxide en chloor te zamen gedoseerd werden, er slechts lage haloformconcentraties ontstonden.

Zo geeft 1,5 mg/l chloor 17 g/l chloroform na 22 uur standtijd en 1,3 mg/l chloordioxide met 1,5 mg/l chloor slechts 3 g/l chloroform.

Een mogelijke verklaring hiervoor is de reactie van chloor met chloordioxide volgens de reactie



Naarmate de verhouding chloordioxide/chloor groter is ontstaan steeds minder haloformen. Na dosering van 2 mg/l  $\text{ClO}_2$  en later 8 mg/l chloor namen de concentraties aan haloformen tot 50 à 70 % af. Chloordioxide zelf brengt de concentratie van de precursor iets omlaag.

#### 6.4.4 Coagulatie

Door coagulatie wordt een deel van de precursor verwijderd. Merkwaardigerwijs ontstaan bij chloring na coagulatie naar verhouding meer broomverbindingen. Ferrichloride blijkt als vlokmiddel wat gunstiger te zijn dan aluminiumsulfaat (Love). Bij hogere doseringen van vlokmiddel wordt de TOC lager en dus ook het gehalte van de potentieel te vormen haloformen.

De precursor is voor een groter gedeelte te verwijderen door coagulatie bij lage pH toe te passen. Hierbij gaat het mechanisme van de verwijdering over van adsorptie aan een hydroxidevlok in precipitatie van ijzer- of aluminiumhumaat. Voor aluminiumzouten heeft de pH minder verlaagd te worden dan voor ijzerzouten als vlokmiddelen.

#### 6.4.5 Ionenwisseling

Rook onderzocht de verwijdering van organische stoffen met de macroporeuze ionenwisselaar Asmit 259. Hij vond 50 % reductie van de TOC en een aanzienlijk lager haloformgehalte.

De middelen zijn tamelijk duur (3 ct/m<sup>3</sup>), terwijl er bij regeneratie een lozingsprobleem ontstaat. Hierbij komen nog de investeringen voor de apparatuur.

#### 6.4.6 Hyperfiltratie

Uit veel experimenten met hyperfiltratiemembranen is gebleken, dat deze in staat zijn grote organische moleculen, waartoe de humusstoffen behoren, goed tegen te houden. Reducties in de TOC en de kleur van 90 % zijn realiseerbaar. De techniek is echter duur, circa 40 ct/m<sup>3</sup>.

#### 6.4.7 Infiltratie, oeverfiltratie en langzame zandfiltratie

Ook door infiltratie en oeverfiltratie kunnen vaak aanzienlijke reducties van de TOC-waarde verkregen worden, zodat het aan te bevelen is pas na deze processen chloor toe te passen. De toepassing is echter sterk plaatsgebonden.

Langzame zandfiltratie verlaagt de TOC ook enigermate, echter niet zoveel dat dit proces ten behoeve van het verlagen van de precursor aanbevolen dient te worden.

#### 6.4.8 Samenvatting

Samenvattend kan gesteld worden dat hyperfiltratie een uitstekende verwijdering geeft van de precursor, dat ionenwisseling na het coagulatieproces de concentratie van de precursor verder verlaagt, dat koolfiltratie slechts korte tijd een sterke verlaging geeft en dat door ozon en chloordioxide weinig verwijdering van de precursor optreedt. Love stelt dat het soms mogelijk zal zijn verbeteringen in de bedrijfsvoering aan te brengen door de plaats van chloordosering te veranderen en het coagulatieproces te verbeteren. Hij adviseert proceschloring achterwege te laten.

#### 6.5 Kosten van de genoemde processen

In tabel 7 zijn de kosten van een aantal processen opgegeven. De condities zijn als volgt:

chloring : dosering = 2 mg/l, verblijftijd = 20 min, prijs chloor = f 750 per 1000 kg;

chloordioxide: dosering = 1 mg/l, prijs natriumchloriet = f 390 per 1000 kg;

ozonisatie : dosering = 1 mg/l; verblijftijd = 20 min;

beluchting : lucht/water = 30/l; verblijftijd = 20 min;

koolfiltratie: verblijftijd 4,5 min; reactivatie na 6 weken; prijs korelcool f 210 per 1000 kg.

Uit de tabel blijkt dat beluchting en koolfiltratie voor deze doeleinden relatief dure processen zijn.

Tabel 7 - Kostenvergelijking van verschillende processen (ct/m<sup>3</sup>)

Capaciteit (m <sup>3</sup> /s)	0,05	0,2	0,5	5
Chloring	2,4	1,1	0,8	0,5
Chloordioxide	2,5	1,3	1,1	0,9
Ozonisatie	4,2	1,5	1,1	0,5
Beluchting	14,7	9,6	8,5	5,9
Koolfiltratie	27,0	10,2	7,7	4,0

## 6.6 Samenvatting

Humusstoffen zijn volgens de huidige opvattingen de oorzaak van de vorming van chloroform onder invloed van chloor. Door de aanwezigheid van bromide in het water ontstaan

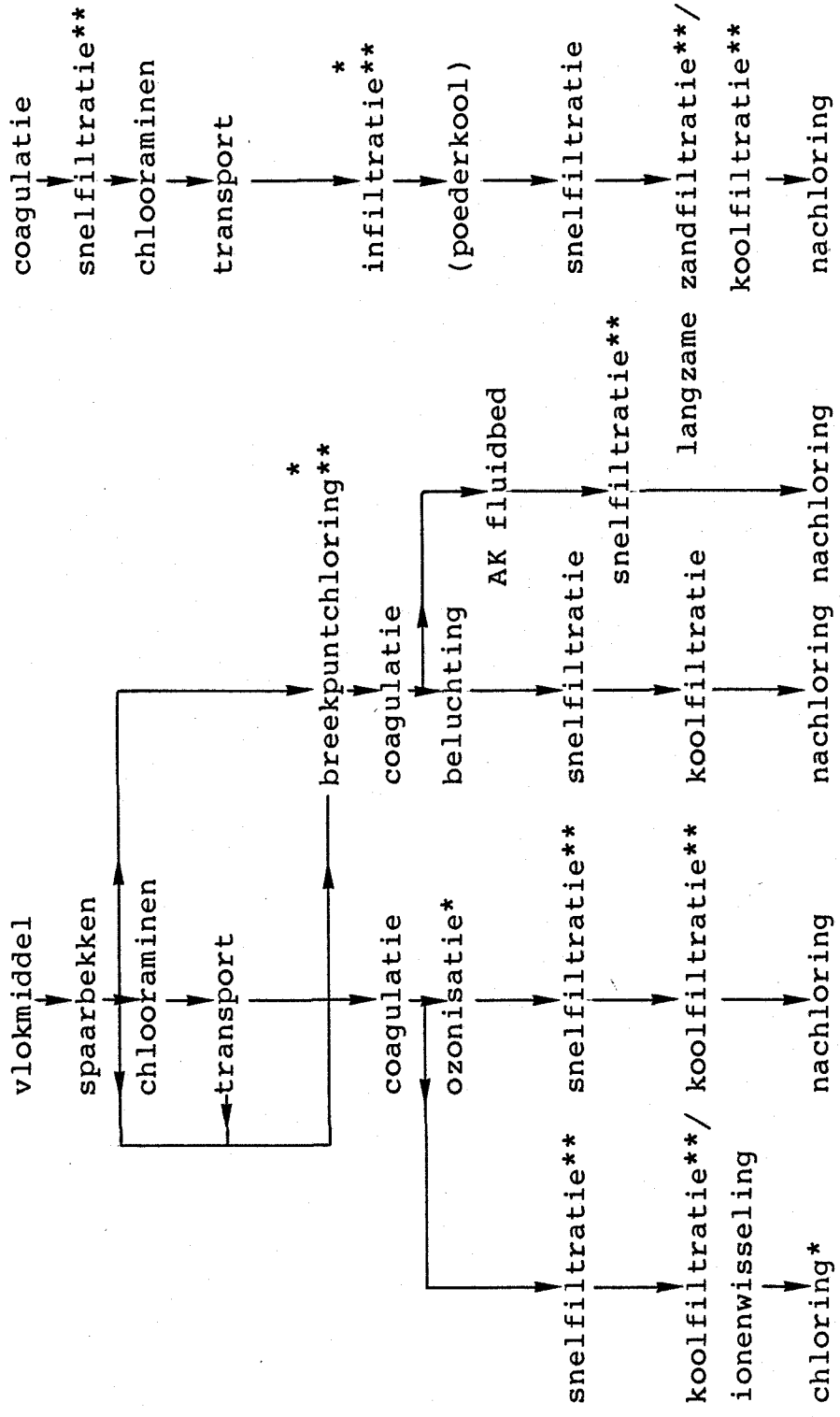
tevens broomverbindingen.

De vorming van haloformen neemt toe bij hogere chloordosering, hogere temperatuur en pH, hogere TOC-waarden en langere contacttijden met chloor.

Ook bij geringe dosering van chloor bij de nadesinfectie ontstaan haloformen. Indien chloor als desinfectiemiddel gehandhaafd moet blijven is het van groot belang dit middel pas toe te passen indien door voorgaande zuivering een laag organische stofgehalte bereikt wordt. Tevens dient de pH zo laag mogelijk te zijn. Door oeverfiltratie, infiltratie en coagulatie wordt het organisch stofgehalte reeds enigermate teruggedrongen. Verwijdering van resterende hoeveelheden organische stof kan vaak tegen aanzienlijke kosten plaatsvinden met behulp van koolfiltratie, ionenwisselaars en hyperfiltratie. Toepassing van koolfilters hebben hierbij het voordeel dat het organische stofgehalte tegen meerprijs tot elk gewenst niveau teruggebracht kan worden.

Het verwijderen van eenmaal gevormde haloformen is met de huidige kennis alleen tegen hoge kosten mogelijk. Het meest belovend zijn dan nog intensieve beluchters. Ook komen speciale koolsoorten en fluidbed actieve koolkolommen in aanmerking.

Als mogelijke zuiveringssystemen voor rivierwater komen dan in aanmerking:



\* hoofddesinfectie

\*\* ammoniumverwijdering

## 6.7 Aanbevelingen

Onderzoek naar het voorkōmen van haloformen door dosering van chlooraminen voor transport- en procesdesinfectie in plaats van chloor en door vĕrgaande verwijdering van organische stoffen met behulp van hyperfiltratie, ionenwisselaars of daartoe geschikte koolsoorten alvorens te chloren.

Onderzoek naar de mogelijkheid van toepassing van coagulatie bij lagere zuurgraad.

Onderzoek naar het verwijderen van haloformen met behulp van intensieve beluchting, fluidbed actieve koolkolommen of koolfilters, speciaal geschikt voor de adsorptie van haloformen.



## 7. ALTERNATIEVE DESINFECTIEMIDDELEN

De belangstelling voor desinfectieprocessen is de laatste jaren in de USA sterk toegenomen en wel om twee redenen:

- het in werking treden van de "Safe Drinking Water Act" in 1975 met strengere maatstaven dan voorheen ten aanzien van de hygiënische waterkwaliteit;
- de ontdekking van het voorkomen van haloformen in drinkwater als gevolg van de chloring van water.

Er viel in de USA een langzame doch duidelijke toename van door water veroorzaakte ziekteverschijnselen te constateren (fig.5), vooral veroorzaakt door virussen (lit. 1).

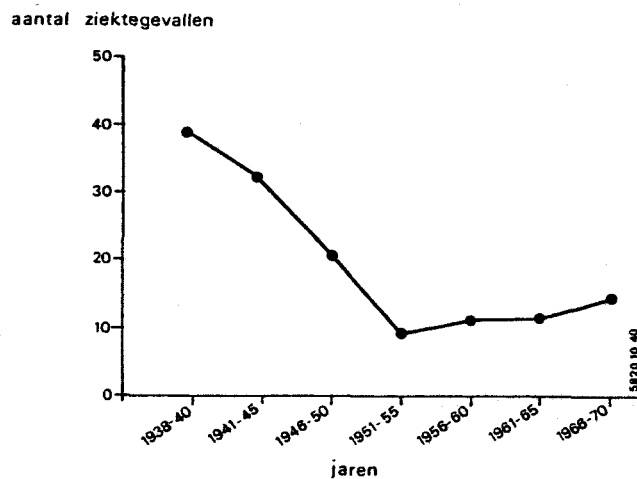


Fig. 5 - Gemiddeld aantal door drinkwater veroorzaakte ziektegevallen per jaar

Een betere controle van het desinfectieproces was dus vereist.

De weerstand van organismen tegen desinfectie is verschillend (lit. 2). Het meest bestendig zijn bacteriesporen, gevolgd door virussen en cysten van protozoën, terwijl bacteriën het gemakkelijkst te elimineren zijn.

Sporen worden gevormd als de condities voor bepaalde soorten bacteriën met name voor Bacillus- en Clostridiumsoorten niet gunstig zijn.

Sporen zijn bestendig tegen droogte, voedselgebrek, warmte en desinfectiemiddelen. Ze ontwikkelen zich weer als de omstandigheden gunstig zijn.

Sporevormende bacteriën behoren normaliter niet tot de ziektekiemen. Uitzonderingen zijn bijvoorbeeld Bacillus anthracis (anthrax), Clostridium botulinum (botulisme) en C. tetani (tetanus).

Cysten van protozoën zijn redelijk bestand tegen desinfectantia. Tegen onderchlorigzuur (HOCl) zijn ze 160 maal meer resistent dan E.coli en 9 maal meer dan enterovirussen. Ze bezitten een vrijwel ondoorlatende celwand.

Tot de ziekteverwekkende protozoën behoort de amoebe *Entamoeba histolytica*, die in de darm van mens en dier kan parasiteren en na opname via het voedsel diarree kan veroorzaken. Hetzelfde geldt voor de flagellaat *Giardia lamblia*.

Vele door water overgebrachte ziekten worden aan virussen geweten (zie tabel 8), bijvoorbeeld gastroenteritis, infectueuze hepatitis en polio.

Tabel 8 - Door water overgebrachte epidemieën en ziektegevallen in 1971 en 1972

<u>ethiologisch</u> <u>agens</u>	<u>epidemieën</u>	<u>aantal ziekte-</u> <u>gevallen</u>
gastroente- ritis	22	5615
infectueuse hepatitis	11	266
shigellosis	6	614
chemische vergiftiging	3	202
giardiasis	3	112
salmonellosis	1	3
typhoides	1	5
Totaal	47	6817

Chloor als desinfectiemiddel geeft, indien E.coli als indicatororganisme voor het voorkomen van micro-organismen gebruikt wordt, geen afdoende beveiliging tegen virussen. White (lit. 3) stelt dat het bacteriologisch onderzoek op E.coli vervangen dient te worden door een onderzoek op een resistenter organisme.

De meeste bacteriën kunnen geen sporen vormen en worden door desinfectantia gedood. E.coli is voor de pathogene bacteriën wel een goede indicator.

Desinfectie houdt geen complete sterilisatie in doch slechts het doden van ziekteverwekkende bacteriën.

#### 7.1 Desinfectieprocessen

Een classificatie van desinfectieprocessen werd door Dyachkov (lit. 4) gegeven:

- chemische methoden: chloor, chlooraminen, broom, jood, coagulatie;
- elektrochemische methoden, waarbij elektrische energie gebruikt wordt: ozonisatie, zilverionen, elektrolyse, elektroflootatie;
- fysische methoden: ultrafiltratie, warmtebehandeling, ultraviolet- en gammastraling, ultrasone trilling, magnetische velden;

- elektrische behandeling: elektroforese, elektrocoagulatie, elektrische ontlading, VHF-velden.

Als praktische methoden voor drinkwater noemt Dyachkov: chlooring, ozonisatie, elektrolyse van chloride en ultravioletbestraling.

Jood en broom kunnen voor de desinfectie van rivierwater toegepast worden, doch vanwege de fysiologische activiteit van deze middelen niet voor drinkwater.

Het coagulatieproces verwijdert organismen goed, doch niet afdoende. Hij stelt dat chloor het beste desinfectans is vanwege de hoge efficiëntie, de eenvoudige analytische controle, het geautomatiseerde proces, de lage kosten en de langdurige desinfecterende werking.

De virusverwijdering is pas goed bij een goede helderheid van het water en na verwijdering van organische stoffen. Hiertoe is een redoxpotentiaal van 550 à 600 mV vereist, waarin chloor en ozon voorzien.

Chloor werkt 50 à 100 maal beter dan chlooraminen tegen virussen, terwijl ozon weer effectiever is dan chloor.

Het mechanisme van de desinfectie is afhankelijk van het type desinfectans en het type organisme. De middelen penetreren eerst door de celwand en werken vervolgens in op de celproteïnen (enzymen).

De celwanden zijn negatief geladen, zodat negatief geladen middelen (bijvoorbeeld  $\text{OCl}^-$ ) slecht werken (Weber, lit. 5).

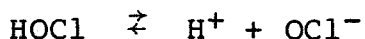
Ozon, chloor en chloordioxide kunnen ook een directe chemische degradatie van het celmateriaal teweegbrengen. Warmte, straling en trilling veroorzaken een fysische destructie van de organismen. Een groot aantal chemicaliën veroorzaakt vergiftiging door interactie met de enzymen of structuurwijziging in de cellen. Metaalionen (zilver, kwik) kunnen de celproteïnen neerslaan. Voor eenduidige systemen is de snelheid van desinfectie een functie van de concentratie van het organisme en het desinfectans. Vaak echter treedt er een vertraging op in het desinfectieproces vanwege de opbouw door diffusie van een lethale dosis in de cellen. Na verloop van tijd treedt dan een versneling in de afsterfte op. Ook kan het echter voorkomen, dat organismen na enige tijd een zekere weerstand opbouwen tegen desinfectantia, zodat er een vertraging in de afsterfte optreedt. De aanwezigheid van organische stoffen kan het desinfectieproces aanzienlijk vertragen of zelfs verhinderen. Organische stoffen kunnen op de celwanden geadsorbeerd worden en aldus de diffusie vertragen of ze kunnen reageren met de desinfectiemiddelen. Vooral bij chloor, ozon en permanganaat is dit laatste het geval.

## 7.2 Chloor

Chloor wordt algemeen beschouwd als het meest aantrekkelijke desinfectiemiddel voor drinkwater. Vele studies zijn gewijd aan de werking als desinfectans en de reacties met ammonium en organische stoffen.

Daar het in het kader van dit hoofdstuk vooral gaat om alternatieven van chloor, wordt slechts kort op enige karakteristieken ingegaan.

Bij een pH > 3 is er nagenoeg geen Cl<sub>2</sub> meer in oplossing, doch komen afhankelijk van de pH, HOCl en OCl<sup>-</sup> voor volgens:



Het is van belang de pH laag te houden daar OCl<sup>-</sup> een slecht desinfectans is. Chloor reageert met ammonium tot chlooraminen:

NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub> en NCl<sub>3</sub>, te zamen genoemd "gebonden chloor".

Pas als alle ammonium omgezet is ontstaat weer "vrij chloor" in oplossing: de som van Cl<sub>2</sub>, HOCl en OCl<sup>-</sup>. Er is dan sprake van een breekpuntchloring.

De desinfectie van chloor treedt op als aan de chloorbehoefte van water (reacties met ammonium en organische stof) voldaan is. Een aantal onderzochte virustypen zijn resistent tegen chloor dan E.coli (fig. 6).

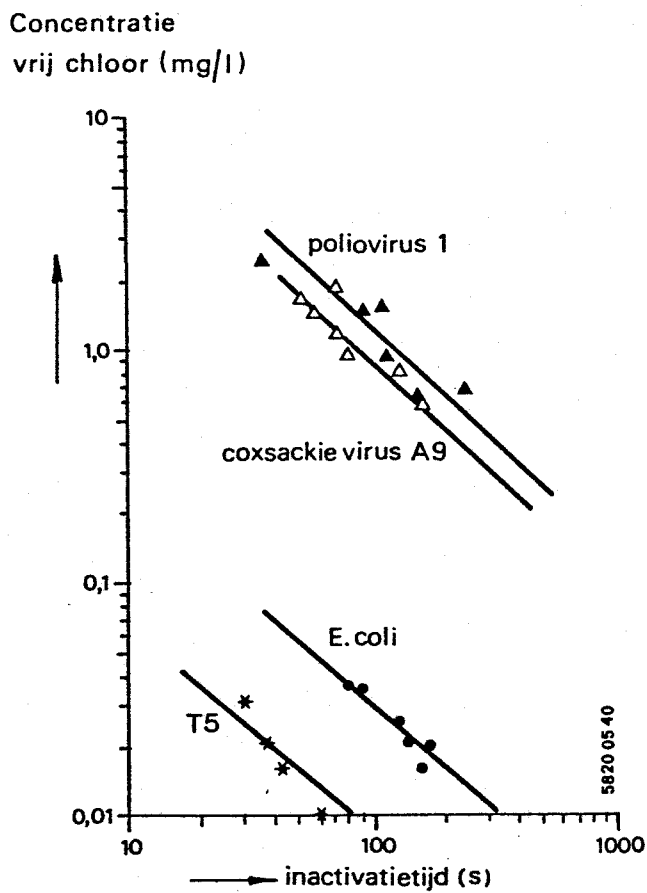


Fig. 6 - De relatie tussen de concentratie aan vrij chloor en de tijd voor 99 % inactivatie van enkele bacteriën en virussen. T = 5 °C, pH = 6



Nadelen van chloor zijn: de vorming van haloformen en andere gechlloreerde organische stoffen, de verhoging van het chloridegehalte in water, de vereiste reactietijd: 10-30 minuten, de eigen smaak en de vorming van smaakstoffen. Natriumhypochloriet (NaOCl) reageert op gelijke wijze als chloor. Voor de vorming van gechlloreerde organische stoffen wordt naar de literatuur verwezen (lit. 6 t/m 13).

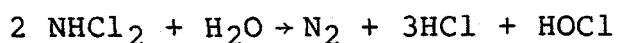
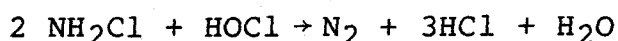
### 7.3 Chlooraminen

Zoals in paragraaf 7.2 is vermeld, reageert chloor met ammoniak tot chlooraminen. De optredende reacties zijn een functie van de gewichtsverhouding chloor-ammoniak. Bij pH = 7 treden de volgende reacties op.

gew.verh.	reactie
chloor/ammoniak	
< 5	$\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
5 tot 10	$\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
> 15	$\text{HOCl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

De optredende reacties zijn ook een functie van de pH; bij een pH van 4,5 wordt voor nagenoeg 100 %  $\text{NHCl}_2$  gevormd, bij een pH van 8,5 komt bijna alleen  $\text{NH}_2\text{Cl}$  voor. De gevormde chlooraminen zijn in water, dat nog res-tanten organische stof bevat veel stabiel-er dan chloor.

Wel treedt ontleding op als functie van de zuurgraad en de overmaat chloor, waarbij  $N_2O$ ,  $N_2$  en  $NO_3^-$  kunnen worden gevormd. Enige optredende reacties zijn:



Chlooraminen hebben in water een veel geringere desinfecterende werking dan chloor. Butterfield (lit. 14) vindt voor monochlooramine, dat bij gelijke contacttijd een 25 maal zo hoge dosis en bij gelijke dosis een 100 maal zo lange contacttijd nodig is voor dezelfde werking. Dichlooramine is twee keer zo actief als monochlooramine, maar deze verbinding brengt echter reuk- en smaakproblemen met zich mee. Clarke (lit. 15) heeft de desinfecterende werking van  $HOCl$ ,  $OCl^-$  en  $NH_2Cl$  vergeleken. De resultaten zijn weergegeven in figuur 7.

#### 7.4 Broom

Broom is als desinfectiemiddel minder effectief dan chloor (zie tabel 9).

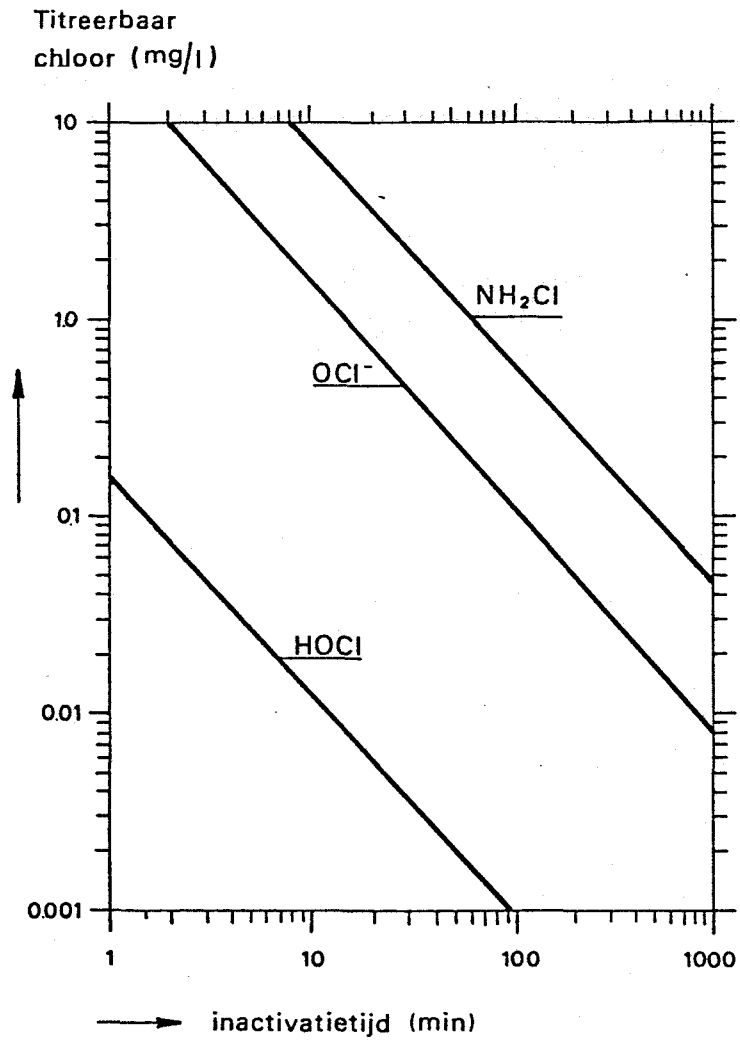


Fig. 7 - De relatie tussen de  
concentratie aan titreerbaar chloor  
( $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$  en  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) en de  
tijd voor 99 % inactivatie van  
*E.coli* bij 2-6 °C.

Tabel 9 - De werking van broom en chloor als desinfectiemiddel voor twee indicatororganismen (lit. 16)

Vereiste dosis, mg/l		
	broom	chloor
E.coli	1	0,6
S.feacalis	2	0,6

Het reageert in water analoog aan chloor tot HOBr en met ammonium tot  $\text{NH}_2\text{Br}$  en  $\text{NHBr}_2$ .  $\text{NBr}_3$  ontstaat niet. De broomaminen zijn niet stabiel, doch zijn in evenwicht met produkten zonder desinfecterende werking:  $\text{NH}_3\text{Br}^+$ ,  $\text{NH}_3$  en  $\text{Br}^+$ .

Monobroomamine is een vrijwel even sterk desinfectans als broom, zodat het niet noodzakelijk is tot breekpuntbromering over te gaan om een goede desinfecterende werking te hebben. Broom reageert irreversibel met vele organische stoffen tot produkten met onbekende fysiologische eigenschappen (lit. 5). Het werken met broom roept veelal problemen op. Het is een vloeistof, welke in vaten van lood, nikkel of monel bewaard wordt. Hierbij dient sterk tegen vochtindringing gewaakt te worden om corrosie te voorkomen. De oplosbaarheid in water bedraagt 3,5 %. Het gebruik is tot heden beperkt tot rivierwater.

Nadelen zijn: de moeilijke handelbaarheid van het vloeibare broom, de complete reactie met organische stoffen, zodat er geen residu in het leidingnet aanwezig is en de veroorzaakte smaak van water. Bovendien wordt het voor toepassing op grote schaal als niet economisch beschouwd.

#### 7.5 Jood

Jood heeft van de halogenen het hoogste atoomgewicht, het is het minst oplosbaar, het minst gehydrolyseerd in water, heeft de laagste oxidatiepotentiaal en reageert het minst met aanwezige organische stoffen.

Dientengevolge heeft het een lange levensduur als desinfectans. Ten opzichte van chloor is het ook effectiever tegen cysten van *E. hystolityca* (lit. 17). Het wordt voor zwembaden en voor waterzuivering in het leger veel toegepast met een maximale concentratie van 5 mg/l (USPHS, 1962).

Bij pH = 5 tot 8 is jood in water in evenwicht met het eveneens effectieve HOJ. Er ontstaat geen OJ<sup>-</sup> of J<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Jood behoudt in tegenstelling tot chloor ook bij hogere pH een goede desinfecterende werking. Het reageert niet met ammonium en fenolen zoals chloor en broom, zodat een geringere jooddosis nodig is voor een gelijke desinfecterende werking.

Tabel 10 - Percentage  $J_2$  en HOJ als  
functie van de pH

pH	% $J_2$	% HOJ
5	99	1
6	90	10
7	52	48
8	12	88

Door Black (lit. 17) is tevens een onderzoek gewijd aan de fysiologische werking van jood. Gedurende twee jaar zijn een aantal gevangenen onderzocht na regelmatig gebruik van gejodeerd water in concentraties van 1 tot 5 mg/l.

Gedurende de testperiode traden geen afwijkingen op aan de schildklier, noch werd enige allergie aangetoond en ook bloedonderzoek liet geen negatieve effecten zien.

Bij dosering van 1 mg/l ontstond geen kleur, reuk of smaak. Bij dosering van 2 mg/l ontstond wel smaak, doch niet onaangenaam van karakter. In zwemwater wordt jood wel toegepast. Hierbij wordt een KJ-voorraad aangelegd en wordt jood gevormd door middel van chloordosering. Het na desinfectie ontstane jodide kan door hernieuwde chloordosering wederom gebruikt worden. De dosis hierbij is 5 mg/l jood.

De desinfecterende werking van jood is minder afhankelijk van de pH, temperatuur en contacttijd dan de werking van chloor en wordt als even effectief beschouwd. Het biedt evenwel geen bescherming tegen algengroei, mede omdat de stikstof-nutriënten niet verwijderd worden, en het kan bij hogere dosering ongewenste kleurvorming geven. Tabel 11 geeft een indruk van de desinfecterende werking van jood (lit. 16).

Tabel 11 - Verhouding effectiviteit J<sub>2</sub>, HOJ en HOCl als desinfectiemiddelen

	J /HOJ	HOCl/HOJ	HOCl/J
B.meticus	3-6	-	-
E.histolytica, cysten	2-3	5	2
virussen	0,02	5	200
E.coli	0,25-0,33	-	-

Door Hoehn (lit. 1) is de desinfecterende werking van verschillende vormen van chloor, broom en jood voor verschillende organismen vergeleken. Hij komt tot de conclusie, dat nu eens het ene middel dan weer het andere een betere werking heeft.

Jood kan toegepast worden als chloor niet mogelijk of niet praktisch is. Vanwege de schaarste van het element jood is toepassing op grote schaal echter niet mogelijk.

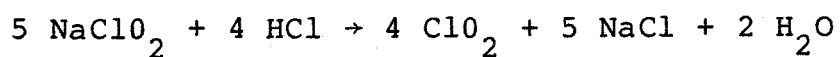
Volgens White (lit. 16) bedragen de kosten f 6,60 per kg ten opzichte van chloor f 0,90 per kg. Er kan echter met een veel lagere dosering worden volstaan.

#### 7.6 Chloordioxide

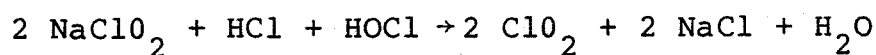
Chloordioxide is een geel gekleurd gas met een kookpunt van 10 °C bij 100 kPA.

Het gas is explosief wanneer de concentratie in de lucht hoger is dan 10 volume %. Dit brengt met zich mee dat vervoer nauwelijks mogelijk is en dat het chloordioxide ter plaatse gemaakt moet worden.

In waterige oplossing is het evenwel ongevaarlijk en redelijk stabiel. De bereiding in water kan op verschillende wijzen uit natriumchloriet plaatsvinden. Het meest populair zijn de bereidingen via zoutzuur of chloor.



of



Het tweede proces is bij de drinkwaterbereiding het meest populair (lit. 16). In een reactietoren reageren natriumchloriet- en chlooroplossingen in een verhouding van 1:1 bij een pH van 2 tot 4. Dit betekent dat een



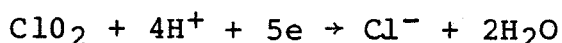
overmaat chloor wordt toegevoegd ter voorkoming van een ongewenst chlorietresidu.

Hierdoor worden toch weer haloformen gevormd.

Toussaint (lit. 19) vermeldt een aantal toepassingen van chloordioxide in West-Europa.

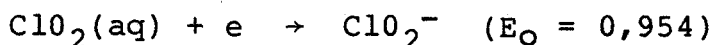
In de USA en Canada wordt het ter bestrijding van fenolen en algenstofwisselingsprodukten bij 120 waterleidingbedrijven toegepast in concentraties van 0,5 tot 0,7 mg/l (lit. 20).

Indien het volledige oxiderende vermogen benut wordt reageert  $\text{ClO}_2$  volgens

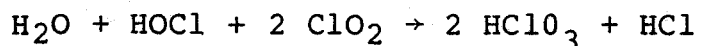


In water wordt het oxiderend vermogen veelal niet geheel gebruikt.

Bij de eerste oxidatiestap wordt chloriet gevormd volgens



Indien vrij chloor in het water aanwezig is, wordt chloraat gevormd volgens



Chloordioxide reageert niet met ammonium, doch wel met sommige organische stoffen, zij het langzaam.

Als zodanig vindt het veelvuldig toepassing voor de verwijdering van (chloor)-fenolen, algen en smaak.

Chloorfenolen worden in chloorchinonen omgezet. De haloformreactie treedt niet op. Het is bovendien redelijk stabiel in het distributienet. Ook bij hogere pH is het in tegenstelling tot chloor reactief. Concentraties kleiner dan 1 mg/l geven geen reuk en smaak aan het water.

De desinfecterende werking tegen E.coli wordt in figuur 8 getoond.

Bij pH = 6,5 is chloor effectiever, bij pH = 8,5 is chloordioxide veel effectiever. Ook poliovirus wordt goed verwijderd door chloordioxide (lit. 20), terwijl het een betere sporicide is dan chloor (lit. 22).

Het blijkt dus een goed desinfectans te zijn. Volgens Atkinson (lit. 21) heeft evenwel het gevormde chloriet oxidatie van haemoglobine tot gevolg en zijn er mogelijk schadelijke effecten op babies.

Volgens Love geeft een dosering van 1,3 tot 4 mg/l  $\text{ClO}_2$  na drie dagen bij 25°:

50 %  $\text{ClO}_2$ , 25 %  $\text{ClO}_2^-$ , 9 %  $\text{ClO}_3^-$  en 14 %  $\text{Cl}^-$ .

Dosering  
desinfectans (mg/l)

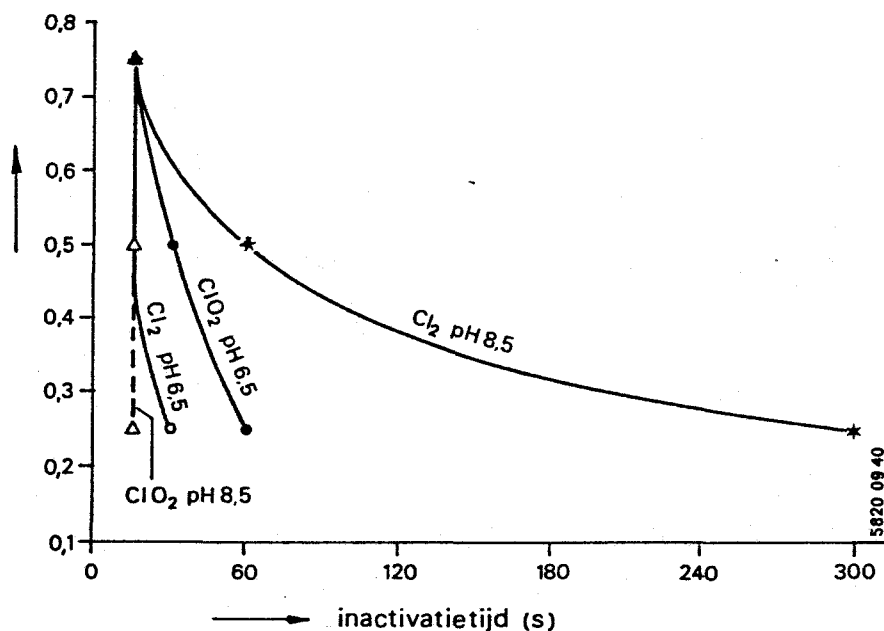


Fig. 8 - De relatie tussen de dosering van chloor en chloordioxide en de tijd voor 99 % inactivatie van E.coli bij verschillende pH-waarden

In Duitsland wordt daarom een maximum dosering van 0,3 mg/l ClO<sub>2</sub> aangehouden terwijl men in de USA stelt dat een residu van 0,4 mg/l nodig is voor een goede desinfecterende werking. Volgens Enger (1960) veroorzaakte 0,7 mg/l ClO<sub>2</sub> misselijkheid en enige maag- en darmstoornissen na het drinken van 1 l water.

In Noorwegen is dit desinfectiemiddel vanwege de toxiciteit van chloriet niet toegestaan.

Volgens Schippers (lit. 23) bedragen de jaarlijkse kosten bij een dosering van 0,4 mg/l en een waterproduktie van  $10 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/jaar f 28.000,- of wel 0,28 ct/m<sup>3</sup>.

Volgens Dowling (lit. 24) bedragen de kosten bij een dosering van 0,25 mg/l ClO<sub>2</sub> en 1 mg/l chloor 0,09 ct/m<sup>3</sup>. Een vergelijkbaar effectieve dosis van chloor 4 mg/l Cl<sub>2</sub> (+ 0,5 mg/l SO<sub>2</sub>) kost 0,11 ct/m<sup>3</sup>.

Voordelen van toepassing van chloordioxide zijn de bestendigheid in het leidingnet, de bestrijding van reuk- en smaakbezwaren.

Nadelen zijn de chlorietvorming en de vorming van chinonderivaten indien fenolen aanwezig zijn.

#### 7.7 Ozon (lit. 25 en 26)

Ozon is een lichtblauw gas, dat echter in waterige oplossing tamelijk snel in zuurstof omgezet wordt, vooral bij hogere temperatuur en hogere pH. Het dient daarom ter plaatse te worden bereid.

Ozon wordt uit luchtzuurstof bereid in een generator met behulp van elektrische ontla- dingen.

Het is een der sterkste oxidatie- en desinfectiemiddelen ( $E_0 = 2,07 \text{ V}$ ), echter met een betrekkelijk geringe oplosbaarheid in water. De opgeloste hoeveelheid is afhankelijk van de ozonconcentratie in het aangevoerde gas, de temperatuur en de druk van het systeem en ligt in de orde van 10 mg/l. Alvorens desinfectie optreedt dient eerst voldaan te worden aan de ozonbehoefte van het betreffende water.

Ozon reageert snel met organische stoffen welke dubbele bindingen bezitten, waardoor verwijdering van reuk en smaak, kleur en allerlei microverontreinigingen optreedt. Er ontstaan geen reuk- en smaakstoffen en haloformen. Het merendeel der eindprodukten na ozonisatie is bij de verwachte concentraties onschuldig van karakter, bijvoorbeeld oxaalzuur, glyoxal en glyoxalzuur (fig. 9).

In enkele gevallen zijn echter ook peroxiden aangetoond, welke in staat zijn natuurlijk rubber aan te tasten. De fysiologische werking van deze produkten is onbekend.

Indien aan de ozonbehoefte voldaan is, is de desinfecterende werking uitermate snel (zie fig. 10 en tabel 12). Ook virussen kunnen snel verwijderd worden (fig. 11).

De desinfectie vindt plaats nadat aan de ozonbehoefte voldaan is, door een lage concentratie ozon gedurende enige tijd te handhaven.

In Frankrijk staat men op het standpunt dat 0,4 mg/l ozon gedurende 10 minuten gehandhaafd dient te worden voor met name een goede virusverwijdering.

Nadelen van ozon zijn het snelle verval, zodat het leidingnet niet beveiligd wordt, en nagroeiverschijnselen in het leidingnet door de vorming van deels geoxideerde organische stoffen, welke voor bacteriën tot voedsel dienen.

Dit laatste probleem treedt minder op indien ozonisatie gevolgd wordt door andere zuiveringstrappen en nagroei kan vermeden worden door een ander stabiel desinfectiemiddel aan het eind van de zuivering te doseren.

Percentage  
van de TOC

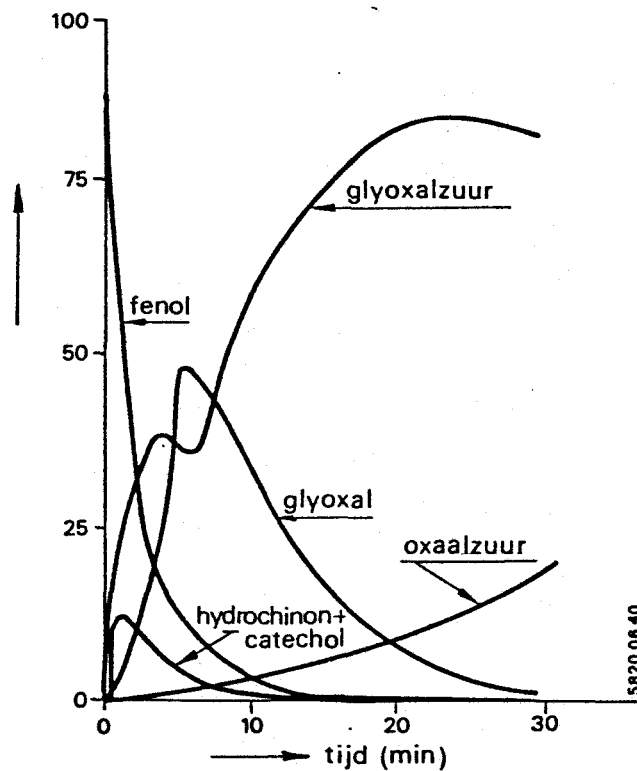


Fig. 9 - Het verloop van de concentratie van de afbraakprodukten gevormd bij de ozonisatie van fenol

Resterende fractie  
bacterien

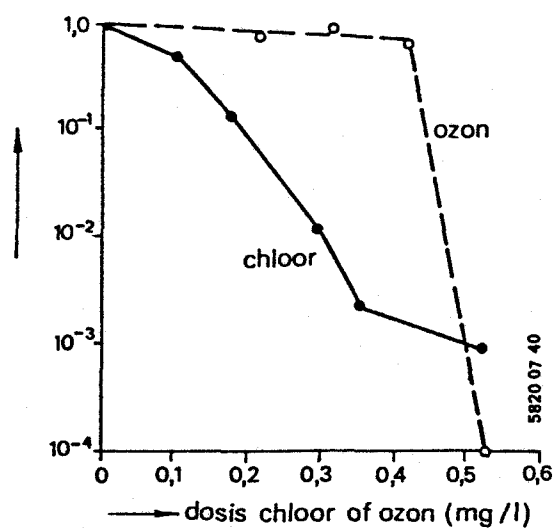


Fig. 10 - Bactericide werking van chloor en ozon

Tabel 12 - Desinfectie door chloor en ozon

Kiemgetal	desinfectiemiddel	dosis mg/l	letale werking min
60.000 col/ml	chloor	0,1	250
	ozon	0,1	0,08
350 B.subt/ml	chloor	1,4	150
	ozon	0,05	0,5
PM-virus, stammen van MV- en Le-virus, suspensie 1:1000	chloor	0,25-1,0	180
	ozon	0,05-0,46	2



Resterend percentage  
virussen

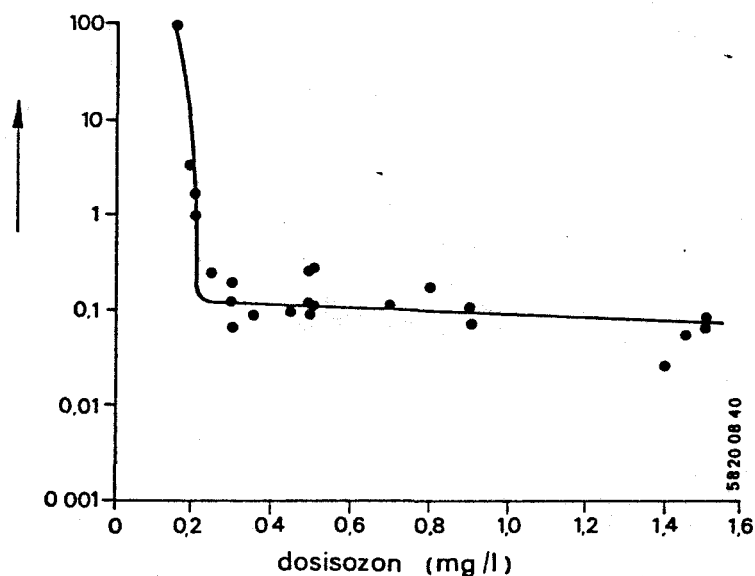


Fig. 11 - Afname van Poliovirus I na 400 s contacttijd bij verschillende ozonconcentraties

Voor een installatie van  $100 \times 10^3$  m<sup>3</sup>/jaar en een dosering van 3 mg/l ozon bedragen de kosten 2,5 ct/m<sup>3</sup>.

### 7.8 Ultravioletstraling

Vooraf voor kleinere zuiveringsinstallaties is ultravioletstraling ter desinfectie een aantrekkelijk proces (bijvoorbeeld op schepen). De grootste efficiëntie treedt op met behulp van lagedrukkwiklampen bij een golflengte van 253,7 nm.

De USPHS geeft als norm voor de minimale dosis UV-straling 160 Ws/m<sup>2</sup> bij een golflengte van 253,7 nm (lit. 27).

De UV-straling breekt de keten van de nucleinezuren in de cellen af. Jepson (lit. 27) heeft voor een groot aantal organismen de lethale dosis voor UV-straling vermeld.

Het water dient voor de desinfectie met UV-licht goed gereinigd te worden wat betreft troebelings- en het organische stofgehalte. Voordelen van dit systeem zijn dat er voor zover bekend geen smaakstoffen gevormd worden, dat er behalve een periodieke uitwendige reiniging van de lampen weinig onderhoud nodig is en dat overdosering weinig problemen oplevert.

Nadelen zijn de vereiste helderheid van het water, het gebrek aan bescherming van het leidingnet en de kosten.

Voor kleine installaties bedragen de kosten 4,5 ct/m<sup>3</sup>, waarvan 76 % energiekosten. Er is echter reeds een systeem werkzaam voor een capaciteit van meer dan 10 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/jaar tegen kosten van 1 ct/m<sup>3</sup> (Hoehn 1976). In Nederland wordt desinfectie met behulp van UV-straling in Tilburg reeds toegepast.

## 7.9 Overige desinfectiemiddelen

- Waterstofperoxide is iets minder instabiel dan ozon, vertoont echter ook een geringere oxiderende werking en is een zeer matig desinfectans in het gebruikelijke pH-gebied van water. Desinfectie treedt op bij concentraties van 1,5 tot 5 % bij een contacttijd van 3 tot 4 uur. De matige desinfectie is gelegen in het feit dat vele organismen een enzym produceren om waterstofperoxide te ontleden (lit. 5). Combinaties met ozon worden interessant genoemd (Pers.Med. WRC).
- Kaliumpermanganaat wordt wel met succes gebruikt voor de bestrijding van reuk- en smaakbezwaren. Het heeft redelijke desinfectie-eigenschappen, doch minder dan chloor en ozon. Het kan eventueel de plaats innemen van proceschloring. Er moet rekening gehouden worden met neerslagvorming van mangaanoxiden, zodat filtratie na permanganaatdosering nodig is.  
Het is ook veel duurder, waar tegenover staat dat met een geringere dosering volstaan kan worden. Reuk en smaakstoffen worden niet gevormd (lit. 5).
- Ionen van zware metalen (bijvoorbeeld zilverionen), zuren, basen en oppervlakte actieve stoffen werken ook desinfecterend, doch moeten gezien worden als bronnen van ongewenste verontreinigingen.

- Wang (lit. 28) heeft enkele quaternaire ammoniumverbindingen onderzocht als desinfectiemiddelen, bijvoorbeeld cetyldimethylbenzylammoniumchloride (CDBAC). Hergebruik zou mogelijk zijn. Er wordt echter niet aangegeven hoe deze stof te herwinnen is.

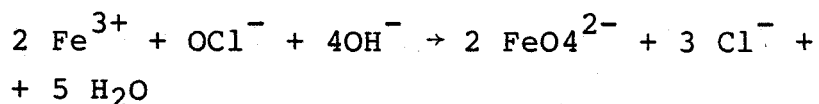
Modelexperimenten met E.coli laten de mogelijkheid als desinfectans zien bij een dosering van 1 mg/l en 10 minuten contacttijd.

Bij deze concentratie is CDBAC volgens de US Food and Drugadministration ook niet toxisch.

Onbekende factoren vormen het lange termijn-effect en de kosten.

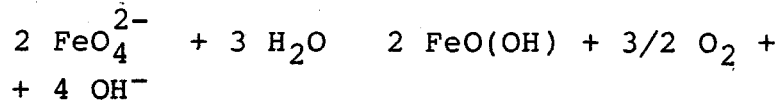
- Gilbert (lit. 29) onderzocht de desinfecterende werking van kaliumferraat. Het blijkt een sterk desinfectans te zijn over een groot pH-traject.

De bereiding geschiedt volgens:



Verdunde oplossingen zijn redelijk stabiel gedurende enkele dagen.

Het ontleedt in afwezigheid van vrij chloor boven pH = 8 in water langzaam volgens:



Bij dosering van 6 mg/l, een contacttijd van 8,5 min. en pH-waarden van 7,5 - 8,5 werden E.coli voor 94 % verwijderd. Bij lagere pH is het nog efficiënter.

Ferraat is een beter desinfectiemiddel tegen E.coli bij pH = 7,5 dan  $\text{OCl}^-$  en dan  $\text{NH}_2\text{Cl}$  of chloordioxide bij pH = 7; het wordt echter door  $\text{HOCl}$  overtroffen.

Ferraat reageert met organische stoffen en ammoniumverbindingen bij hogere pH. Kosten worden niet genoemd.

- Tenslotte dient vermeld te worden dat ook diverse adsorptie- en filtratieprocessen een zeer aanzienlijke, doch onvolledige verwijdering van bacteriën en virussen geven, met name coagulatie en hyperfiltratie.

#### 7.10 Discussie en samenvatting

Uit het voorgaande blijkt dat afgezien van de vorming van haloformen chloor het meest attractieve desinfectiemiddel blijft. Als alternatief voor proceschloring kan gedacht worden aan chloordioxide of chlooraminen. Als afgezien wordt van proces-desinfectie

komen na het coagulatieproces als alternatieve hoofddesinfectiemiddelen ozon en UV-straling in aanmerking.

Nadesinfectie met een permanent desinfectiemiddel dient dan nog plaats te vinden. Hiervoor komen chlooraminen en chloordioxide in aanmerking. Chloordioxide kan pas serieus in aanmerking komen als aangetoond is dat het ontstane chloriet geen schadelijke werking heeft. Indien breekpuntchloring gehandhaafd blijft dienen processen voor de verwijdering van haloformen ingevoerd te worden (zie hoofdstuk 6).

Ook Hoehn (lit. 1) geeft een vergelijking van diverse desinfectiemiddelen zoals chloor, jood, broom, chloordioxide, ozon en UV-straling. Hij vergelijkt de middelen op grond van hun desinfecterende werking, kosten, bereiding en nevenaspecten.

Zijn belangrijkste conclusies zijn:

- chloorconcentraties, waarbij alle darmbacteriën gedood worden, kunnen onvoldoende zijn om alle virussen te doden;
- in drinkwater dient vrij chloor voor te komen;
- ozon en in de toekomst mogelijk UV-straling zijn de meest veelbelovende vervangende middelen voor chloor.

Welke keuze ook gedaan wordt, voorop dient te staan dat het desinfectieproces zeer efficiënt dient te zijn, waarbij vooral op

virussen gelet dient te worden.

In dit opzicht is ook de huidige praktijk van chloortoepassing met E.coli als indicator discutabel.

Indien vanwege de vorming van haloformen van chloor afgezien zou moeten worden, zullen vermoedelijk op diverse plaatsen in het zuiveringsproces verschillende desinfectantia toegepast moeten worden. Uit het voorafgaande blijkt, dat voor procesdesinfectie chlooraminen of chloordioxide, voor de eigenlijke desinfectie na het coagulatieproces ozon of UV-bestraling en voor de nadesinfectie chlooraminen of chloordioxide kan worden toegepast.

#### 7.11 Aanbevelingen

Onderzoek naar de werking van chlooraminen en chloordioxide voor transport- en procesdesinfectie.

Onderzoek naar de werking van UV-bestraling als hoofddesinfectiemiddel.

Onderzoek naar de werking van de combinatie van ozon met waterstofperoxide als hoofddesinfectiemiddel.

Onderzoek naar de werking van chlooraminen en chloordioxide voor de nadesinfectie.

Onderzoek naar de vorming van door ozon, UV-straling, chloordioxide en chlooraminen gevormde produkten.

Onderzoek naar de giftigheid van chloriet.



## 8. EVALUATIE

### 8.1 Reacties

De ontdekking dat bij de desinfectie van drinkwater met behulp van vrij chloor de kankerverwekkende stof chloroform wordt geproduceerd, heeft in vakkringen grote onrust veroorzaakt. Met name in de Verenigde Staten van Amerika was juist de aanwezigheid van een waarneembare hoeveelheid chloor in het water dat uit de kraan kwam de garantie voor de betrouwbaarheid van het water.

Toch heeft die ontdekking niet geleid tot overhaaste acties, want het chloren van drinkwater is niet op staande voet afgeschaft. Daarvoor zijn twee hoofdredenen, namelijk:

- a. het ontbreken van zekerheid over de betrouwbaarheid van vervangingsmiddelen voor chloor en
- b. de jarenlange ervaringen met chloor als desinfectiemiddel, zonder dat van een nadelige werking in de praktijk iets was gebleken.

De ontdekking van de aanwezigheid van chloroform in drinkwater heeft geleid tot intensief onderzoek, zowel op toxicologisch als op technologisch gebied. Dit onderzoek is momenteel op veel plaatsen ter wereld in volle gang.

Uitwisseling van gegevens en inzichten vindt zowel op nationaal als op internationaal niveau plaats.

## 8.2 Ernst

Dat het chloren van drinkwater (nog) niet is afgeschaft, betekent niet dat de ernst van het chloroformprobleem niet voldoende wordt onderkend.

Integendeel, men is zowel van toxicologische als van technologische zijde van mening dat al het mogelijke moet worden gedaan om kankerwekkende stoffen uit het drinkwater te weren. De vraag doet zich dan echter onmiddellijk voor hoe ver men moet gaan. Het is duidelijk dat een concentratie "nul" ideaal zou zijn, doch het is evenzeer duidelijk dat dit ideaal bij gebruik van chloor zowel in technologisch opzicht onhaalbaar, als in economisch opzicht onbetaalbaar is.

Zolang een eventuele norm voor het chloroform- of haloformgehalte niet in een getal kan worden uitgedrukt moet al het mogelijke worden gedaan om chloroform uit het drinkwater te weren. Dit betekent dat de waterleidingbedrijven zelf nagaan hoe de situatie momenteel is en hoe deze op korte en op langere termijn zou kunnen worden verbeterd. Voor nog te ontwerpen zuiveringswerken zijn de mogelijkheden uiteraard veel groter.

Een uniform schema kan niet worden gegeven. De volgende paragrafen bevatten echter een aantal elementen waarmee rekening kan worden gehouden.

### 8.3 De (hoofd)desinfectie

Onder desinfectie wordt verstaan de vernietiging van ziekteverwekkende micro-organismen.

Ziektekiemen zijn niet alleen de ziekteverwekkende bacteriën, maar ook de virussen. Virussen zijn resistenter tegen de meeste desinfectiemiddelen dan bacteriën. Ze zijn echter nog zeer moeilijk te bepalen.

Mogelijk kunnen bacteriesporen worden gebruikt als indicator voor virussen, omdat bacteriesporen op hun beurt resistenter schijnen te zijn dan virussen.

Voorwaarden voor een optimale desinfectie zijn:

- a. het te behandelen water moet vrij zijn van zwevende en colloïdale bestanddelen; het moet dus een zeer lage troebelheidsgraad bezitten en
- b. het restgehalte van het desinfectiemiddel moet na afloop van de vereiste contacttijd nog boven een daarmee samenhangend minimum liggen.

Dit betekent dus dat de desinfectie het beste tot zijn recht komt wanneer het water de meeste of misschien zelfs alle andere zuiveringstrappen heeft doorlopen. De plaats van de chloring achter in het zuiveringssysteem heeft bovendien als voordeel dat de vorming van nevenprodukten daar waarschijnlijk veel geringer is, omdat de voorlopers daarvan ook al voor een groot gedeelte zijn verwijderd. Een ander voordeel is dat de gebruikelijke dosis een beter effect kan sorteren of dat de dosis zelf bij gelijkblijvend effect lager kan zijn, omdat tegelijk met de voorlopers veel andere stoffen verwijderd zijn, die anders een deel van het desinfectiemiddel zouden verbruiken. Een nadeel van desinfecteren aan het eind van de zuivering is dat de alsnog gevormde nevenprodukten niet meer worden verwijderd.

Eventuele vervanging van chloor voor de hoofdesinfectie van drinkwater zal alleen mogen geschieden door een ten minste even effectieve desinfectietechniek. Van deze techniek zal voorts eerst nog moeten worden aangetoond dat deze minder ongunstige nevenwerkingen bezit dan chloor. Voor onderzoek schijnen in de eerste plaats in aanmerking te komen de werking van ozon en ultravioletstraling, voorafgegaan door een coagulatie of waar mogelijk door infiltratie, ultrafiltratie of hyperfiltratie.

Een nadeel van ozon is dat onder bepaalde omstandigheden eveneens ongewenste nevenprodukten, zoals haloformen, epoxiden en peroxiden worden geproduceerd. Met ultravioletbestraling heeft de drinkwatersector nog zeer weinig ervaring. Het water moet niet alleen helder zijn, maar ook vrijwel kleurloos. Vorming van nevenprodukten treedt volgens de literatuur niet op.

Zolang er geen desinfectietechniek betrouwbaarder is gebleken dan chloren, moet chloor voor dit doel gehandhaafd blijven. Derhalve zullen echter de manieren waarop chloor wordt gebruikt zeer kritisch moeten worden bezien, zowel in de bestaande systemen als bij de voorbereiding van nieuwe.

#### 8.4 Veiligheidschloring

Het lijkt interessant de in de vorige paragraaf beschreven hoofddesinfectietrap, geplaatst aan het eind van de zuivering, met vrij chloor uit te voeren en het restchloorgehalte na de vereiste contacttijd te benutten voor de veiligheidschloring.

Wanneer deze oplossing niet mogelijk is moet een afzonderlijke veiligheidsdesinfectietrap worden toegepast. Alleen chlooramine, dat minder sterk oxideert dan chloor, doch gedurende langere tijd werkzaam is, komt hiervoor in aanmerking. Er kunnen echter soms smaakbezwaren optreden.

Chloordioxide mag chloor pas vervangen wanneer daarmee samenhangende concentraties van chloriet, chloraat, chinonen en dergelijke onschadelijk blijken te zijn.

#### 8.5 Transportchloring

De kwaliteit van het te transporteren ruwe water of halfprodukt is veelal van dien aard dat bij chloren ongewenste nevenprodukten ontstaan.

Nagegaan moet worden of het veel mildere chlooramine niet evengoed bruikbaar is. Er zijn zelfs aanwijzingen dat het water na een goede voorbehandeling zonder toevoeging van een desinfectiemiddel getransporteerd kan worden. Het verdient dan wel aanbeveling dat de leiding zo geconstrueerd is dat deze goed mechanisch kan worden gereinigd.

#### 8.6 Breekpuntchloring

Ook bij breekpuntchloring vooraan in het zuiveringsproces is de kans op het ontstaan van ongewenste nevenprodukten groot. Het vooral 's winters hoge ammoniumgehalte wordt met behulp van een zes- à tienvoudige chloor dosis weggenomen.

Met behulp van droogfiltratie kan het ammonium door middel van bacteriën worden geoxideerd via nitriet tot nitraat, wanneer de

temperatuur niet te dicht bij het vriespunt ligt.

De egalisatie van de temperatuur bij bodem-infiltratie is voor ammoniumoxidatie een extra voordeel. Ook bij snelfiltratie, filtratie over actieve kool en tijdens de langzame zandfiltratie kan ammonium worden geoxideerd.

Bij de behandeling van industrieel afvalwater wordt het ammonium wel eens na een forse pH-verhoging als ammoniakgas uitgeblazen. Dit lijkt vooralsnog niet interessant, zelfs niet nadat het water voor centrale ontharding op een pH van circa 10 is gebracht.

Het belang van de ammoniumoxidatie door breekpuntchloring is overigens al enige jaren in discussie. In verschillende gevallen wordt de voorkeur gegeven aan een minder vèrgaande chloring, namelijk de proceschloring.

#### 8.7 Proceschloring

De proceschloring dient om één of meer of alle zuiveringstrappen vrij van biologische activiteit te laten verlopen. Hierdoor is minder chloor nodig dan voor breekpuntchloring. In de huidige praktijk zal de proceschloring niet altijd zonder ongunstige gevolgen voor de eindkwaliteit kunnen worden weggelaten. Wel lijkt het in verschillende

gevallen mogelijk chloor te vervangen door bijvoorbeeld chlooramine.

Daarnaast is het van belang na te gaan of bestaande processen ook zonder voorafgaande chloring kunnen functioneren en hoe de procesvoering daaraan zou kunnen worden aangepast. Er zijn in ons land meerdere voorbeelden bekend waar oppervlaktewater zonder desinfectie wordt gecoaguleerd en gefiltreerd. Bij elk gebruik van een desinfectiemiddel dient te worden bedacht dat niet alleen de relatief weinige schadelijke kiemen, maar ook de gehele nuttige bacterieflora wordt gedood. Dit betekent het einde van het natuurlijke zelfreinigende vermogen van het behandelde water.

#### 8.8 IJzer(II)-oxidatie

De coagulatie van oppervlaktewater wordt in de meeste gevallen uitgevoerd met ijzer(III)-zouten. Deze kunnen op eenvoudige wijze worden bereid uit ferrosulfaat, een vrij zuiver en niet duur ijzer(II)-zout. Het ijzer(II)-zout moet worden geoxideerd tot ijzer(III)-zout. Dat gebeurt meestal door middel van chloor, maar het kan ook - zij het met meer moeite - door luchtzuurstof. Dit proces wordt momenteel in Kralingen toegepast.

Er zijn echter ook ijzer(III)-zouten en -oplossingen verkrijgbaar. De ijzer(III)-



oplossingen kunnen echter in sommige gevallen verontreinigd zijn.

De ijzeroxidatie met chloor kan zowel in de hoofdstroom als in een deelstroom worden uitgevoerd. Bij oxidatie in de hoofdstroom is een chloordosis van tussen de 3 en 10 mg per liter water nodig. Bij oxidatie in een deelstroom wordt een geconcentreerde ferrosulfaatoplossing met een hoge chloorconcentratie behandeld.

In beide gevallen kunnen haloformen worden geproduceerd. In het laatste geval is het gehalte aan humusstoffen de beperkende factor.

Mogelijkheden ter bespreking van de haloformproductie zijn hier:

- a. voor de deelstroom water nemen dat vrij is van humusstoffen;
- b. ijzer(II)-zouten met lucht oxideren;
- c. zuivere ijzer(III)-zouten of aluminiumzouten toepassen.

In de paragrafen 8.4 t/m 8.8 is gediscussieerd over beperking van het chloorgebruik en over alternatieven. In het volgende deel komen andere aanknopingspunten ter beperking van het haloformgehalte ter sprake.

#### 8.9 Verwijdering van haloformen

Ook al zouden bij de drinkwaterbereiding geen haloformen meer worden geproduceerd,

dan nog kan het nodig zijn het reeds in het ruwe water aanwezige haloformgehalte te verlagen.

De literatuurgegevens over de verwijderingsmogelijkheden voor haloformen zijn weinig talrijk en bepaald niet hoopgevend. In ons land zal het onderzoek moeten worden uitgebreid tot adsorptieproeven met alle beschikbare soorten actieve kool en vooral tot uitblaasproeven met diverse ontgassingstechnieken, zoals torenbeluchting, droogfiltratie in tegenstroom en de Inka intensieve beluchting. Het heeft echter weinig zin eerst veel moeite te doen om de aanwezige haloformen uit het water te verwijderen indien deze in een later stadium bijvoorbeeld bij de veiligheidschloring opnieuw worden geproduceerd.

Mede omdat de verwachtingen ten aanzien van de resultaten niet hooggespannen zijn, zal ook op andere sectoren in de samenleving een beroep moeten worden gedaan om de produktie van haloformen en dergelijke te beperken, zoals bij de desinfectie van effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, welke incidenteel wordt toegepast.

#### 8.10 Voorkóming

Zolang er chloor in de bedrijfstak wordt gebruikt is het van groot belang te trachten

ook via de verwijdering van humusstoffen, het ontstaan van haloformen te voorkómen. Dit komt neer op een verlaging van het gehalte aan organische stoffen in het algemeen (TOC). Volgens de huidige gegevens biedt de aanpak van het probleem vanaf deze kant de beste mogelijkheden.

Het meest interessant zijn de technieken, die een meervoudig effect hebben, zoals coagulatie zonder voorafgaande chloring. Oeverfiltratie en bodeminfiltratie schijnen eveneens gunstig te zijn.

Voorts komen toepassing van actieve kool, van anionenwisselaars en van hyperfiltratie voor nader onderzoek in aanmerking.

#### 8.11 Overige mogelijkheden

De omstandigheden waaronder chloroform door de inwerking van chloor op de humusstoffen kan worden gevormd spelen eveneens een rol. De belangrijkste zijn de temperatuur, de pH en de contacttijd.

##### a. Lagere temperatuur

Bij lage temperaturen worden minder haloformen geproduceerd. De kosten voor een kunstmatige temperatuurverlaging zijn echter onverantwoord hoog en staan niet in een redelijke verhouding tot het bereikbare effect.

#### b. Lagere pH

Chloren bij een lage pH is gunstiger voor beperking van de haloformproduktie dan chloren bij een hoge pH. Bovendien is het desinfecterend vermogen van chloor bij lage pH's veel groter dan bij hoge pH's. Hier liggen nog mogelijkheden, want lage pH's zijn bijvoorbeeld ook nodig voor coagulatie met aluminiumzouten en bij toepassing van hyperfiltratie. Een kunstmatige pH-verlaging met zuur moet in een later stadium van de zuivering echter weer worden geneutraliseerd met een basische stof, om de agressiviteit van het water weg te nemen. Hierdoor wordt het zoutgehalte relatief sterk verhoogd. Zolang de pH hoog is, zoals bij centrale ontharding, zou het water geen vrij chloor moeten bevatten.

Ook zachte, niet agressieve watersoorten hebben pH's die soms ver boven de 8 liggen.

#### c. Kortere contacttijd

Bij de desinfectie van drinkwater mag uit veiligheidsoverwegingen niet worden beknibbeld op de noodzakelijke contacttijd.

## 9. CONCLUSIES

### 9.1 Toxicologisch

1. Bij het chloren van drinkwater kunnen - ten gevolge van nevenreacties tussen "vrij chloor" en humusstoffen in zowel grondwater als oppervlaktewater - voor de gezondheid schadelijke stoffen worden gevormd.

Eén van deze stoffen is chloroform. In ons land zijn in enkele gevallen gehalten tot circa 0,1 mg chloroform per l drinkwater aangetoond.

2. Bekend is dat chloroform bij een bepaalde muizenstam bij een dosering van 90 mg per kg lichaamsgewicht kankerverwekkend is. Hiervan uitgaande en rekening houdend met een veiligheidsfactor van 5000, betekent dit dat met de belasting van de mens, en daarbij speciaal rekening gehouden met babies, met 0,1 mg chloroform per l drinkwater de grens van het toelaatbare is bereikt.

3. In geval van carcinogene stoffen kan men voor een totale bevolking niet spreken van een no effect level. Ofschoon bij lagere expositieniveaux het risico op kanker afneemt, zal op een totale bevolking altijd een zeker en bepaalbaar risico op kanker

blijven bestaan wanneer men aan een kankerverwekkende stof blootgesteld wordt.

Derhalve moet de streefwaarde voor het chloroformgehalte in drinkwater uit principiële overwegingen op "nul" gesteld worden.

4. Rekening houdend met de gebruikte veiligheidsfactoren is er momenteel geen directe aanleiding de desinfectie van drinkwater met vrij chloor onmiddellijk stop te zetten, temeer niet daar te verwachten is dat door korte termijnmaatregelen de chloroformconcentratie aanzienlijk verlaagd kan worden.

## 9.2 Desinfectie

1. Voor de hoofdesinfectie bij de bereiding van drinkwater mag chloor alleen worden vervangen door een desinfectietechniek of combinatie van technieken die ten minste even effectief is als vrij chloor en waar van is aangetoond dat die uit een oogpunt van volksgezondheid veilig is.

Gedacht wordt vooralsnog aan ozon en aan ultravioletbestraling.

2. Gunstig voor vermindering van het aantal ziektekiemen zijn:

- het zelfreinigend vermogen van het water zolang dit niet door de desinfectie is vernietigd;

- verblijf in open bekkens;
  - oeverfiltratie;
  - bodeminfiltratie;
  - coagulatie;
  - biologische actieve filters en hyperfiltratie.
3. Desinfectie met chloor dient zoveel mogelijk aan het eind van het zuiveringssysteem plaats te vinden, waar het water vrij is van zwevende bestanddelen, arm aan chloorverbruikende stoffen en waar de pH gunstig is.
  4. Voor de veiligheidsdesinfectie komt naast chloor eventueel chlooramine in aanmerking; van chloordioxide is nog niet zeker of de daarmee samenhangende concentraties aan chloriet en chloraat onschadelijk zijn.
  5. Transportchloring, breekpuntchloring en proceschloring komen in aanmerking om door andere processen te worden vervangen of geheel te worden weggelaten.

### 9.3 Oxidatie

Chloor kan bij de drinkwaterbereiding veel gemakkelijker als oxidatiemiddel dan als desinfectiemiddel door andere technieken worden vervangen.

1. De oxidatie van ammonium door chloor moet zoveel mogelijk door de biologische acti-

viteit in een snelfilter, koolfilter en langzaamzandfilter worden uitgevoerd.

2. De oxidatie van ijzer(II)-zouten door chloor moet zoveel mogelijk worden vervangen door luchtoxidatie, of worden vermeden door toepassing van voldoende zuivere ijzer(III)- of aluminiumzouten.

#### 9.4 Verwijdering haloformen

Pogingen tot verwijdering van reeds in het ruwe water aanwezige en van tijdens de zuivering geproduceerde haloformen zijn tot nu toe niet erg hoopgevend gebleken. Uitblazen met diverse beluchtingstechnieken en adsorptie aan actieve kool bieden nog de meeste kansen.

#### 9.5 Verwijdering humusstoffen

Het is van groot belang de humusstoffen te verwijderen voordat deze met chloor in aanraking komen. Gunstige resultaten worden verwacht van coagulatie en actieve koolfiltratie, eventueel voorafgegaan door oeverfiltratie of bodeminfiltratie. Voorts komen voor nader onderzoek in aanmerking anionenuitwisseling en hyperfiltratie. Het effect van ozon lijkt beperkt te zijn.



## 9.6 Algemeen streven

Het streven van de waterleidingbedrijven dient erop gericht te zijn zoveel mogelijk gebruik te maken van de voordelen van natuurlijke processen en verwijderingstechnieken en niet meer dan strikt noodzakelijk de hulp in te roepen van chemische oxidatiemiddelen.

## 9.7 Onderzoek

1. Zowel op toxicologisch als op technologisch gebied, maar ook op chemisch-analytisch gebied is uitbreiding van het onderzoek noodzakelijk.
2. Het toxicologische onderzoek beslaat twee deelterreinen: het onderzoek naar de toxiciteit van de afzonderlijke in drinkwater voorkomende verbindingen enerzijds en het onderzoek naar de toxiciteit van het drinkwater als zodanig in de diverse stadia van winning, zuivering, opslag en distributie anderzijds.  
Het accent van het onderzoek in de bedrijfstak zal daarbij vooral op het laatste deelterrein liggen. Voor dit onderzoek moeten testmethoden worden ontwikkeld, zoals de test met forelleneieren, de Amestest en andere gevoelige biologische screeningstesten.

3. Het technologisch onderzoek in de bedrijfstak dient niet alleen te worden verricht door de instituten op laboratoriumschaal en in proefinstallaties, maar ook bij en door de waterleidingbedrijven zelf om de onontbeerlijke praktijkervaring op te doen.
4. De chemisch-analytische controle op organische stoffen moet door meer waterleidinglaboratoria dan nu het geval is worden uitgevoerd. Hierbij zijn onder meer gevoelige instrumenten en veeleisende concentreringstechnieken nodig.

10. AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK

10.1 Toxicologisch onderzoek

	urgentie	
	korte termijn	lange termijn
Literatuuronderzoek en zo nodig wetenschappelijk onderzoek naar de carcinogene eigenschappen van haloformen, die ontstaan bij de desinfectie van drinkwater met chloor ter bepaling van het risico van de aanwezigheid van deze verbindingen in drinkwater voor de mens.		xxx
2. De ontwikkeling van testmethoden ter bepaling van de eventuele toxiciteit van behandeld water en ter bepaling van de invloed van de zuiveringstechnieken op de toxicologische kwaliteit van het water.	xxx	
3. Onderzoek naar de toxiciteit van met chloor, ozon, chloordioxide, chlooraminen of UV-straling behandeld water.	xxx	
4. Onderzoek naar de toxiciteit van producten, die gevormd worden bij gebruik van ozon, chlooraminen, chloordioxide en UV-straling.		xxx

10.2 Chemisch-analytisch onderzoek

	urgentie	
	korte termijn	lange termijn
Het intensiveren van chemisch-analytische programma's voor de bepaling van haloformen.	xxx	
2. Onderzoek naar de identiteit van door ozon gevormde produkten.		xxx
3. Onderzoek naar de identiteit van door chloordioxide gevormde produkten.		xxx
4. Onderzoek naar de identiteit van door chlooraminen gevormde produkten.		xx
5. Onderzoek naar de identiteit van door UV-straling gevormde produkten.		xx

10.3 Technologisch onderzoek

1. Onderzoek of de transportdesinfectie kan worden vervangen door een transportzuivering, bijvoorbeeld door coagulatie en snel-filtratie, zonder gebruik van een desinfectiemiddel. Onderzoek naar de maatregelen die nodig zijn om een transportleiding voor niet gedesinfecteerd water in goede conditie te houden.	xxx	
--	-----	--

	urgentie	
	korte termijn	lange termijn
Onderzoek of de taak van chloor bij de transportdesinfectie kan worden overgenomen door chlooraminen of chloordioxide.		xxx
3. Onderzoek of de toepassing van chloor kan worden uitgesteld tot de laatste of één van de laatste zuiveringsstappen. Onderzoek hoe de coagulatie van niet gedesinfecteerd water het beste kan worden uitgevoerd.	xxx	
4. Onderzoek hoe de humusstoffen kunnen worden verwijderd, vóórdat deze met chloor in aanraking komen, bijvoorbeeld door coagulatie, ozonisatie, anionenwisseling, actieve kool en membraanfiltratie.	xxx	xxx
5. Onderzoek of ozon als desinfectiemiddel ten minste gelijkwaardig is aan chloor.		xx
6. Onderzoek of ultraviolet-bestraling als desinfectiemiddel ten minste gelijkwaardig is aan chloor.		xx
7. Onderzoek of chloordioxide als desinfectiemiddel ten minste gelijkwaardig is aan chloor.		xx

	urgentie	
	korte termijn	lange termijn
Onderzoek of chlooraminen en chloordioxide de taak van chloor bij de veiligheidschloring kunnen overnemen.		xx
9.* Onderzoek hoe chloroform en dergelijke uit drinkwater kan worden verwijderd door uitblazen met lucht.		x
10.*Onderzoek hoe chloroform en dergelijke uit drinkwater kan worden verwijderd door adsorptie aan actieve kool.		x

xxx zeer urgent    xx urgent    x minder urgent

\* De in punten 9 en 10 gegeven aanbevelingen voor verder onderzoek zijn ook van toepassing bij de verwijdering van haloformaten uit grondwater. Gezien de daar geldende problematiek hebben deze onderzoekspunten in dat geval een hogere prioriteit.

Bijlage 1: Voorbeeld van ingevuld enquêteformulier

Enquête chloorverbruik in Nederland

1. Plaats waterleidingbedrijf: Vogelenzang
  
2. Contactpersoon voor nadere informatie: E.A.M. van Soest
  
3. Capaciteit bedrijf

gemiddelde ontwerpcapaciteit	230.000 m <sup>3</sup> /dag
huidige gemiddelde capaciteit	170.000 m <sup>3</sup> /dag
jaar van aanvang chloordose- ring	Leiduin I inst. 1957
jaar van uitbreiding chloor- dosering	Leiduin II inst. 1970

- 4a. Proceschema, inclusief alle punten waar chloor gebruikt wordt:  
b.v. spaarbekken, transport of breekpuntchloring, coagulatie, filtratie, nachloring.

Water van Lekkanaal, coagulatie (Fe-dos. 3 mg/l), bezinking, snelfiltratie (V= 3 m/h), transportchloring (3 mg/l), infiltratie (aanvulling van 20 % met duinwater), pH-correctie (5 mg NaOH), beluchting, actief poederkooldosering 3 mg/l, snelfiltratie V= 3 m/h, langzame zandfiltratie V= 0,2-0,3 m/h, veiligheidschloring (0,8 mg/l).

4b. Contacttijd chloor:  
20 minuten bij maximum capaciteit.

5. Doel chloortoepassing*:	nvb	vb	vgb**
verwijdering ijzer	:	x	
verwijdering kleur	:	x	
verwijdering reuk en smaak	:	x	
desinfectie micro-organismen	:		x
desinfectie hogere organismen, algen	:	x	
verwijdering organische stof	:	x	
verlaging troebelheid	:	x	
rest chloor in distributienet	:		x
incidentele desinfectie leiding- net micro-organismen	:	x	
incidentele desinfectie leiding- net hogere organismen	:	x	

6. Gemiddelde chloordosering			
transportchloring	:	mg/l	
		kg / j a a r	
breekpuntchloring	:	mg/l	
		kg / j a a r	
nachloring	:	0,8 mg/l	
		48000 kg/jaar CL -gas	
incidentele toepassing	:	kg/voorval	
frequentie	:	aantal/jaar	

\* Onder chloor ook te verstaan chloorbleekloog  
en ClO<sub>2</sub>.

\*\* nvb: niet van belang; vb: van belang;  
vgb: van groot belang.



7. Bestaat er een analyseprogramma voor de door chloor gevormde produkten?

ja

neen, er zijn incidentele onderzoeken.

8. Zijn er negatieve effecten van chloor geconstateerd?

b.v. corrosie door chloor, transport en opslag van chloor, gezondheidsaspecten

neen

Zo ja, korte toelichting

9. Wat is de ammoniakconcentratie van het ingenomen water in 1976? water na infiltratie

gemiddelde: 0,19 mg/l

maximum : 0,50 mg/l

minimum : <0,05 mg/l

10. Hoe vindt de verwijdering van ammoniak plaats?

Door snelfiltratie

11. Opmerkingen

## LITERATUURLIJST

### Hoofdstuk 3

1. New Orleans Area Water Supply Study (Draft Analytical Report) Lower Mississippi River Facility. EPA.Slidell.la. (1974).
2. Rook, J.J. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Water Treatment and Examination 23 (1974), 234-243.
3. Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C., The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water. Jour. A.W.W.A. 66 (1974), 703-706.
4. Eschenbrenner, A.B., Miller, E., Introduction of hepatomas in mice by repeated oral administration of chloroform, with observation on sex differences. J.Nat.Canc.Inst. 5 (1945), 251.
5. Rudali, G., A propos de l'activité oncogène de quelques hydrocarbures halogénés utilisés en thérapeutique. U.I.C.C. Monogr.Ser. 7 (1967) 138.
6. Schwetz, B.A., Leong, B.K.J., Gehring, P.J., Embryo- and Fetotoxicity of inhaled chloroform in rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. 28 (1974), 442-451.

7. Thompson, D.J., Warner, S.D., Robinson, V.B.,  
Teratology studies on orally Administered Chloroform in the Rat and Rabbit. *Toxicol.Appl.Pharmacol.* 29 (1974), 348-357.
8. Powers, M.B., Voelker, R.W., Evaluation of the Oncogenic Potential of Chloroform by long-term Oral Administration. *Toxicol.Appl.Pharmacol* 37 (1976), 179.
9. Renne, R.A., Ferrel, J.F., Volker, R.W., Powers, M.B., Pathology of longterm Oral Administration of Chloroform to Rodents. *Toxicol.Appl., Pharmacol* 37 (1976), 179.
10. Moeschlin, S., *Klinik und Therapie der Vergiftung*. 5e ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
11. Wirth, W., Hecht, G., Gloxhuber, C., *Toxicologie Fibel*, 2e ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971.
12. Patty, F.A. *Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II 2e ed. Interscience publishers. New York, 1963.
13. Desalva, S., Volpe, A., Leigh, G., Regan, T., Longterm safety studies of a chloroform containing Dentrifice and Mouth Rinse in Man. *Fd.Cosmet.Toxicol.* 13 (1975), 529-532.

14. Weil, C.S., Statistics vs Safety Factors and Scientific Judgement in the Evaluation of Safety for Man. Toxicol. Appl. Pharmacol. 21 (1972), 454-463.
15. Tardiff, R.G., Health Effects of Organics: Risk and Hazard assesment of ingested chloroform, 96th Ann.Conf. Am. Wat.Wks.Assoc. 1976, New Orleans, USA, 1-17.
16. Mantel. N., Bohidar, N.R., Brown, C.C., Cunicera, L., Tukey, J.W., An improved Mantel-Bryen procedure for "Safety" testing of carcinogens. Cancer Res. 35 (1975), 863-872.
17. Mantel, N. et al., Thresholds in linear dose-response models for carcinogenesis. J.Natl.Cancer Inst. 27 (1961), 203-215.
18. Environmental Protection Agency, Interim Primary Drinking Water Regulations "Control of organic Chemical Contaminants in Drinking water". Federal Register 43 (no. 28) (1978).
19. Environmental Protection Agency, Recommendations of the National Academy of Science. "Drinking Water and Health". Federal Register 42 (no. 132) (1977).

## Hoofdstuk 5

1. Zoeteman, B.C.J., Piet, G.J., Morra, C.F.H.,  
Sensory effects of drinking water  
contaminants, National Institute  
for Water Supply, Voorburg, The  
Netherlands, 2nd. International  
Symposium on Aquatic Pollutants,  
Noordwijkerhout, The Netherlands,  
September 26-28, 1977.
2. Health effects relating to direct and indirect  
re-use of waste water for human  
consumption. General aspects of  
health implications of direct and  
indirect re-use of waste water,  
p. 24-36; organic contaminants  
p. 43-54. Report of an internatio-  
nal Working Meeting, held at  
Amsterdam, The Netherlands, January  
13-16, 1975; March 1975, Voorburg,  
The Netherlands.
3. Slooff, W., Zoeteman, B.C.J., Toxicological  
aspects of some frequently detected  
organic compounds in drinking water  
RID-rapport 76-15, Rijksinstituut  
voor Drinkwatervoorziening,  
Voorburg, Nederland.

## Hoofdstuk 6

1. Rook, J.J. Haloforms in drinking water, JAWWA 68 (1976), 168
2. Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R., Robeck, G.G., Chlorination of organics in drinking water, JAWWA 68 (1976), p. 615.
3. Stieglitz, L., Roth, W., Kühn, W., Leger, W., Das Verhalten von Organohalogenverbindungen bei der Trinkwasseraufbereitung, Vom Wasser 47 (1976), p. 347
4. Love, O.T., Carswell, J.K., Miltner, R.J., Symons, J.M., Treatment for the prevention or removal of trihalomethanes in drinking water, EPA-rapport, B 307.
5. Clark, R.M., Gutmann, D.L., Crawford, J.L., Machisko, J.A., The cost of removing chloroform and other trihalomethanes from drinking water supplies, EPA-rapport, B 304.

## Hoofdstuk 7

1. Hoehn, R.C. Comparative disinfection methods. JAWWA 68 (1976), p. 302.
2. Chang, S.L.J., Modern concepts of disinfection, San.Eng.Div.Proc.ASCE 97 (1971), p. 689.
3. White, G.C., Disinfection: the last line of defense for potable water, JAWWA 67 (1975), p. 410.
4. Dyachkov, A.V., Recent Advances in water disinfection. IWSA 1976, Special Subject 5.
5. Weber, W.J. Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience New York, 1972, p. 413.
6. Burttschell, R.H., Rosen, A.A., Middleton, F.M., Ettinger, M.B., Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor, JAWWA 51 (1959), p. 205.
7. Barnhart, E.L., Cambell, G.R., Effect of chlorination on selected chemicals Water pollution control research series 12020 EXG 03/72.
8. Rook, J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural water, Water Treatment Exam. 23 (1974), p. 234.
9. Carlson, R.M. c.s., Facile incorporation of chlorine into aromatic systems during aqueous chlorination processes, Env.Sci and Techn. 9 (1975), p. 674.

10. Glaze, W.H., Henderson, J.E., Formation of organochlorine compounds from the chlorination of a municipal secondary effluent, JWPCF 47 (1975) p. 2511.
11. Jolly, R.L., Chlorine containing organic constituents in chlorinated effluents, JWPCF 47 (1975), p. 601.
12. Murphy, K.L., Zaloum, R., Fulford, D., Effect of chlorination practice on soluble organics, Water Res. 9 (1975), p. 389.
13. Smith, J.G., Fong Lee Siow, Netzer, A., Model studies in aqueous chlorination: the chlorination of phenol in dilute aqueous solutions, Water Res. 10 (1976) p. 985.
14. Butterfield, C.T., Comparing the relative bactericidal efficiencies of free and combined available chlorine, JAWWA 40, (1948), 1305.
15. Clarke, N.A., Berg, G., Kabler, P.W., Chang, S.L., Human enteric viruses in water: Source, survival and removability, Int.Conf.Water Poll.Res., Pergamon Press, London, Sept. 1962.
16. White, G.C. Handbook of chlorination. Van Nostrand Reinhold Cy, New York, 1972.



17. Black, A.P., Kinman, R.N., Thomas jr., W.C., Freund, G., Bird, E.D., Use of Iodine for disinfection, JAWWA 57 (1965), p. 1401.
18. Valenta, J., Chlor ind Chlordioxide als Oxidations- und Desinfektionsmittel im Aufbereitungsprozess, GWA 57 (1977) p. 70.
19. Toussaint, M., Le bioxyde de chlore et le traitement des eaux potable, La Tribune de Cebedeau (1972) p.1.
20. Thielemann, H., Untersuchungen und Betrachtungen zur Chlordioxidbehandlung von Trinkwasser, Wasser und Abwasser Forschung nr. 2 (1971) p.42.
21. Atkinson, J.W., Palin, A.T., Chemical oxidation in water treatment, IWSA 1972 Special subject no. 5.
22. Ridenour, G.M. Ingols, R.S., Armbruster, E.H., Sporocidal properties of chlorine dioxide, WSW 96 (1949) p. 276  
Bactericidal properties of chlorine dioxide, JAWWA 39 (1947) p. 561  
Bactericidal effect of chlorine dioxide, JAWWA 41 (1949) p. 537.
23. Schippers, J.C., Enkele aspecten van de toepassing van chloordioxide ter voorkoming van nagroei in het distributienet, H<sub>2</sub>O 6 (1973) p. 221.

24. Dowling, L.S., Chlorine dioxide in potable water treatment, Water treatm. and Exam. 23 (1974) p. 190.
25. Meijers, A.P., Kwaliteitsaspecten van ozonisatie, Med.nr. 37, KIWA, (1975).
26. Meijers, A.P., Ozonisatie, SW-162, KIWA (1976).
27. Jepson, J.O., Disinfection of water supplies by UV radiation, Water Treatm. and Exam., 22 (1973) p. 175.
28. Wang, L.K., Percy, G.G., Disinfection with quaternary ammonium compounds, Water Resources Bull. 11 (1975) p. 919.
29. Gilbert M., Waite, Th., Hare, C., An investigation of the application of ferrate ion for disinfection, Paper nr. 22-7 AWWA 95th Ann.Conf 1975 Univ. of Miami.